

На правах рукописи

КУРДАНОВА ЖАННА ИНАЛОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА
И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АДДИТИВНЫХ
ТЕХНОЛОГИЯХ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нальчик – 2017

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик)

Научный руководитель: **Хаширова Светлана Юрьевна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Котомин Сергей Владимирович**
доктор химических наук, профессор
ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН (г. Москва),
ведущий научный сотрудник

Щербина Анна Анатольевна
доктор химических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
(г. Москва), проректор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН),
г. Москва

Защита диссертации состоится «26» декабря 2017 г. в 13.00 часов. на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://www.diser.kbsu.ru>).

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Долбин Игорь Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из ключевых направлений развития химии и технологии высокомолекулярных соединений является исследование влияния параметров синтеза и структуры полимеров на их свойства, что неразрывно связано с не менее актуальной проблемой создания новых материалов, обладающих более высокими качественными показателями, чем уже известные. В последние годы особый интерес представляют полимерные материалы, применимые в аддитивных технологиях. Высокотехнологичное формование деталей сложной конфигурации с использованием 3D-технологий предъявляет к полимерным материалам высокие требования по потребительским характеристикам и технологичности. Полимеры, предназначенные для традиционных методов переработки, далеко не всегда могут использоваться в аддитивных технологиях, поэтому наиболее эффективным подходом для достижения характеристик 3D-изделий, сопоставимых с уровнем литьевых, является не адаптация имеющихся на рынке полимеров к аддитивным технологиям, а оптимизация методов их получения с учетом технологических особенностей 3D-печати. Ароматические полиэфирсульфоны, обладающие комплексом ценных эксплуатационных свойств, широко востребованы в высокотехнологичных отраслях (авиации, космосе, электронике, машиностроении и др.) и являются перспективными материалами для аддитивных технологий. Однако эффективность их применения в 3D-печати определяется наличием знаний о влиянии условий синтеза, строения мономеров, молекулярно-массового распределения, термических свойств на характеристики 3D-изделий, которые к настоящему моменту еще недостаточно сформированы и не освещены в литературных источниках. Поэтому исследования, направленные на совершенствование синтеза и свойств полифениленсульфонов и сополимеров на их основе, для применения в аддитивных технологиях, актуальны, научно значимы и имеют огромный практический потенциал.

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей синтеза, позволяющих совершенствовать методику получения и свойства полифениленсульфонов, направленном синтезе сополифениленсульфонов, обладающих повышенными эксплуатационными и технологическими характеристиками, для применения в аддитивных технологиях.

Основные задачи работы заключались в следующем:

1. Исследование синтеза полифениленсульфона высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения, определение влияния различных параметров поликонденсации на молекулярно-массовое распределение, реологические и термические свойства;
2. Поиск условий синтеза, предотвращающих структурирование и обеспечивающих получение полимеров с высокой воспроизводимостью молекулярно-массовых характеристик, повышенными физико-механическими и технологическими свойствами;
3. Синтез статистических сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона и исследование влияния состава

сополимеров на их физико-химические свойства и огнестойкость;

4. Изучение возможности применения синтезированных полифениленсульфонов и их сополимеров с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона в технологии 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.

Научная новизна

Исследованы закономерности поликонденсации при получении полифениленсульфонов реакцией нуклеофильного замещения, определяющие возможность их применения в технологиях 3D-печати.

Методом газовой хроматографии изучено влияние природы апротонного диполярного растворителя и блокирования концевых функциональных групп на процессы структурирования полифениленсульфонов при температурах 150-500 °С, что позволило доказать образование сшитых структур в условиях 3D-печати и возможность их предотвращения путем направленного синтеза.

Определены закономерности получения полифениленсульфонов со строго заданными значениями молекулярных масс, что обеспечивает возможность точного прогнозирования и получения полифениленсульфонов с комплексом необходимых свойств.

Синтезированы ранее не изученные сополимеры полифениленсульфонов с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона, обладающие повышенными физико-механическими свойствами и теплостойкостью, которые позволяют отнести их к новым суперконструкционным полимерам для 3D-печати.

Методом газовой хроматографии была установлена связь между механизмом термической деструкции кардового фрагмента сополимеров полифениленсульфонов и температурой пиролиза.

Практическая значимость

Выявленные закономерности процесса поликонденсации гомо- и сополифениленсульфонов, определяющие возможность их применения в новейших аддитивных технологиях, могут стать научной основой для создания новых суперконструкционных полимеров для 3D-печати с заданными физико-механическими, термическими и технологическими свойствами и повышения эффективности использования стратегически важных полимерных материалов и аддитивных технологий в авиастроении, ракетно-космической, судостроительной, оборонной технике, автомобилестроении, электронике и других отраслях.

Исследованные гомо- и сополифениленсульфоны имеют практическую ценность в качестве тепло- и термостойких конструкционных полимерных материалов с высокими механическими свойствами, перспективных для изготовления ответственных сложнопрофильных изделий методом 3D-печати.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в постановке задач научного исследования и основных методов их решения, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов. Соавторы работ, опубликованных по теме диссертации, участвовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XI, XII и XIII Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2015 г, 2016 г, 2017 г), Международном симпозиуме «Поликонденсация-2016» (Москва, Санкт-Петербург, 2016 г.), Международном конгрессе переработчиков пластмасс (Москва, 2017 г.).

Публикации результатов. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России; в наукометрической базе данных Web of Science зарегистрировано 2 публикации, в Scopus – 2 публикации.

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 243 наименования. Работа изложена на 126 страницах, содержит 32 рисунка, 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и выбранного направления исследования, обозначена общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 содержит литературный обзор, в котором анализируются имеющиеся данные, касающиеся синтеза ароматических полиэфирсульфонов и их сополимеров. Также рассмотрены основные вопросы, связанные с применением полимерных материалов в аддитивных технологиях. Анализ литературных источников подтвердил актуальность рассматриваемой темы и позволил сформулировать задачи диссертационной работы.

Глава 2 включает основные объекты исследования и их характеристики. Представлены методики синтеза. Приведены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения структуры, физико-химических свойств и огнестойкости разработанных материалов.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Оптимизация методики синтеза полифениленсульфона для получения материала, применимого в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити

Переработка методом 3D-печати предъявляет к полимерным материалам повышенные требования, в первую очередь, по чистоте, термическим и реологическим свойствам.

В целом технологические процессы получения суперконструкционных полимеров, в частности, полифениленсульфона, к настоящему времени разработаны, однако, исследования, посвященные ароматическим полиэфирсульфонам как материалам для 3D-печати, в литературе практически отсутствуют, имеется только несколько патентов, принадлежащих Stratasys Inc. При этом подбор материала производителями оборудования осуществляется обычно эмпирическим путем, так как научные основы, определяющие возможность при-

менения этих полимеров в новейших аддитивных технологиях, еще не сформированы.

В связи с вышеизложенным, а также стремительным ростом рынка аддитивных технологий в мире, наиважнейшей задачей является создание отечественных технологий получения суперконструкционных полимеров для 3D-печати, в основе которых лежит комплексное исследование процесса их синтеза для выявления особенностей, определяющих способность материала перерабатываться методом 3D-печати.

На первом этапе исследований представлялось важным синтезировать полифениленсульфон (ПФСу) по известным в литературе методикам и изучить возможность применения полученных полимерных материалов в 3D-печати. Синтез полифениленсульфона проводили высокотемпературной поликонденсацией по механизму нуклеофильного замещения при эквимольном соотношении компонентов в среде ДМСО с применением в качестве щелочного агента карбоната калия, азеотропообразователя – толуола. При проведении синтеза было замечено, что ПФСу недостаточно хорошо растворяется в ДМСО, и при охлаждении реакционного раствора происходит его высаживание, в связи, с чем необходима дополнительная стадия очистки полимера от образующихся в ходе синтеза солей путем перерастворения полученного полимера в хлороформе с последующим высаживанием в изопропиловый спирт.

В результате проведения серии синтезов были получены образцы ПФСу со значениями приведенной вязкости в диапазоне от 0,2 до 1,3 дл/г. Интересно отметить, что при одном и том же значении приведенной вязкости образцы имели различную вязкость расплава. Для апробации в 3D-печати методом сплошного нанесения расплавленной полимерной нити был выбран образец полифениленсульфона с приведенной вязкостью 0,48 дл/г и ПТР = 13 г/10 мин.

