

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ

УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

Курданова Жанна Иналовна

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

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Хаширова Светлана Юрьевна

Нальчик – 2017 г.

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АДПР	апротонный диполярный растворитель
ДГДФ	4,4'-дигидроксидифенил
ДГДФС	4,4'-дигидроксидифенилсульфон
Диан	4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан
ДМАА	N,N-диметилацетамид
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформаид
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДФБФ	4,4'-дифторбензофенон
ДФДФС	4,4'-дифтордифенилсульфон
ДФС	дифенилсульфон
ДХБФ	4,4'-дихлорбензофенон
ДХДФС	4,4'-дихлордифенилсульфон
ИС	изопропиловый спирт
КИ	кислородный индекс
ММ	молекулярная масса
ММР	молекулярно-массовое распределение
N-МП	N-метилпирролидон
ПАЭСФФ	полиариленэфирсульфонфенолфталеин
ПК	поликарбонат
ПНРПН	послойное нанесение расплавленной полимерной нити
ПСФ	полисульфон
ПТР	показатель текучести расплава
ПФС	полифениленсульфид
ПФСС	полифениленсульфидсульфон
ПФСу	полифениленсульфон
ПФСуФФ	сополифениленсульфонфенолфталеин

ПЭК	полиэфиркетон
ПЭС	полиэфирсульфон
ПЭЭК	полиэфирэфиркетон
ТГА	термогравиметрический анализ
ФФ	3,3'-бис(4'-гидроксифенил)фталид ,4,4'-дигидроксифталофенон, фенолфталеин
ХБ	хлорбензол
ХФ	хлороформ
$\eta_{\text{прив}}$	приведенная вязкость
$[\eta]$	характеристическая вязкость
M_w	среднемассовая молекулярная масса
$T_{\text{ст}}$	температура стеклования
$T_{\text{пл}}$	температура плавления
$T_{\text{н.д.}}$	температура начала деструкции
$E_{\text{изг}}$	модуль упругости при изгибе
$E_{\text{раст}}$	модуль упругости при растяжении
σ_p	прочность, напряжение при разрушении
σ_t	предел текучести
$\sigma_{\text{изг}}$	прочность при изгибе
A_p	ударная вязкость по Изоду
ε	относительное удлинение

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Ароматические полиэфирсульфоны: методы синтеза и свойства.....	11
1.1.1 Синтез ароматических полиэфирсульфонов методом электрофильного замещения.....	14
1.1.2 Синтез ароматических полиэфирсульфонов методом нуклеофильного замещения.....	16
1.2 Синтез сополимеров ароматических полиэфирсульфонов.....	20
1.3 3D-печать методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.....	37
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
2.1 Исходные вещества и растворители.....	47
2.2 Методики синтеза полифениленсульфона и сополимеров на его основе с 4,4'-дигидроксифталофеноном.....	48
2.3 Методы исследования синтезированных полимеров.....	50
2.3.1 Исследование структуры и молекулярно-массовых характеристик	50
2.3.2 Исследование термических свойств.....	51
2.3.3 Механические испытания синтезированных полимеров.....	53
2.3.4 Исследование реологических свойств.....	55
2.3.5 Исследование огнестойкости.....	56
2.4 3D-печать изделий.....	56
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	57
3.1 Оптимизация методики синтеза полифениленсульфона для получения материала, применимого в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.....	57
3.1.1 Исследование влияния природы растворителя на свойства полифениленсульфона.....	60
3.1.2 Исследование влияния блокирования концевых реакционных	

групп на свойства полифениленсульфона.....	63
3.1.3 Исследование влияния соотношения компонентов на молекулярную массу, термические и механические свойства полифениленсульфона.....	73
3.1.4 Исследование применимости синтезированных полифениленсульфонов в 3D-печати.....	79
3.2 Синтез сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона.....	81
3.2.1 Изучение молекулярно-массовых характеристик сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона.....	83
3.2.2 Изучение термических свойств сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона.....	86
3.2.3 Исследование физико-механических свойств образцов сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона, полученных методом литья под давлением и методом 3D-печати.....	91
3.3 Испытания гомо- и сополимеров полифениленсульфона на огнестойкость.....	94
ВЫВОДЫ.....	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101

ВВЕДЕНИЕ

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 литевых, 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, поз-

воляющих совершенствовать методику получения и свойства полифениленсульфона, 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 в полифениленсульфонах 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 полифениленсульфона 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 полифениленсульфона 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.