Важно отметить, что 3D-печать филаментов, из синтезированного ПФСу, сопровождалась частой остановкой печати, связанной с забиванием фильеры при температурах печати (415-420 °С), что приводило к получению дефектных образцов с низкими значениями механических свойств (таблица 1). Кроме того, напечатанные образцы получались темными и непрозрачными.

Таблица 1

Сравнение механических свойств литевых и напечатанных образцов ПФСу синтезированных в ДМСО

Состав	A_p по Изоду, кДж/м ² , б/н	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_p , МПа	ε , %
ПФСу литье	165	2750	1500	54	15
ПФСу печать	26	2300	1300	30	-

Примечание: б/н - ударная вязкость определена на образцах без надреза.

Из таблицы 1 видно, что образцы, напечатанные из синтезированного полифениленсульфона, имеют более низкие механические свойства по сравнению с образцами, полученными методами литья под давлением.

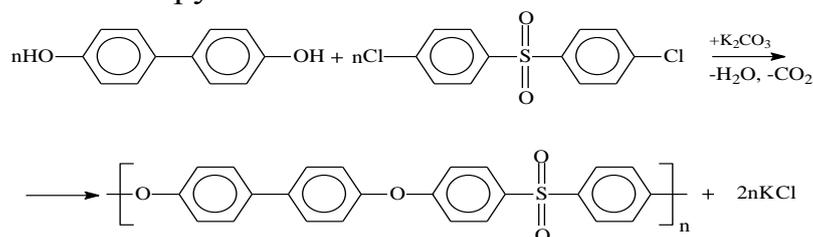
Полученные результаты показали, что для получения ПФСу, применимого в 3D-печати необходима оптимизация методики его синтеза. С целью выявления особенностей синтеза, влияющих на способность ПФСу перерабатываться

ся методом 3D-печати, изучено влияние различных параметров синтеза (природы, растворителя, блокиратора концевых реакционных групп, соотношения компонентов) на комплекс свойств полимерного материала.

3.1.1 Исследование влияния природы растворителя на свойства полифениленсульфона

Для изучения влияния природы растворителя на свойства ПФСу была проведена серия синтезов в таких растворителях, как N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП) и диметилсульфоксид (ДМСО).

Синтез ПФСу осуществляли высокотемпературной поликонденсацией 4,4'-дигидроксифенила (ДГДФ) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) при их эквимольном соотношении по механизму нуклеофильного замещения в одну стадию с одновременной загрузкой всех компонентов по схеме:

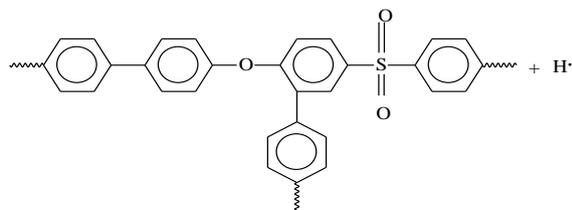


В качестве щелочного агента использован тонкоизмельченный карбонат калия.

Температурный режим синтеза ПФСу зависит от выбора апротонного диполярного растворителя. В случае применения ДМАА и N-МП температура синтеза соответствует температуре кипения растворителя 165 и 202 °С соответственно, при этом растворитель образует азеотропную смесь с водой и отпадает необходимость использования инертного неполярного растворителя (толуол, бензол и др.). Синтез при использовании ДМСО проводится при температуре 160 °С и азеотропообразователь используется всегда.

Для корректного сравнения свойств полимеров, синтезированных в ДМСО, N-МП и ДМАА, были выбраны образцы с близкими значениями приведенной вязкости 0,48, 0,45 и 0,47 дл/г соответственно.

Исследование ПТР полученных полимеров показало, что образцы, синтезированные в ДМСО и в N-МП, имеют высокую вязкость расплава 0,4 и 2,3 г/10 мин соответственно, а изделия получают потемневшими. При этом образцы, полученные в ДМАА, были прозрачными и имели ПТР 4,5 г/10 мин. Было сделано предположение, что указанные цветовые дефекты изделий из ПФСу, полученных в ДМСО и N-МП, связаны с процессами структурирования, происходящими при температурах переработки полимера. Известно, что при температурах (300-425 °С) концевые феноксильные группы полиэфирсульфонов присоединяются к фениленовым фрагментам макроцепи, что приводит к отщеплению атома водорода от фенильного кольца, способствуя их сшивке согласно схеме.



Для выяснения влияния природы растворителя на процессы структурирования ПФСу методом газовой хроматографии с использованием специально сконструированной ячейки проведены исследования процессов сшивания ПФСу, полученных в различных растворителях. О степени сшивки судили по количеству выделяемого водорода при нагревании полимера в интервале температур 250-450 °С (рисунок 1).

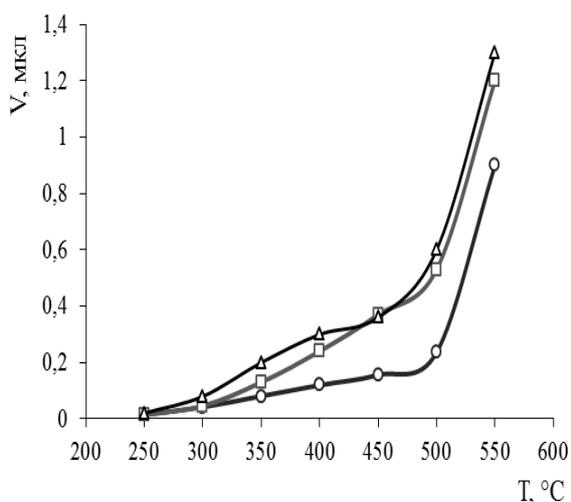


Рисунок 1– Кинетические кривые выделения водорода ПФСу, синтезированным без блокирования концевых групп в:
1 – ДМАА; 2 – ДМСО;
3 – N-МП

Как видно из результатов, представленных на рисунке 1, количество выделившегося водорода на начальных стадиях (250-300 °С) для всех полимеров соизмеримо. Однако при более высоких температурах для ПФСу, синтезированного в ДМАА, его выход в 1,5-2 раза меньше, чем в случае двух других растворителей. По данным термогравиметрического анализа, начало интенсивных потерь в массе ПФСу как в инертной среде, так и на воздухе лежит в интервале температур 480–500 °С. Поэтому при температурах, предшествующих началу интенсивных потерь массы источником образования водорода могут быть лишь процессы структурирования. Подтверждением последнего служит значительное увеличение количеств выделившегося водорода для всех образцов выше 450 °С.

Известно, что блокирование концевых гидроксильных групп полиэфирсульфонов позволяет предотвратить процессы структурирования, повысить термостабильность и улучшить перерабатываемость полимеров. Группой исследователей доказано, что лабильные концевые гидроксильные группы полиэфирсульфонов инициируют процессы термоокисления полимера, что требует их блокирования, например, избытком дигалогенсодержащего мономера. Это приобретает особенно большое значение, если учесть, что полнотой блокирования концевых ОН-групп, определяется стабильность ПФСу при термических воздействиях (в условиях экструзии, переработки в изделия, эксплуатации и т.п.).

3.1.2 Исследование влияния блокирования концевых реакционных групп на свойства полифениленсульфона

С учетом выше сказанного исследовано влияние блокирования концевых ОН-групп на свойства ПФСу. В качестве блокиратора был использован дигалогенсодержащий мономер – 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС).

Синтезы ПФСу проведены при мольном соотношении ДХДФС:ДГДФ 1,0156:1.

Исследование реологических свойств синтезированных полимеров с блокированными концевыми группами в ДМСО, N-МП и ДМАА показало повышение значения ПТР для всех образцов 4,0, 23,0 и 20,2 г/10 мин соответственно.

Как показали исследования, проведенные методом газовой хроматографии, выделение водорода при нагревании образцов полимеров, полученных с блокированием концевых групп, заметно уменьшилось, хотя для полифениленсульфона, синтезированного в N-МП и ДМСО количество выделяемого водорода по-прежнему заметно выше по сравнению с ДМАА (рисунок 2).

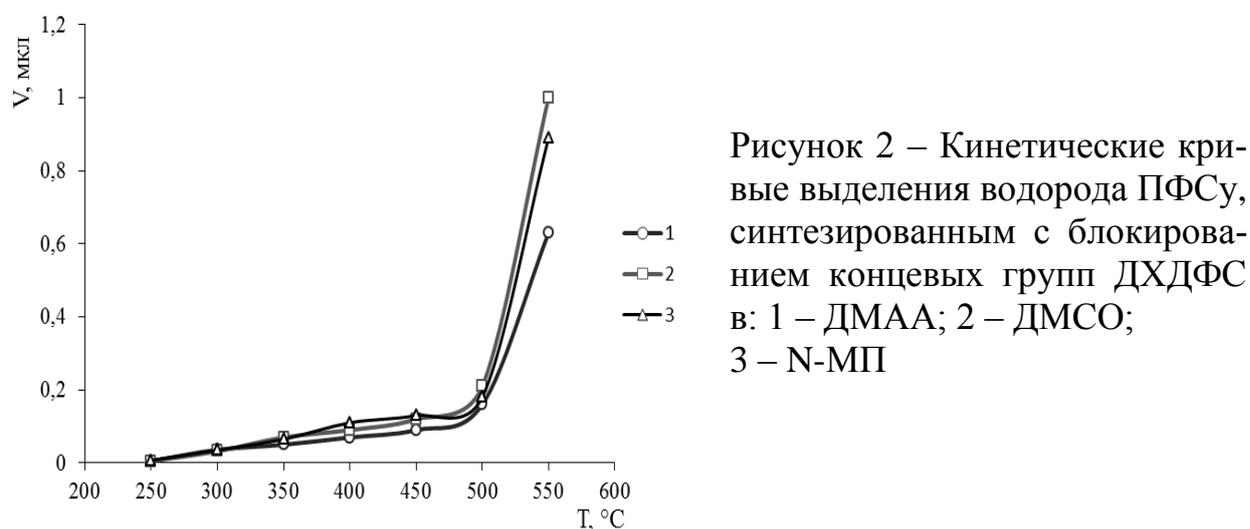


Рисунок 2 – Кинетические кривые выделения водорода ПФСу, синтезированным с блокированием концевых групп ДХДФС в: 1 – ДМАА; 2 – ДМСО; 3 – N-МП

Для объяснения механизма влияния природы растворителя на показатель текучести расплавов ПФСу и наблюдаемые процессы структурирования изучена полидисперсность полимеров, полученных в различных растворителях. Как известно, полидисперсность весьма чувствительна к возникновению ветвления и во многом определяет реологические свойства полимера.

Как видно из представленных кривых полидисперсности (рисунок 3а-в), образцов ПФСу, полученных в различных растворителях с блокированными концевыми группами, образец ПФСу, синтезированный в ДМСО имеет наибольшую полидисперсность, а, следовательно, более разветвленную структуру по сравнению с образцами, полученными в N-МП и ДМАА.

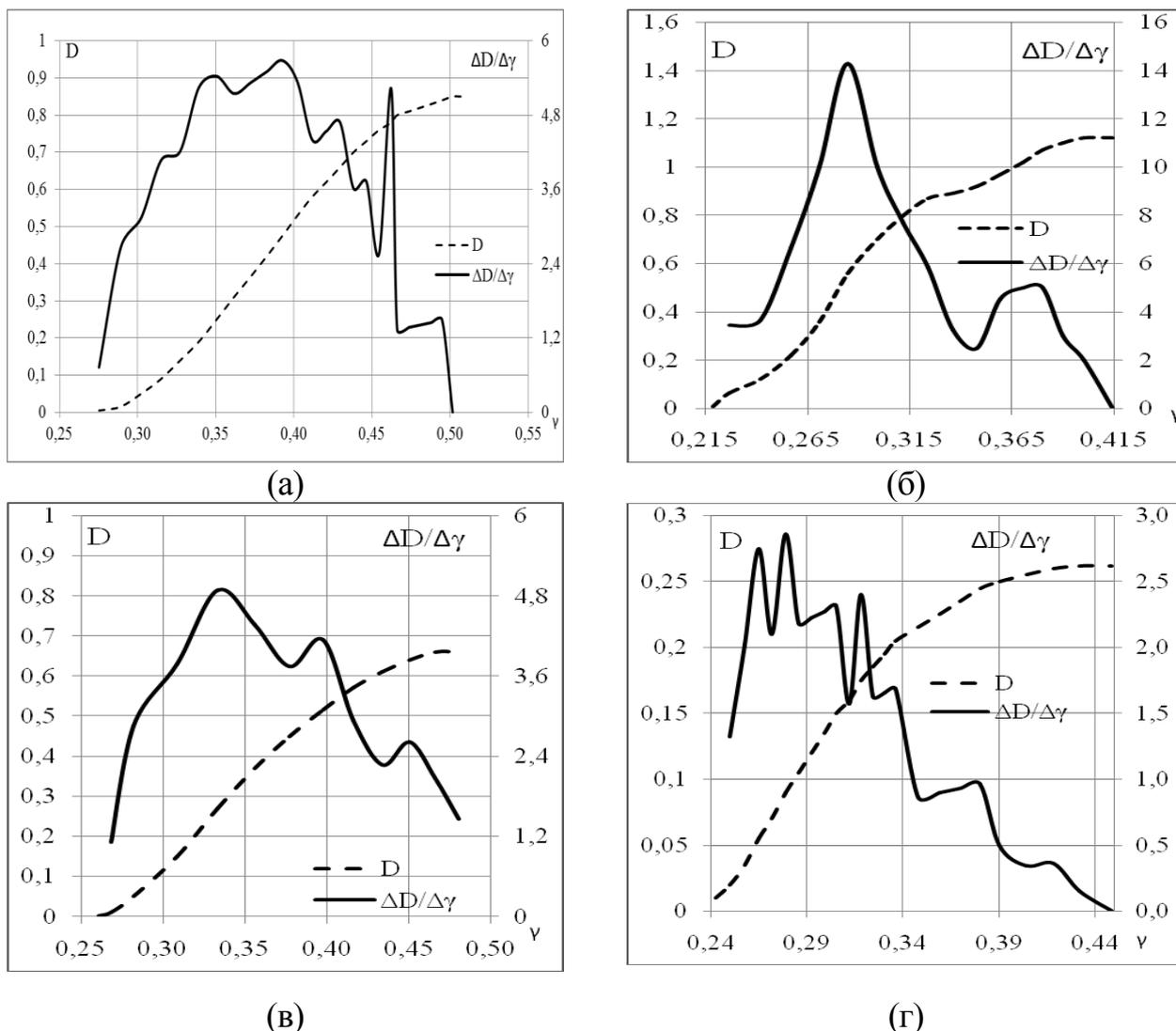


Рисунок 3 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСу с блокированием концевых групп в среде ДМСО (а), ДМАА (б), N-МП (в) и без блокирования концевых групп в среде ДМАА (г)

По-видимому, причина более широкого ММР ПФСу, синтезированного в ДМСО, заключается в специфическом проявлении влияния природы растворителя на конформационное состояние растущих цепей. Так, в растворителе с высокой сольватирующей способностью (ДМСО) энергия взаимодействия звеньев полимерной цепи с молекулами растворителя больше, чем звеньев между собой, вследствие чего размеры клубка увеличиваются, что приводит к более широкому молекулярно-массовому распределению (ММР). В растворителе с более низкой сольватирующей способностью (ДМАА и N-МП) взаимодействие между звеньями цепи больше, чем с молекулами растворителя, клубок будет сжиматься, его размеры будут меньше, и это приводит к относительному сужению ММР, что мы и наблюдаем на кривых ММР образцов, синтезированных в растворителях с различной сольватирующей способностью (рисунок 3 а-в). Следует отметить, что блокирование концевых групп оказывает влияние на ММР в полимерах, синтезированных во всех изученных растворителях. В качестве примера приведем ММР образца ПФСу, полученного в ДМАА без блокирования концевых гидроксильных групп.

Как видно на рисунке 3г, ММР неблокированного ПФСу имеет полимодальный характер, свидетельствующий о наличии большого количества фракции с разной ММ. Для ПФСу с галогенсодержащими концевыми группами характерно бимодальное ММР (рисунок 3б), имеющее один ярко выраженный пик соответствующий определенной ММ и второй пик, соответствующий низкомолекулярной фракции.