Основные положения, выносимые на защиту.

Результаты выявленных особенностей процесса поликонденсации при получении полифениленсульфонов, применимых в 3D-печати, обусловленные природой апротонного диполярного растворителя, соотношением ком-

понентов, блокировкой концевых реакционноспособных групп, использованы для управления процессом синтеза ароматических полифениленсульфонов с комплексом заданных свойств.

Выявленные методом газовой хроматографии закономерности образования сшитых продуктов в условиях высокотемпературной 3D-печати полифениленсульфона, структура которых определяется природой апротонного диполярного растворителя и блокированием концевых групп, позволяют регулировать получение материалов с заранее необходимыми технологическими и физико-механическими свойствами.

Результаты выявленных особенностей влияния природы растворителя, соотношения компонентов и блокирования концевых групп на молекулярно-массовые характеристики дают возможность получения полифениленсульфонов с заданными значениями молекулярных масс.

Изученные закономерности синтеза сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона и особенности влияния химического строения и молекулярной массы этих полимеров на их свойства обеспечивают получение суперконструкционных полимеров, обладающих повышенными физико-механическими свойствами, теплостойкостью, огнестойкостью и технологичностью для применения в аддитивных технологиях.

Выявленная методом газовой хроматографии связь между механизмом термической деструкции кардового фрагмента сополимеров полифениленсульфона и температурой пиролиза показывает, что при температурах близких к 450 °С, разложение кардового фрагмента преимущественно идет с образованием CO₂, при температурах выше 450 °С с образованием СО.

Результаты, демонстрирующие возможности применения синтезированных полифениленсульфонов и их сополимеров с 4,4'-дигидроксифталофеноном в 3D-печати.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль

в постановке как задач научного исследования, так и основных методов их решения, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов. Соавторы работ, опубликованных по теме диссертации, участвовали в обсуждении полученных результатов.

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

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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Ароматические полиэфирсульфоны: методы синтеза и свойства

Ароматические полиэфирсульфоны представляют собой высокоэффективные полимеры с отличной химической стойкостью и термической стабильностью, высокой прочностью и гибкостью, прозрачностью, а также высокой температурой стеклования и хорошими пленкообразующими свойствами [1, 2]. Ароматические полиэфирсульфоны стойки к действию минеральных кислот, щелочей, растворов солей, спиртов, алифатических углеводородов, масел, эфиров, однако они растворяются в хлорированных углеводородах и амидных растворителях [1, 3]. Благодаря высоким эксплуатационным свойствам полиэфирсульфоны применяются в качестве фильтрационных мембран [4-10], покрытий [11-13], микроэлектронных устройств [14, 15], тонких пленок [16, 17] и топливных элементов [18-21].

Несмотря на то, что первые алифатические полиэфирсульфоны были синтезированы более 100 лет назад, ароматические полиэфирсульфоны синтезированы лишь в конце 50-х годов прошлого века.

Первые алифатические полиэфирсульфоны в России были синтезированы в 1898 году, и получали их при взаимодействии двуокиси серы с олефинами, а позднее – окислением полисульфидов и конденсацией бифункциональных мономеров, содержащих сульфогруппы. По сравнению с ароматическими алифатические полиэфирсульфоны менее устойчивы к действию высоких температур и щелочных агентов, и в настоящее время не нашли широкого практического применения.

Первые ароматические полиэфирсульфоны были получены в 1958 году на основе дигалогендифенилсульфона и фенолятов ароматических бисфенолов, а в 1965 году запущен первый завод по производству таких полимеров. В настоящее время в промышленном масштабе выпускают 3 вида ароматических полиэфирсульфонов [22] (таблица 1).

Основными производителями ароматических полиэфирсульфонов яв-

ляются фирмы Solvay Advanced Polymers (Бельгия), BASF (Германия), Sumitomo (Япония) и JDA Degussa (Германия). В России опытно-промышленное производство полисульфонов имеется в АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов».

Таблица 1

Химическая структура и температура стеклования ПСФ

Полимер	Структура	$T_{ст}$, °С
Полисульфон (ПСФ)		187
Полиэфирсульфон (ПЭС)		225
Полифениленсульфон (ПФСу)		220

Возрастающий интерес к полимерам сульфонового ряда обусловлен в первую очередь свойствами данных полимеров. Все промышленные марки полиэфирсульфонов – аморфные термопластичные полимеры, демонстрирующие высокую прочность и стабильность размеров. Основным преимуществом этого класса полимеров является их способность выдерживать воздействие повышенных температур как на воздухе, так и в воде в течение продолжительного периода времени (до 20 лет). Температура длительной эксплуатации для ПСФ составляет 150 °С, а для ПЭС и ПФСу – 180 °С.