Методом ИК-спектроскопии доказано, что применение 4,4'-дихлордифенилсульфона в качестве блокиратора концевых групп обеспечивает достаточно высокую полноту блокирования концевых групп в ПФСу. Характеристические полосы связи Ph-Cl проявляются в области 757 см^{-1} (рисунок 5), при этом данный пик отсутствует у полимера с концевыми гидроксильными группами.

В ИК-спектрах синтезированных полимеров присутствуют все характерные для ПФСу полосы поглощения

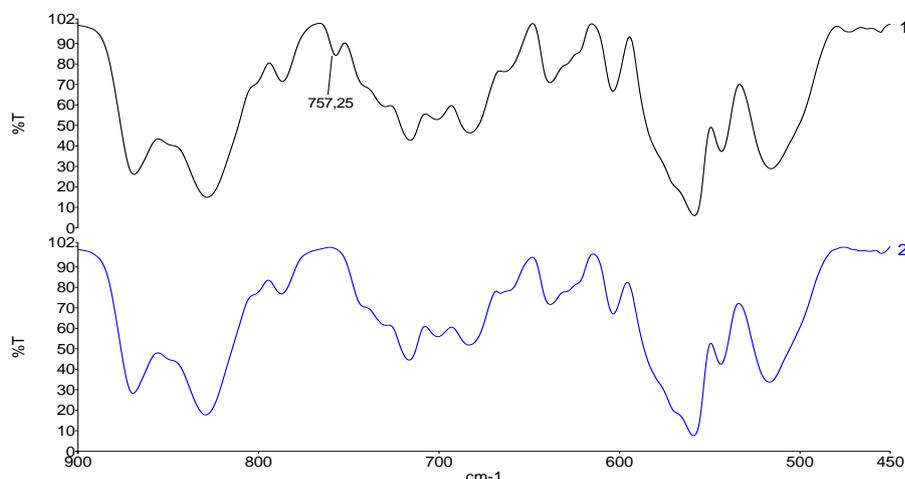


Рисунок 5 – ИК-спектры: 1 – ПФСу, синтезированного с блокированием концевых групп; 2 – ПФСу без блокирования концевых групп

Проведенные исследования физико-механических свойств (таблица 2) образцов, полученных методом литья под давлением, показали, что полимеры, синтезированные в различных растворителях с блокированными концевыми группами, обладают близкими значениями механических свойств.

Таблица 2

Сравнение физико-механических свойств ПФСу, полученных в различных растворителях с блокированием концевых групп

Состав	$\eta_{\text{прив}}$, дл/Г	A_p по Изоду, кДж/м ² , б/н	$E_{\text{изг}}$, МПа	$E_{\text{раст}}$, МПа	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	σ_p , МПа	σ_T , МПа	ϵ , %
ПФСу в ДМАА	0,47	н/р	2390	2150	71	73	87,5	38,5
ПФСу в ДМСО	0,48	194	2500	2030	-	73	88,0	20,0
ПФСу в N-МП	0,45	н/р	2470	1880	-	65	81,5	15,0

Примечание: н/р – образец не разрушается.

Однако образцы, синтезированные в ДМСО и N-МП, оказались более темными, что подтверждает, выводы, сделанные ранее о влиянии природы рас-

творителя на процессы структурирования. При температурах переработки наличие в полимерах центров ветвления снижает термостабильность ПФСу и приводит к структурированию полимера в результате высокотемпературного окисления. Однако нельзя исключить и влияние на процессы структурирования следовых количеств растворителя. Так содержание в полимере следовых количеств (0,05 мас. %) ДМСО приводит к повышению вязкости расплава и потемнению полимера.

Влияние природы растворителя на термоокислительную стабильность образцов ПФСу, полученных в различных растворителях, выявлено при изучении стабильности расплавов полимеров методом выдерживания в приборе ИИРТ (таблица 3). ПТР образцов ПФСу были измерены после 5 и 20 мин выдержки при температуре 350 °С и нагрузке 5 кг.

Таблица 3

Зависимость текучести расплава ПФСу от времени

Полимер	ПТР, г/10 мин	
	5 мин	20 мин
ПФСУ в ДМАА	20,2	20,0
ПФСУ в N-МП	23,0	23,4
ПФСУ в ДМСО	4,0	1,1

Из таблицы 3 видно, что полимер, синтезированный в ДМСО, обладает наименьшей стабильностью расплава. Значения ПТР полимеров, синтезированных в ДМАА и N-МП, после выдержки в течение 20 минут практически не изменились. При использовании ДМСО в качестве растворителя наблюдается значительное повышение вязкости расплава, что подтверждает наше предположение о прохождении процессов деструкции и структурирования полимера.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что ПФСу, синтезированные во всех трех растворителях (ДМСО, N-МП, ДМАА), перерабатываются методом литья под давлением. Однако в условиях 3D-печати присутствие даже следов ДМСО в ПФСу вызывает структурирование последнего, что сопровождается увеличением вязкости расплава и забиванием фильеры 3D принтера, диаметр которой составляет 0,254 мм. Данный факт устанавливает высокие требования к полноте удаления ДМСО из полимера. Сложность полного удаления ДМСО из полимера связано с сильной сольватацией концевых реакционных центров образующихся полимеров ДМСО.

Кроме того, проведение синтеза в среде ДМСО предъявляет высокие требования к отсутствию кислорода в системе, так как наличие кислорода в реакционной среде приводит к окислению ДМСО. Проведение синтеза в ДМАА, несмотря на более низкую температуру поликонденсации по сравнению с N-МП, позволяет получить полимеры с требуемой вязкостью. При этом ПФСу, синтезированные в ДМАА, легко отмываются от следов растворителя горячей водой путем нескольких промывок и не дают никаких отрицательных эффектов при переработке полимера. Несмотря на то, что полимер полученный в N-МП обладает практически такими же свойствами, что и полимер синтезированный в ДМАА, его использование для синтеза ПФСу экономически нецелесообразно ввиду его большей стоимости и высоких энергетических затрат в процессе синтеза (температура кипения 202°С).

Таким образом, оптимальным растворителем для получения ПФСу, применимого в 3D-печати является ДМАА, который позволяет получить полимер с необходимым комплексом молекулярно-массовых, реологических и физико-механических свойств при наименьшей трудоемкости процесса очистки полимера от растворителя. Кроме того, обнаруженное положительное влияние блокирования концевых групп на молекулярно-массовые характеристики, и как следствие реологические, термические и механические характеристики, показало необходимость перевода концевых гидроксильных групп в галогеновые. При этом необходимую полноту блокирования обеспечивает избыток дигалогенсодержащего мономера - ДХДФС.

3.1.3 Исследование влияния соотношения компонентов на молекулярную массу, термические и механические свойства полифениленсульфона

Немаловажным фактором при синтезе полимеров, особенно в промышленных масштабах, является воспроизводимость значений ММ от синтеза к синтезу. Проведение серии синтезов ПФСу при эквимольном соотношении компонентов позволило нам получить с высокой приведенной вязкостью (до 1,3 дл/г). Однако попытки регулирования ММ по времени синтеза, показателю динамической вязкости реакционной системы, блокировки активных растущих центров на разных стадиях синтеза не позволяли получить полимерные продукты с высокой воспроизводимостью по ММ.

В связи с этим, представляло интерес определить оптимальные условия регулирования ММ ПФСу с использованием правила неэквивалентности функциональных групп. Синтезы ПФСу проведены в среде ДМАА с варьированием количества избытка ДХДФС.

В таблице 4 приведены результаты исследования зависимости приведенной вязкости ПФСу от концентрации избытка ДХДФС. В ходе проведенных работ по регулированию ММ были получены полимеры со значениями приведенной вязкости от 0,21 до 0,54 дл/г (таблица 4).