Благодаря высокому уровню физико-механических свойств в температурном диапазоне от -50 °С до +220 °С ароматические полиэфирсульфоны превосходят большинство термопластов, присутствующих на рынке. Для них также характерна высокая стабильность размеров (низкое водопоглощение,

низкий коэффициент линейного теплового расширения, отсутствие коробления вследствие кристаллизации, низкая ползучесть даже при высокой температуре), отличная стойкость к тепловому старению, высокая химстойкость и при повышенных температурах, устойчивость к многократной стерилизации, прозрачность, слабая окрашиваемость пищевыми продуктами, низкая горючесть.

Удачное сочетание свойств обеспечило широкое применение полиэфирсульфонов в [23]:

- приборостроении – смотровые стекла, измерительные инструменты, фильтрационные мембраны, корпусные детали, сосуды для сбора секретов, боксы для стерилизации;
- электротехнике и электронике – каркасы катушек индуктивности, соединительные штекеры, сенсоры, крепежные подложки для кристаллов, кристаллоносители, изоляция батарейных модулей, каркасные системы батарейных модулей, ламповые патроны, модули силовых выключателей и реле;
- автомобильной промышленности – корпуса и рефлекторы ламп головного света, сепараторы подшипников качения, переключающие элементы, модули масляных насосов, вилки механизма переключения передач, крыльчатые колеса, корпуса плавких предохранителей;
- товарах народного потребления – посуда для микроволновых печей, бутылки для кормления младенцев, детали электрических кухонных плит, поручни, модули фильтров, компоненты «неприлипающих» покрытий;
- отоплении и санитарно-техническом оборудовании – крыльчатые колеса насосов, компоненты санитарно-технической арматуры (трубные фиттинги), модули счетчиков горячей воды.

Все большее распространение получает применение ПФСу в авиационной промышленности благодаря высокой огнестойкости, низкой дымообразующей способности при низкой токсичности продуктов горения, высокой устойчивости к длительным нагрузкам.

На сегодняшний день существуют два основных подхода к синтезу

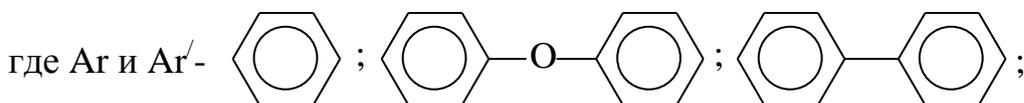
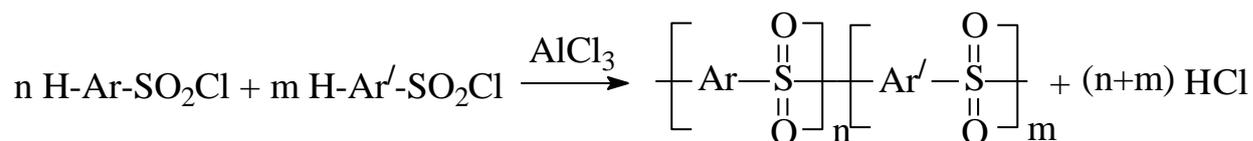
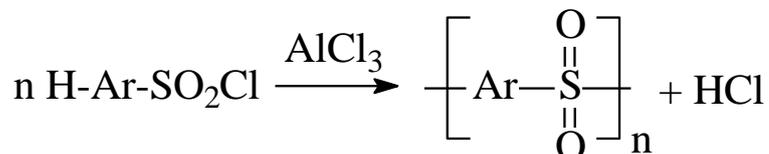
ароматических полиэфирсульфонов методом поликонденсации:

1. Синтез методом электрофильного замещения;
2. Синтез методом нуклеофильного замещения.

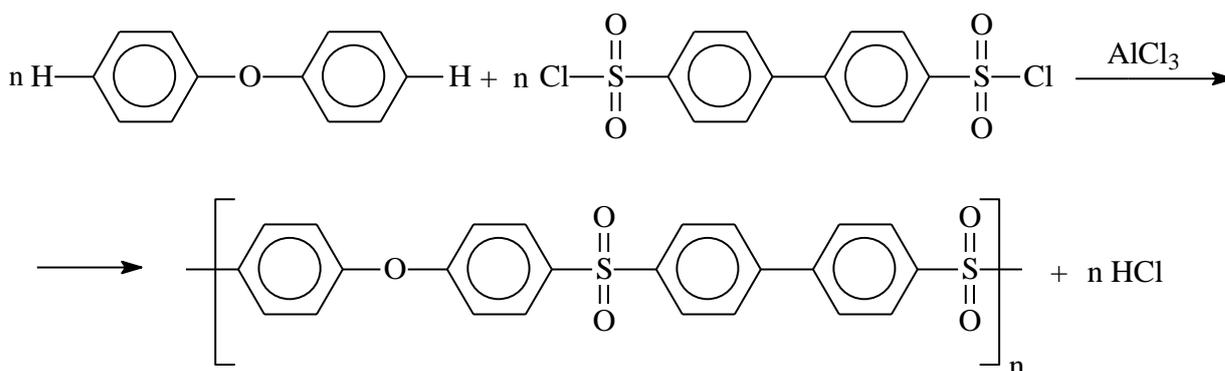
Выбор конкретного подхода зависит от структуры конечного полимера, области применения и в значительной мере определяется доступностью и стоимостью исходного сырья.

1.1.1 Синтез ароматических полиэфирсульфонов методом электрофильного замещения

Ароматические полиэфирсульфоны получают реакцией Фриделя-Крафтса гомополиконденсацией моно- и дисульфонилхлоридов с различными углеводородами в присутствии кислот Льюиса (FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 , SbCl_5 , InCl_3) [24-33]:



поликонденсацией дифенилового эфира с дисульфонилхлоридом по следующей схеме:



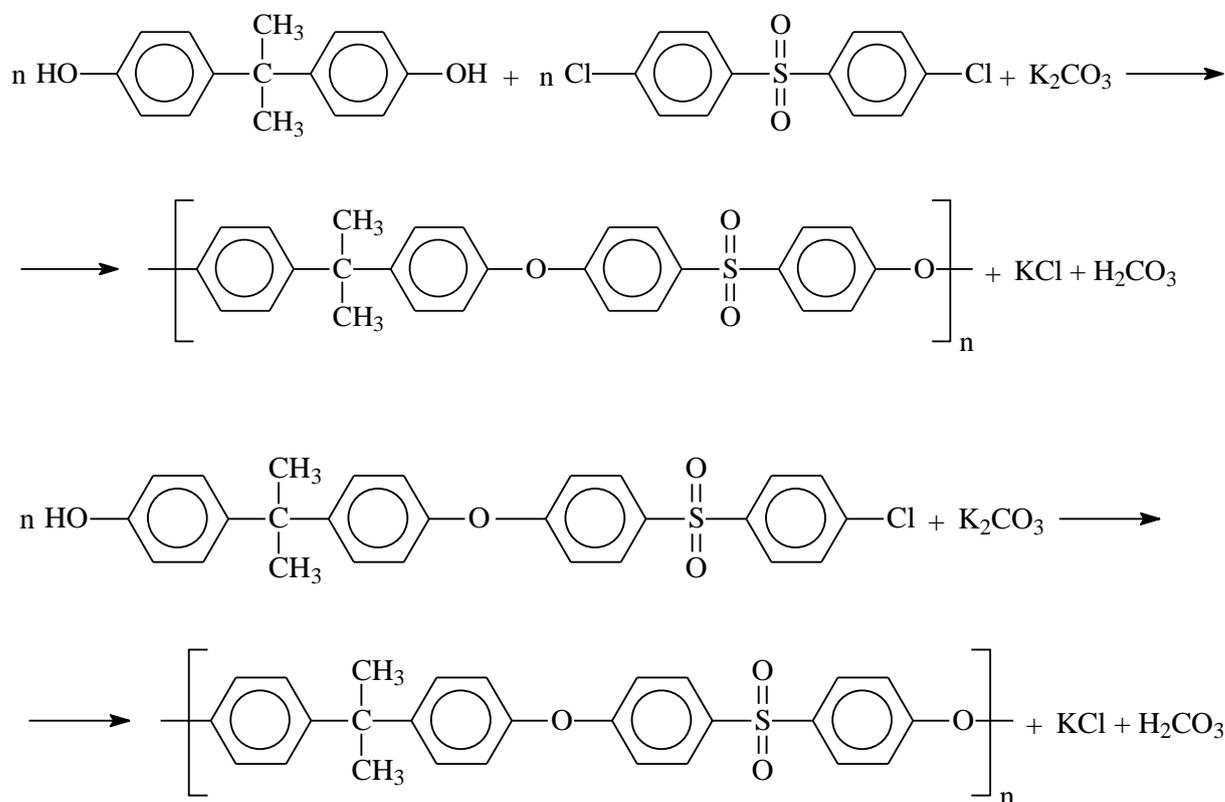
Реакцию получения ароматических полиэфирсульфонов методом электрофильного замещения можно проводить в расплаве при 230-320 °С и в таких растворителях, как дисульфид углерода, нитробензол, хлорированный дифенил при температурах от 45 до 160 °С. Полиэфирсульфоны синтезированные в расплаве частично растворимы (до 80 %) в тетрагидрофуране и амидных растворителях и имеют цвет от светло-коричневого цвета до темного, полученные в растворе полимеры имеют черный цвет и растворимы в органических растворителях.