Таблица 4

Молекулярная масса, реологические и термические свойства ПФСу

Образец	Избыток ДХДФС, %	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	M_w	ПТР, г/10 мин	$T_{\text{ст}}$, °С	$T_{2\%}$, °С	$T_{5\%}$, °С	$T_{10\%}$, °С
ПФСy-1	10,0	0,21	18500	-	187	484	512	531
ПФСy-2	8,0	0,25	23500	-	195	485	514	535
ПФСy-3	7,0	0,30	28000	142	203	485	511	533
ПФСy-4	4,5	0,43	44000	20	215	488	515	536
ПФСy-5	3,5	0,48	51000	13	218	493	518	539
ПФСy-6	3,0	0,54	60000	11	222	490	518	542

Молекулярная масса полученных полимеров была рассчитана по уравнению Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = k \cdot M^\alpha$. Значения $k = 8,7 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha = 0,76$ определены по данным гель-проникающей хроматографии.

Исследование методом ТГА показало, что термостойкость синтезированных полимеров практически не изменяется с повышением ММ (таблица 4). Так, температура начала деструкции образца ПФСу-6 с вязкостью 0,54 дл/г, определяемая по

потере 2% массы повышается всего на 6 °С по сравнению с ПФСу-1 приведенная вязкость которого составляет 0,21 дл/г.

В результате исследования синтезированных ПФСу методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что с повышением приведенной вязкости в интервале от 0,2 до 0,4 дл/г температура стеклования резко повышается (таблица 4), при дальнейшем увеличении вязкости температура стеклования выходит на предельные величины.

Проведенные исследования физико-механических свойств (таблица 5) образцов ПФСу полученных методом литья под давлением демонстрируют их четкую зависимость от ММ синтезированных ПФСу: с ее повышением происходит существенный рост пластических и незначительное снижение упруго-прочностных свойств полимера.

Таблица 5

Физико-механические свойства образцов ПФСу.

Состав	A _p по Изоду, кДж/м ²		E _{изг} , МПа	E _{раст} , МПа	σ _p , МПа	σ _T , МПа	ε, %
	б/н	с/н					
ПФСУ-2	1,6	-	2600	-	-	-	-
ПФСУ-3	4,8	1,6	2590	-	-	-	-
ПФСУ-4	176,0	12,0	2520	1970	-	91	11,5
ПФСУ-5	н/р	24,0	2530	1870	76	89	26,0
ПФСУ-6	н/р	46,0	2330	2000	69	82	27,0

Примечание: с/н – ударная вязкость определена на образцах с надрезом.

Как видно из таблицы 5, ПФСу со значением приведенной вязкости в диапазоне 0,4-0,5 дл/г обладают комплексом высоких механических свойств и являются достаточно технологичными для применения в 3D-печати.

Учитывая рассмотренное влияние соотношения компонентов на ММ, термические и механические свойства ПФСу, можно сделать вывод о том, что применение правила неэквивалентности функциональных групп наиболее перспективно для обеспечения получения ПФСу с воспроизводимыми и требуемыми для 3D-печати значениями ММ.

3.1.4 Исследование применимости синтезированных полифениленсульфонов в 3D-печати

Для исследования применимости синтезированных ПФСу (0,4-0,5 дл/г) в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (ПНРПН) напечатаны стандартизированные бруски и лопатки. Приведенные в таблице 6 физико-механические свойства напечатанных образцов из ПФСу, синтезированного по оптимизированной методике в сравнении с литьевыми показывают, что основные механические свойства образцов ПФСу, полученных методами литья под давлением и 3D-печати практически не отличаются. Напечатанные образцы имеют более высокие упруго-прочностные свойства, однако примечательно, что, несмотря на высокую ударопрочность, характер их разрушения при растяжении хрупкий: наблюдается более низкое относительное удлинение и отсутствие предела текучести.

Таблица 6

Физико-механические свойства образцов ПФСу, полученных методом 3D-печати и литья под давлением

Способ получения	A_p по Изоду, кДж/м ² , б/н	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_t , МПа	σ_p , МПа	ϵ , %
Литье	н/р	2530	1870	89,1	76,0	26,0
Печать	н/р	2750	2300	-	72,0	6,0
PPSU печать	н/р	2400	1510	-	79,6	9,9

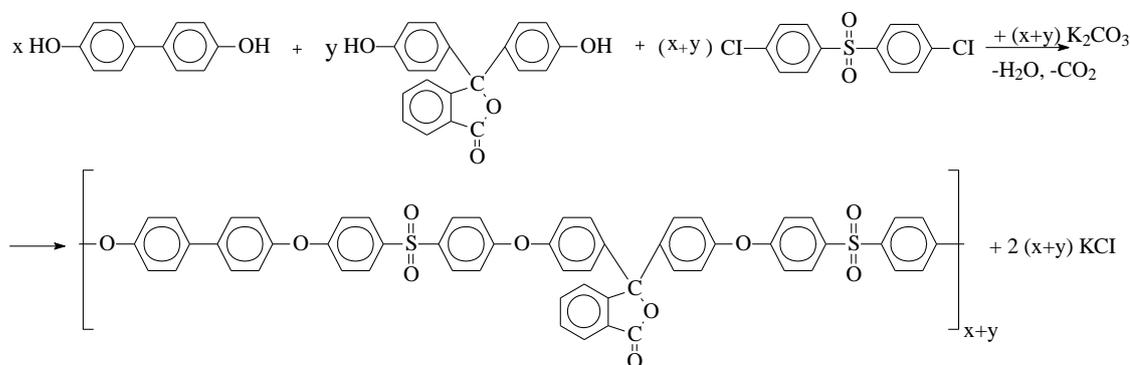
Следует отметить, что напечатанные образцы из синтезированного ПФСУ по своим физико-механическим свойствам не уступают литьевым и зарубежному PPSU. Зарубежный аналог высокотемпературный конструкционный термопласт ПФСу для 3D-печати марки PPSU-Model для принтера Fortus 400mc принадлежит фирме Stratasys, Inc. (США). Важно, что синтезированный по оптимизированной методике ПФСу, обладает высокой стабильностью свойств и необходимыми технологическими характеристиками для 3D-печати, что подтверждается изготовлением бездефектных крупногабаритных функциональных 3D-изделий с высокой точностью геометрических размеров при непрерывной печати филаментом из полученного материала в течение 45 часов и более.

Таким образом, в результате проведенных исследований по оптимизации методики синтеза ПФСу были получены полимерные материалы с высокой термостойкостью, деформационно-прочностными и реологическими характеристиками, которые могут эффективно применяться в аддитивных технологиях с получением 3D-изделий, не уступающих, а по некоторым показателям превышающих литьевые.

3.2 Синтез сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона

С учетом закономерностей, выявленных при изучении синтеза ПФСу, разработана методика синтеза сополимеров ПФСу с кардовыми фрагментами, применяемых в 3D-печати.

Синтез сополифениленсульфонов на основе ДГДФ, 4,4'-дигидроксифталофенона (ФФ) и ДХДФС осуществляли высокотемпературной поликонденсацией по механизму реакции нуклеофильного замещения по следующей схеме:



$$x/y = 0,9/0,1; 0,7/0,3; 0,5/0,5; 0,3/0,7; 0,1/0,9$$

Синтез проводился в среде ДМАА с использованием тонкоизмельченного карбоната калия в качестве щелочного агента при избытке ДХДФС 3,5%. Концентрация ФФ варьировалась от 10 до 100 %.

Для подтверждения структуры синтезированных сополимеров были проведены ИК-спектроскопические исследования (рисунок 6).

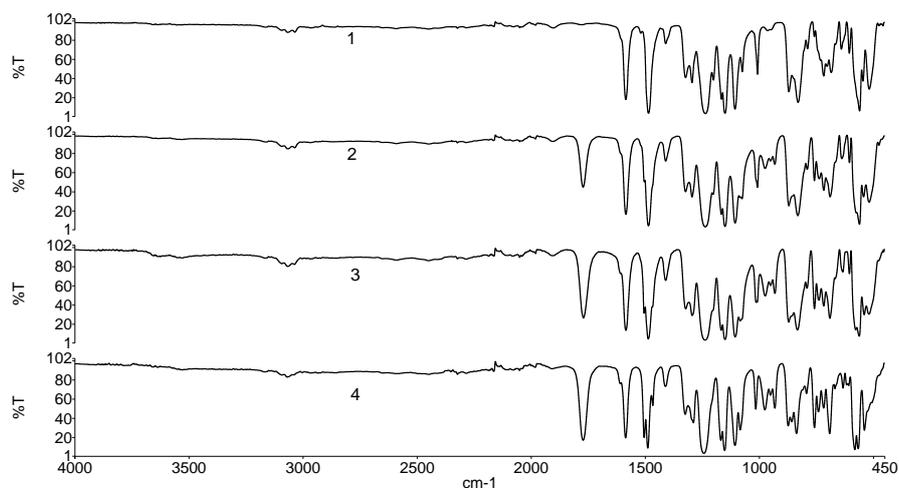


Рисунок 6 – ИК-спектры: 1–ПФСу; 2–ПФСуФФ-30; 3–ПФСуФФ-50, 4 – полиариленэфирсульфонфенолфталеин (ПАЭСФФ)

Как видно из рисунка 6 в спектрах синтезированных сополимеров присутствуют все характерные для ПФСу полосы поглощения. Отличительной особенностью, подтверждающей присутствие кардового фрагмента ФФ в сополимерах, является наличие $C=O$ сложноэфирной группировки, проявляющейся в виде полосы с максимумом в 1772 см^{-1} . При этом по интенсивности данной полосы можно судить и о процентном содержании 4,4'-дигидроксифталофенона в сополимерах, чем интенсивнее пик, тем выше содержание ФФ.

3.2.1 Изучение молекулярно-массовых и термических характеристик сополимеров ПФСу с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидрокси-фталофенона

С увеличением содержания ФФ при одинаковых температурно-временных режимах синтеза снижается приведенная вязкость (таблица 7), что связано с меньшей реакционной способностью ФФ по сравнению с 4,4'-дигидроксибензолом. Несмотря на это снижается и значение ПТР, что вероятно обусловлено препятствием объемных боковых заместителей перемещению макромолекул друг относительно друга в расплаве.

Таблица 7

Молекулярная масса, реологические и термические свойства сополимеров

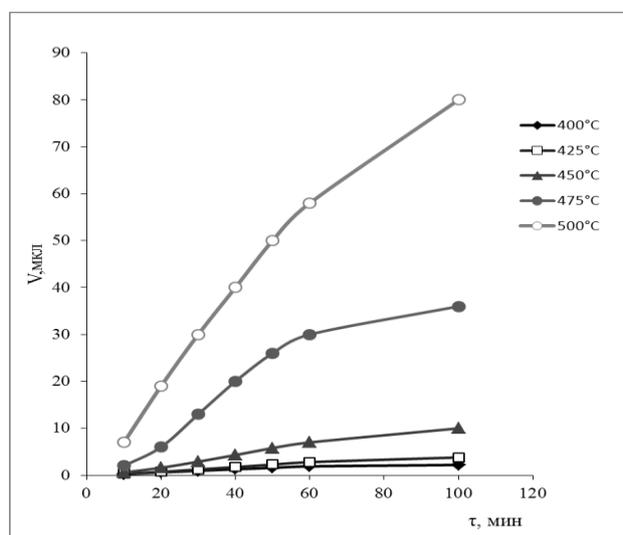
Полимер	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	M_w	ПТР, г/10 мин	$T_{2\%}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	T_c , °C	Тепло- стойкость по Вика, °C
ПФСу	0,49	51000	11,0	490	517	538	219	221
ПФСуФФ-10	0,40	40000	13,3	477	500	518	221	222
ПФСуФФ-30	0,37	38500	12,0	470	489	504	229	229
ПФСуФФ-50	0,33	33500	9,3	464	483	497	235	233
ПФСуФФ-70	0,33	33300	10,4	462	480	493	241	239
ПФСуФФ-90	0,31	32000	4,3	462	481	494	245	244
ПАЭСФФ	0,30	29500	5,4	465	482	494	248	248

Увеличение содержания доли кардовых фрагментов ФФ при относительно близких значениях ММ приводит к снижению ПТР. Дальнейшее увеличение ММ, даже в случае ПФСуФФ-10 затрудняет его переработку в условиях 3D-печати. А более низкие значения ММ, не обеспечивают необходимый комплекс физико-механических свойств. В результате проведенных исследований было выявлено, что наиболее оптимальными реологическими свойствами для 3D-печати обладает ПФСуФФ-30. Поэтому далее в работе основное внимание уделено исследованию свойств сополимера с содержанием 30 % кардовых фрагментов ФФ.

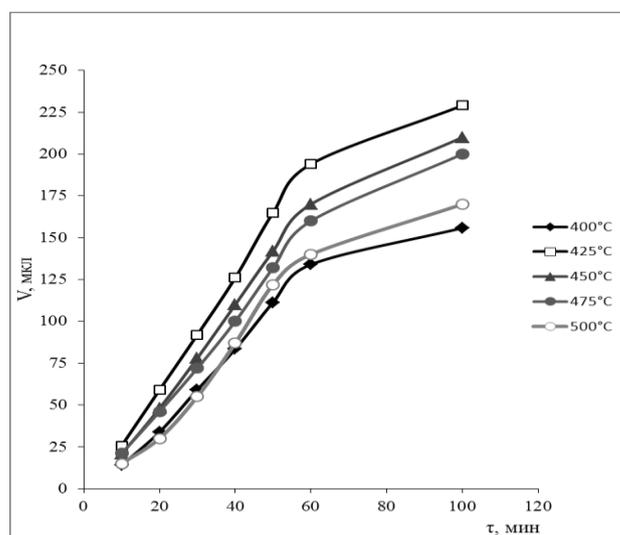
Термостойкость синтезированных сополимеров, как видно из результатов, представленных в таблице 7, незначительно, но снижается с увеличением концентрации кардовых фрагментов. Так, добавление 10 % ФФ снижает температуру начала деструкции, соответствующую потере 2 % массы, всего на 23 °С, а добавление 50 % ФФ уменьшает термостойкость на 26 °С. Далее, с повышением содержания ФФ температура начала деструкции практически не изменяется.

Методом газовой хроматографии были проведены исследования процессов термической деструкции сополимеров ПФСу с 30% содержанием кардовых фрагментов ФФ. Анализ образования газообразных продуктов термической деструкции проводился в изотермических режимах при температурах 400, 425, 450, 475 и 500 °С и времени термостатирования до 100 мин (рисунок 7).

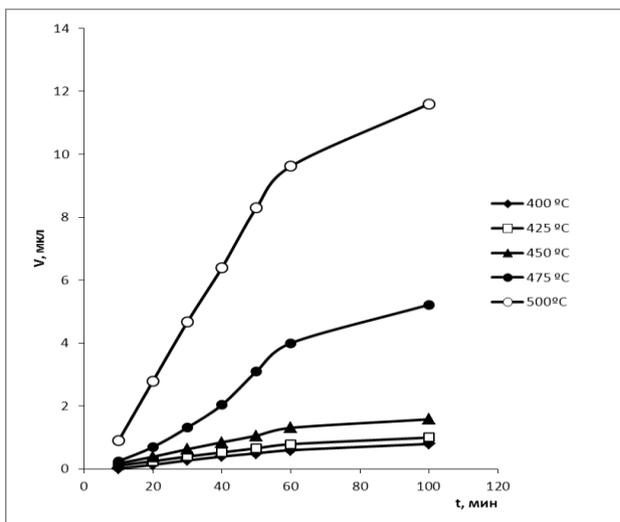
Анализ кинетических кривых (рисунок 7) выделения основных газообразных продуктов термической деструкции исследуемого полимера показал, что при 425 °С наиболее интенсивно образуется CO_2 , источником которого может быть только кардовый фрагмент ФФ, т.е. распад исследуемого ПФСуФФ-30 начинается с его разложения.