Однако, эта методика не нашла промышленного применения из-за ряда таких недостатков, как: низкие значения молекулярных масс полимеров, выделение побочного продукта – хлороводорода, загрязнение полимера солями металлов, ухудшающими полезные свойства конечного продукта, протекание побочных реакций и использование дорогих мономеров.

Известные также в литературных источниках способы получения ароматических полиэфирсульфонов по механизму электрофильного замещения в сверхкислых средах [34-37] с использованием трифторметансульфокислоты, по реакции Шолля [38-40], а также методом, основанном на получении диарилсульфона через бисацилсульфат [41, 42] не нашли широко применения вследствие того, что, синтезированные этими методами полимеры обладают низкими значениями молекулярных масс.

1.1.2 Синтез ароматических полиэфирсульфонов методом нуклеофильного замещения

Наиболее широко используемый метод для коммерческого производства полиэфирсульфонов основан на реакции нуклеофильного ароматического замещения, протекающего при высоких температурах. Технологическая схема включает реакцию конденсации двух мономеров с бифункциональными реакционными группами или гомополиконденсацию мономера с использованием либо водного раствора гидроксида натрия, либо сухого карбоната калия в полярных апротонных растворителях [43-47]:



Определяющими факторами для полного протекания реакции методом нуклеофильного замещения являются: структура исходных мономеров, тип фенолята и подбор апротонного диполярного растворителя (АДПР).

Исследования в области реакционной способности бисфенолов и дигалогенароматических соединений нашли отражение во многих литературных источниках [48-59]. Определение кислотно-основных свойств методами потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии в неводных средах

дают представления о реакционной способности бисфенолов, содержащих различные мостиковые группировки. Бисфенолы, содержащие электроакцепторные мостиковые группы ($-\text{SO}_2-$; $-\text{SO}-$; $-\text{CO}-$), по сравнению с мономерами, содержащими электродонорные мостиковые группы ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{S}-$; $-\text{O}-$) отличаются меньшей реакционной способностью в виду делокализации отрицательного заряда на атоме кислорода. В связи с этим, для получения статистически смешанных сополимеров синтез полигетероариленов проводят в несколько этапов в зависимости от структурных особенностей гидроксидсодержащих мономеров.

Если говорить о реакционной способности дигалогенароматических мономеров, то она зависит не только от строения мостиковых групп, но и от природы галогена. Наибольшая активность фтора по сравнению с хлором в реакции нуклеофильного замещения обусловлена его большей электроотрицательностью. Однако, наличие в дигалогениде сульфо- и нитрогруппы позволяет использовать в синтезе дихлорпроизводные для быстрого протекания реакции.

Немаловажным фактором для изучения кинетики реакции нуклеофильного замещения является сольватирующая способность феноксидных ионов в АДПР. Авторами [51-53] представлены исследования по сольватации ионов Na^+ и K^+ полярными апротонными растворителями, полученные методами молекулярной механики и методом Монте-Карло с использованием различных моделей гидратных оболочек. Из представленных в литературе данных следует, что координационное число для Na^+ равно 5, а для K^+ это значение принимает от 6 и выше. В ходе проведенных исследований авторы [62] предположили, что гидратированные гидроксиды щелочных металлов вида $[\text{Na}^+ \cdot 5\text{HOH}] \cdot \text{OH}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{K}^+ \cdot 6\text{HOH}] \cdot \text{OH}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилсульфоксида (ДМСО) претерпевают дальнейшее превращение в ассоциаты следующего вида $[\text{Na}^+ \cdot 5\text{ДМСО}] \cdot \text{OH}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{K}^+ \cdot 6\text{ДМСО}] \cdot \text{OH}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1).