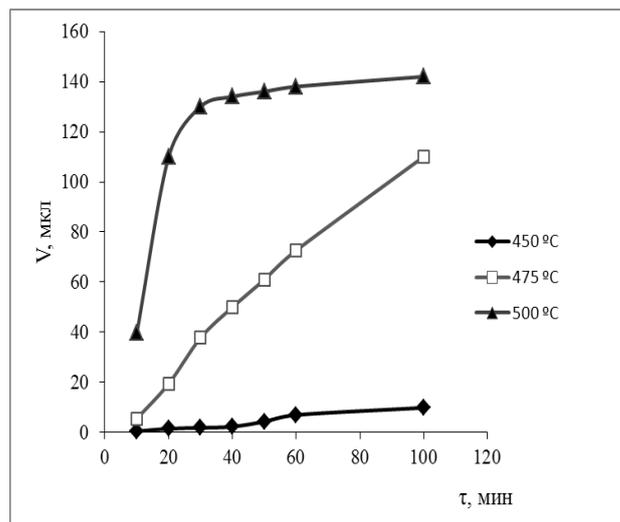
(а)



(б)



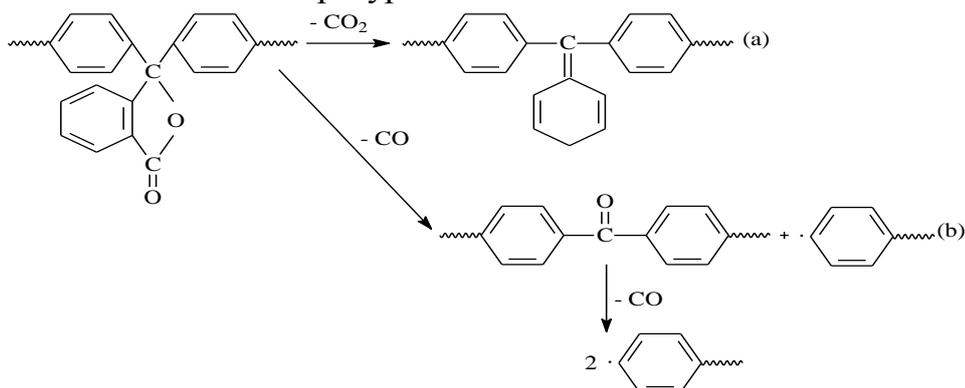
(в)



(г)

Рисунок 7 – Кинетические кривые выделения CO (а), CO₂ (б), H₂ (в), SO₂(г)

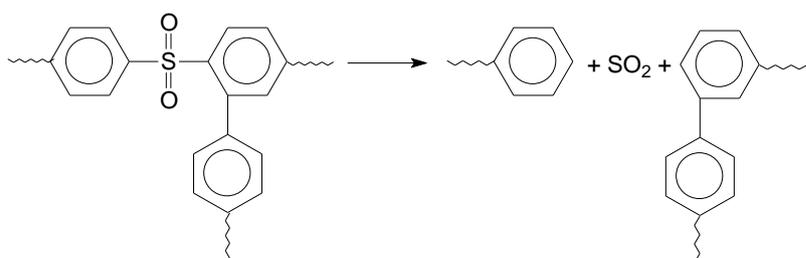
Общей закономерностью кинетических кривых образования CO₂ является уменьшение его количества при 450, 475 и 500 °C, сопровождающееся резким повышением выхода CO при этих же температурах. Такое явление позволило нам сделать вывод о том, что распад кардового фрагмента происходит по разным механизмам в зависимости от температуры:



При температурах близких к 425-450 °C разложение кардового фрагмента преимущественно идет по схеме (а) с образованием CO₂. При более высоких температурах (450-500 °C) по схеме (b) с образованием CO и фенильных радикалов, способных в дальнейшем участвовать в разложении полимера.

Рядом авторов, при исследовании термической деструкции полисульфонов различного строения было показано, что их распад с заметной скоростью происходит в результате разрыва C-S связей полимерной цепи, как наиболее слабых при температурах, превышающих 400 °C, и SO₂ является главным газообразным продуктом деструкции.

Интересно отметить, что проведенные в данной работе исследования показывают, что образование диоксида серы начинается при температуре 450 °C и выше (рисунок 7 (г)). Вероятно, разрыв C-S связи происходит за счет присоединения фенильных радикалов, которые в больших количествах образуются при распаде кардовых фрагментов ФФ к основной полимерной цепи:



Можно было предположить, что диоксид серы выделялся и при более низких температурах и тут же восстанавливался до сероводорода с помощью водорода. Однако в нашем случае сколько-нибудь заметных количеств сероводорода при всех исследованных температурах обнаружено не было.

Таким образом, анализируя результаты, полученные в результате исследования термических свойств, можно заключить, что сополимер ПФСу с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона применим в 3D-печати методом ПНРПН при температуре печати 415-420°C.

3.2.2 Исследование физико-механических свойств образцов сополифениленсульфонов с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидрокси-фталофенона, полученных методом литья под давлением и методом 3D-печати

Основные физико-механические свойства сополифениленсульфонов с кардовыми фрагментами ФФ, полученными методами литья под давлением приведены в таблице 8.

Таблица 8

Физико-механические свойства ПФСуФФ

Состав	A _p по Изоду, кДж/м ²		E _{изг} , МПа	E _{раст} , МПа	σ _p , МПа	σ _т , МПа	ε, %	Твердость по Шору (шкала D)
	б/н	с/н						
ПФСу	н/р	24,3	2390	2150	73	87,5	38,5	75
ПФСуФФ-10	150	14,8	2500	2230	68	83,0	12,6	76
ПФСуФФ-30	168	11,0	2650	2370	70	87,0	11,7	78
ПФСуФФ-50	88	6,2	2780	2430	73	90,5	9,8	79
ПФСуФФ-70	27	6,5	2970	2490	77	85,0	8,0	80
ПФСуФФ-90	15	4,5	3100	2330	83	83,0	4,5	80
ПАЭСФФ	26	9,8	2950	2250	85	-	4,2	80

Как видно из таблицы 8, наблюдается прямая зависимость упруго-прочностных свойств от содержания ФФ: с увеличением его концентрации, модули упругости, как при изгибе, так и при растяжении, постепенно повышаются (примерно на 14 % при 50 %-ном содержании сомономер). Данные результаты согласуются с характером изменения T_{ст}, которая характеризует жесткость цепи полимера. Прочностные характеристики также имеют тенденцию к увеличению. В особенности, четкая корреляция наблюдается при испытании на прочность при разрушении. Очевидно, что наблюдаемые изменения свойств являются результатом повышения кинетической жесткости цепи, а также создания условий для «сцеплений» структурных элементов вследствие наличия объемного заместителя.

Однако сополимеры обладают более низкими значениями ударной вязкости по сравнению с гомополимером, что, по-видимому, является результатом действия двух факторов. Во-первых, ударная вязкость в значительной степени зависит от мо-

лекулярной массы. Как было показано выше (таблица 7), значения средневесовой ММ сополимеров (M_w) монотонно снижаются с увеличением концентрации 4,4'-дигидроксифталофенона, что в свою очередь, может привести к потере ударопрочности. Во-вторых, из таблицы 8 видно, что уже при содержании 10 % сомономера, ударная вязкость и относительное удлинение при растяжении существенно ниже соответствующих свойств гомополимера, несмотря на близкие значения реологических и молекулярно-массовых характеристик. Это говорит о том, что наличие кардовых фрагментов ФФ уже само по себе приводит к снижению пластических свойств.

Исследования твердости по Шору синтезированных полимеров показало (таблица 8), что увеличение содержания доли кардовых фрагментов ФФ выше 70 мол. % не приводит к росту значений твердости образцов.

Как было отмечено ранее, сополимер ПФСуФФ-30 обладает оптимальными реологическими и механическими свойствами для применения в 3D-печати.

Испытание свойств сополимера ПФСу с 30% содержанием кардовых фрагментов 4,4' - дигидроксифталофенона показало (таблица 9), что ударная вязкость напечатанных образцов существенно превосходит соответствующее значение для образцов, полученных методом литья под давлением. При этом значения модулей упругости напечатанных и литьевых образцов, как при изгибе, так и при растяжении имеют близкие значения.

Таблица 9

Физико-механические свойства образцов ПФСуФФ-30, полученных методом литья под давлением и методом 3D-печати

Состав	A_p по Изоду, кДж/м ² , б/н	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_p , МПа	σ_t , МПа	ϵ , %
ПФСуФФ-30 литье	168,0	2650	2300	68	87,0	11,7
ПФСуФФ-30 печать	245,5	2800	2200	60	-	4,0

Важно отметить, что печать филамента из ПФСуФФ-30 не имела проблем, а изделия получились прозрачными.

Таким образом, показана возможность качественной 3D-печати синтезированных сополимеров методом ПНРПН. Испытания сополимера ПФСу с 30% содержанием кардовых фрагментов 4,4' - дигидроксифталофенона показывают, что напечатанные образцы по своим свойствам не уступают литьевым.