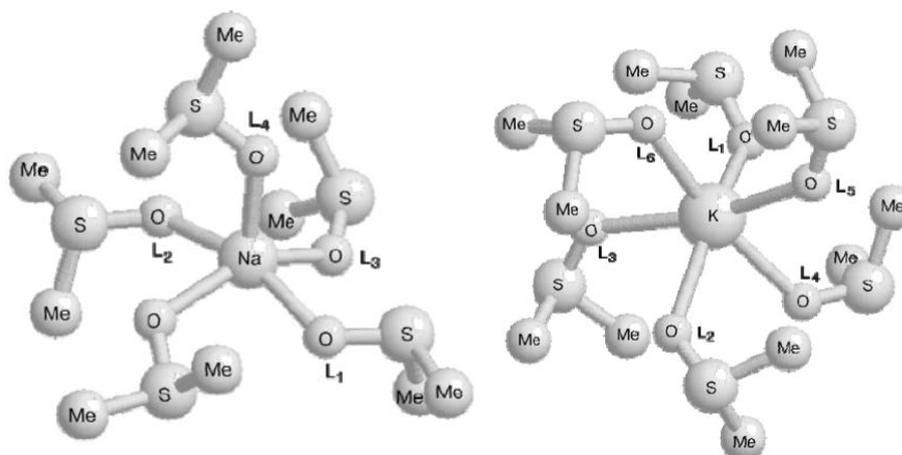


Рисунок 1– Комплексы $\text{Na}^+ \cdot 5 \text{ ДМСО}$ и $\text{K}^+ \cdot 6 \text{ ДМСО}$

Образовавшиеся ассоциаты, очевидно, играют важную роль в формировании каталитических свойств сверхосновных сред [63]. Катион калия по сравнению с катионом натрия в образующихся комплексах оказывается более заряженным и координационно менее связанным, что является причиной его более высокой каталитической активности. Меньшая величина энергии связи $\text{K}^+ - \text{O}$ обеспечивает большую легкость лигандного обмена и более сильную поляризацию координационных молекул. Это объясняет то, что в присутствии карбоната калия синтез ПСФ протекает с большей скоростью.

Использование в синтезе полиэфигов водного раствора гидроксида щелочных металлов не нашло широкого промышленного применения в виду некоторых недостатков: приготовление концентрированного водного раствора с последующей фильтрацией и титрованием; точное дозирование основания; сильное основание может привести к гидролизу ароматического дигалогенида, который изменяет стехиометрию исходных мономеров; проведение синтеза в несколько этапов; необходимость использования в синтезе низкипящего азеотропообразователя (толуол, бензол, хлорбензол и т. д.) с последующей его полной отгонкой. Чтобы устранить эти недостатки, был разработан новый подход к получению полиэфирсульфонов с использованием карбоната калия для получения высокомолекулярного полимера. Дополнительным преимуществом является использование избытка карбоната калия,

что не является чрезвычайно критическим для достижения высокой молекулярной массы [58, 59, 64].

Сольватирующая способность АДПР только катионов, по сравнению с протонными растворителями приводит к увеличению нуклеофильности фенолятов бисфенолов и, как следствие, увеличению константы скорости реакции. К наиболее подходящим растворителям, пригодным для синтеза полиэфирсульфонов, в которых растворяются исходные мономеры, промежуточные соединения и сам полимер, являются: диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП), N,N-диметилформамид (ДМФА), дифенилсульфон (ДФС), диметилсульфон, сульфолан, бензофенон. В случае использования жидких растворителей синтез полиэфирсульфонов проводят при температуре кипения чистого растворителя (160-190 °С), а в случае использования твердых – температура синтеза может достигать 300 °С.

В большинстве работ, посвященных синтезу ароматических полиэфирсульфонов, в качестве АДПР используют ДМСО. Преимуществами использования ДМСО в качестве растворителя для синтеза является его более высокая сольватирующая способность по сравнению с другими АДПР, малая токсичность и легкодоступность [65, 66].

Группой исследователей предложено проведение синтеза при пониженном давлении [67], при этом удаление воды происходит путем дистилляции, в результате чего отпадает необходимость применения азеотропообразователя. Еще одним преимуществом данного метода является относительно низкая температура синтеза 150 °С и получение полимеров с высокой ММ. Однако, предложенный способ синтеза полиэфирсульфонов не нашел промышленного применения.

Одной из главных задач, стоящих перед исследователями, является получение полимерных материалов с повышенной тепло-, термо-, хемостойкостью, предназначенных для работы в агрессивных средах, в условиях повышенных механических нагрузок. Решением этой задачи является процесс со-

поликонденсации, как эффективный путь совершенствования свойств полимеров, поскольку при сополиконденсации возможно вовлекать в синтез со-мономеров различного строения, а также варьировать их состав.

1.2 Синтез сополимеров ароматических полиэфирсульфонов

Синтез сополимеров открывает возможность комбинации мономерных звеньев с целью изменения эксплуатационных характеристик гомополимера. Для увеличения гибкости макромолекулы полиэфирсульфонов авторы [68] синтезировали сополиэфирсульфоны на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (диана) в среде сульфолана. Сравнительное изучение кинетики поликонденсации 4,4'-дихлордифенилсульфона с бисфенолами различной структуры показало, что по отношению к дигалогенсодержащему мономеру диан проявляет большую реакционную способность по сравнению с 4,4'-дигидроксидифенилсульфоном. В связи с этим синтез сополимера проводят в 2 этапа: на первом получают олигомер на основе менее реакционноспособного мономера, на втором полимер, при введении в реакционную среду диана. Проведенные авторами [69] термические исследования полученных сополимеров методом ДСК показали, что с увеличением содержания групп $-SO_2$ в полимерной цепи увеличивается и температура стеклования, что свидетельствует о повышении жесткости полимерной цепи. Увеличение концентрации 4,4'-дигидроксидифенилсульфона приводит к увеличению термостойкости сополимеров, что также связано с жесткостью полимерной цепи.

Полимеры, содержащие в макромолекуле наряду с сульфо-кетогруппу, представляют большой научный и практический интерес [70-73]. Так, например, сополисульфонкетоны высокой молекулярной массы (до 100 000) могут быть получены реакцией нуклеофильного замещения при проведении синтеза в среде АДПР при высоких температурах [70]. Все сополимеры являются растворимыми в таких растворителях, как ДМАА, ДМФА, ДМСО, N-МП,

хлороформ (ХФ) и тетрагидрофуран.

Авторы [71] представили исследования по синтезу и свойствам сополисульфонкетонов при варьировании бисфенольного мономера (таблица 2). Синтез проводили в среде сульфолана при температуре 220 °С в течение 3 часов. Полученную вязкую смесь растворяют в хлороформе и фильтруют для удаления остаточного карбоната и фторида калия с последующим осаждением в метанол. Полученный белый порошок повторно растворяют в хлороформе и переосаждают в метанол для получения более чистого полимера.

Физико-механические свойства данных сополимеров тесно связаны с их химическим строением и зависят от расположения функциональных групп, а также наличия заместителей в исходных мономерах. Наиболее высокие температуры плавления наблюдаются у сополимеров на основе 2,6-дигидроксинафталина, так как наличие конденсированных бензольных ядер приводит к повышению жесткости макромолекулы полимера. Величины модуля упругости пяти синтезированных структур лежат в интервале значений для аморфного полиэфирсульфона и кристаллического полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и имеют значение от 2,4 до 3,1 ГПа. Сополимеры отличаются высоким значением электрического сопротивления, диэлектрическая проницаемость варьируется от 3,03 до 3,08, а коэффициенты рассеивания приблизительно равны.

Таблица 2

Свойства сополиэфирсульфонокетонов [71]

№	Бисфенольный мономер	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	$T_{\text{ст}}$, °С	$T_{\text{н.д.}}$, °С
1	4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан	0,4	175	475
2	1,4-дигидроксибензол	0,71	186	505
3	1,3-дигидроксибензол	0,30	167	462
4	4,4'-дигидроксибифенил	0,91	206	506
5	2,6-дигидроксинафталин	0,89	199	500

За последние два десятилетия наблюдается повышенный интерес к синтезу серосодержащих полимерных материалов [74-79]. Полифениленсульфид (ПФС) как яркий представитель полигетероариленов отличается высоким сопротивлением внешним нагрузкам при температурах до 240 °С и кратковременным при 270 °С [80, 81]. ПФС обладает прекрасными адгезионными свойствами к металлическим поверхностям, что делает их перспективными материалами для защиты оборудования от коррозии и абразивного износа [82]. ПФС является полукристаллическим полимером, не растворимым в органических растворителях при комнатной температуре. Для придания полимеру аморфности и лучшей растворимости актуальной задачей является синтез сополимеров, содержащих наряду с сульфидными шарнирными группами.