3.3 Испытания гомо- и сополимеров полифениленсульфона на огнестойкость

Огнестойкость разработанных полимеров изучали методами кислородного индекса и кон-калориметрии.

Результаты проведенных исследований по определению кислородного индекса (КИ) образцов, синтезированных ПФСу и их сополимеров с кардовыми фрагментами ФФ показало, что все образцы демонстрируют высокую огнестойкость ($КИ > 38$) без модифицирующих добавок. Введение в полимерную цепь кардовых фрагментов ФФ приводит к повышению кислородного индекса с 48,2 (ПФСу) до 49,8 (ПФСуФФ-90), что позволяет снизить и стабилизировать на низком уровне время остаточного горения как в режиме пиролиза, так и в режиме самого горения.

Интересно отметить, что увеличение доли кардовых фрагментов выше 50 мол. % не приводит к дальнейшему увеличению значений кислородного индекса.

Тем не менее, при общей оценке пожаробезопасности нельзя опираться только на показатель КИ. В этом случае наиболее точными и информативными являются кон-калориметрические испытания, проводимые по международным стандартам и позволяющие выявить поведение материала в условиях реального пожара. Результаты испытаний для ПФСу и ПФСуФФ-30 приведены в таблице 10.

Таблица 10

Зависимость основных параметров горючести образцов от времени сгорания

Наименование показателя	ПФСу	ПФСуФФ-30
Относительная потеря массы, г/м ² с	7,60	6,30
Максимум СТВ, кВт/м ²	107,50	78,67
Среднее значение тепловыделения, кВт/м ²	25,81	45,53
Средняя теплота сгорания, МДж/кг	4,95	15,09
Дымовыделение (SEA), м ² /кг	695,97	727,99

Видно, что скорость тепловыделения в случае сополимера значительно ниже, чем для ПФСу, в то время как выделяемое количество теплоты практически одинаково для обоих материалов. Отметим, что тепловыделение для сополимера в отличие от ПФСу является более медленным процессом, который лимитируется скоростью термической деструкции полимера. Значения эффективной теплоты сгорания для ПФСу более чем в 3 раза ниже, нежели для ПФСуФФ-30, что свидетельствует о наличии процессов газофазного ингибирования горения сополимера.

Таким образом, введение кардовых фрагментов позволяет повысить огнестойкость ПФСу, так сополимеры обладают меньшим тепловыделением и, что не менее важно для пожаробезопасности, длительным временем достижения максимального тепловыделения (222-288 секунд).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности синтеза полифениленсульфона и его сополимеров с 4,4-дигидроксифталофеноном и впервые найдены оптимальные условия поликонденсации, определяющие возможность их применения в технологиях 3D-печати.

2. Впервые методом газовой хроматографии изучено влияние природы апротонного диполярного растворителя и блокирования концевых функциональных групп на процессы структурообразования в полифениленсульфоне при температурах 150-500 °С и доказано, что образование сшитых структур в условиях 3D-печати зависит от природы растворителя и блокирования концевых групп.

3. Исследовано влияние на приведенную вязкость, показатель текучести расплава, молекулярно-массовое распределение, физико-механические, термические свойства полифениленсульфона таких условий поликонденсации как природа апротонного диполярного растворителя, соотношение компонентов и блокирование концевых групп. Определены оптимальные условия проведения поликонденсации (растворитель N,N-диметилацетамид, избыток дигалогенсодержащего мономера), обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов с контролируемыми

молекулярно-массовыми и реологическими характеристиками необходимыми для применения в 3D-печати.

4. Изучены закономерности синтеза сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона и исследованы их структура, физико-химические, термические свойства и огнестойкость.

5. Исследовано влияние кардовых фрагментов на молекулярно-массовые характеристики, термические, физико-механические и реологические свойства сополифениленсульфонов. Показано, что введение кардовых фрагментов повышает жесткость, прочность, теплостойкость и огнестойкость полифениленсульфона.

6. Методом газовой хроматографии установлена связь между механизмом термической деструкции кардового фрагмента сополимеров полифениленсульфона и температурой пиролиза и показано, что распад сложноэфирных связей в кардовом фрагменте сополимера может осуществляться двумя путями: с образованием CO_2 при температуре до $450\text{ }^\circ\text{C}$ и с образованием CO выше $450\text{ }^\circ\text{C}$.

7. Оптимизация условий поликонденсации при синтезе полифениленсульфона позволила получить напечатанные 3D-изделия из гомо- и сополифениленсульфонов с физико-механическими характеристиками, не уступающими, а по некоторым показателям превышающими литьевые. Установлено, что наиболее технологичными для применения в 3D-печати являются полимеры со значением приведенной вязкости в диапазоне 0,4-0,5 дл/г. В случае сополимеров с 4,4'-дигидроксифталофеноном деформационно-прочностные свойства напечатанных образцов находятся на уровне литевых, однако имеют значительно более высокую ударопрочность.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях в ведущих рецензируемых научных журналах ВАК РФ

1. Курданова, Ж.И. Синтез полисульфонов в условиях гомогенной поликонденсации / А.А.Беев, А.К.Микитаев, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, Р.А.Черкесова, А.Т.Цурова, Х.Б.Кушхов // Известия КБГУ. – 2015. – Т. 5. – № 6. – С. 72-78.
2. Курданова, Ж.И. Синтез полисульфонов в условиях негетерогенной поликонденсации / А.А.Беев, А.К.Микитаев, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, Р.А.Черкесова, А.Т.Цурова, Д.М.Хакулова, А.Х.Саламов // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6. – № 1. – С. 12-15.
3. Курданова, Ж.И. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, А.Э.Байказиев, В.А.Гучинов, С.Ю.Хаширова // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 64-67.
4. Курданова, Ж.И. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов / А.С.Шабаев, А.А.Жанситов, Ж.И.Курданова, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // Высокомолек. соед. Серия Б. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 168-176. (*Web of Science, Scopus*)
5. Курданова, Ж.И. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, А.Э.Байказиев, С.Ю.Хаширова, С.И.Пахомов, М.Х.Лигидов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – № 6. – С. 28-39.

6. Курданова, Ж.И. Исследование синтеза и свойств сополисульфонов с кардовыми фрагментами / Ж.И.Курданова, К.Т.Шахмурзова, А.А.Жанситов, А.Э.Байказиев, А.Л.Слонов, С.Ю.Хаширова, М.Х.Лигидов, А.К.Микитаев // Пластические массы. – 2017. – № 7-8. – С. 23-26.

Научные статьи в сборниках и материалах конференции

1. Курданова, Ж.И. Исследование реакции синтеза полисульфонов / А.А.Беев, А.К.Микитаев, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, Р.А.Черкесова, А.Т.Цурова // Материалы XI международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик, – 2015. – С. 36-41.
2. Курданова, Ж.И. Некоторые закономерности в синтезе полисульфонов / А.А.Беев, А.К.Микитаев, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, Р.А.Черкесова, А.Т.Цурова // Материалы XI международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2015. – С. 42-49.
3. Синтез и свойства сополиэфирсульфонов с кардовыми фрагментами / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, А.Э.Байказиев, Е.В.Ржевская, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // Материалы XII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2016. – С. 202-207.
4. Kurdanova, Zh.I. Development of technology of polysulfone production for 3D printing (abstracts) / A.A.Zhansitov, Zh.I.Kurdanova, S.Yu.Khashirova, A.S.Shabaev, A.L.Slonov, A.A.Khashirov, A.K.Mikitaev // Polycondensation 2016. Book of abstracts. – Moscow- St. Petersburg, Russia. – 2016. – P. 63.

Перечень публикаций в журналах, индексируемых в международных системах Web of Science, Scopus

1. Kurdanova, Zh.I. Development of technology of polysulfone production for 3D printing / A.A.Zhansitov, Zh.I.Kurdanova, S.Yu.Khashirova, A.S.Shabaev, A.L.Slonov, A.A.Khashirov, A.K.Mikitaev // High Performance Polymers. – 2017. – Vol. 29. – № 6. – С. 724-729.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Бееву А.А., к.х.н. Жанситову А.А., к.х.н. Шабаеву А.С., к.т.н. Слонову А.Л. и всему коллективу Лаборатории прогрессивных полимеров КБГУ за всестороннюю помощь при выполнении работы.