Полифениленсульфидсульфоны (ПФСС) являются аморфными сополимерами с температурой стеклования 212-217 °С, растворимыми в хлорированных и амидных растворителях. Такие структуры мало изучены, и сведения о них ограничиваются лишь патентной литературой [83-86]. Синтезируют сополимеры взаимодействием 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) с 9-ти водным сульфидом натрия, либо с гидросульфидом натрия в присутствии карбонатов щелочных металлов [83, 84]. Реакцию полимеризации проводят в реакторе при 200 °С под давлением в течение 3-5 часов при эквимольном соотношении исходных реагентов [87].

Введение в структуру ПФСС до 50 % кетогруппы приводит к увеличению кристалличности сополимеров и линейному снижению температуры стеклования с 215 до 161 °С. С увеличением содержания кетонных групп увеличивается и температура плавления сополимеров, а растворимость в органических растворителях уменьшается [88].

Синтез ПФСС с эфирными мостиковыми группами получают путем взаимодействия ароматических бисфенолов с ДХДФС и серосодержащим мономером в среде АДПР в две стадии [89]. На первой стадии получают олигомеры на основе ароматических бисфенолов и дигалогенароматических соединений, на второй – полученный олигомер вступает в реакцию с сульфи-

дом натрия. Таким образом, образуются сополимеры с высокими значениями молекулярной массы и физико-механическими свойствами, превосходящие свойства ПФС и ПСФ [89-91] (таблица 3).

Таблица 3

Сравнительная характеристика физико-механических свойств
ПФСС, ПФС и ПСФ

Свойства	ПФСС	ПСФ	ПФС
Плотность, г/см ³	1,40	1,37	1,24
T _{ст} , °С	217	220	187
Предел прочности, МПа	99	86	74
Относительное удлинение при разрыве, %	9,2	17	80
Предел прочности при изгибе, МПа	145	130	114
Модуль упругости при изгибе, МПа	3030	2810	2700

Полиимиды, как и все представители класса высококачественных полимеров отличаются высокими показателями механических свойств. Наличие в полимерной цепи циклических имидных связей придает полимеру кристалличность, высокую вязкость расплава, огнестойкость и термоокислительную стабильность [91-93]. Введение эфирных и сульфоновых групп придают полимеру лучшую перерабатываемость. Несмотря на меньшую температуру стеклования, сополимеры, по сравнению с гомополимером, показывают превосходные механические свойства. В связи с этим, группой исследователей [94] были синтезированы и изучены новые структуры сополимеров на основе различных диангидридов: пиромеллитового (I), бензофенонтетракарбоновой кислоты (II) гексафторизопропилиден дифталиевого ангидрида (III):

Термические свойства сополисульфонимидов

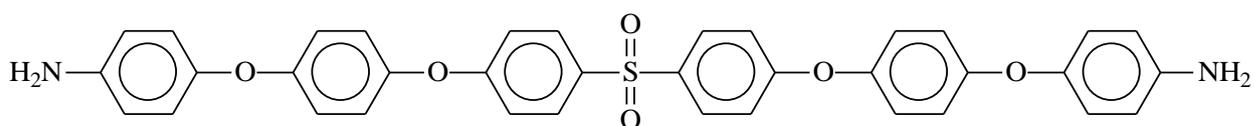
Структура	T _{ст} , °C	T _{н.д.} , °C	T _{5%} , °C
I	269	486	516
II	255	453	496
III	244	425	483
IV	278	352	392
V	261	334	372
VI	239	332	369

Введение нафталиновых групп приводит к повышению температуры стеклования, а, следовательно, и увеличению температуры переработки, а введение объемных заместителей, таких как $-\text{CF}_3$ приводит к снижению не только температуры стеклования, но и термостабильности сополимеров. Как и ожидалось, все шесть структур синтезированных сополисульфонимидов показали отличные результаты по растворимости в ряде органических растворителей.

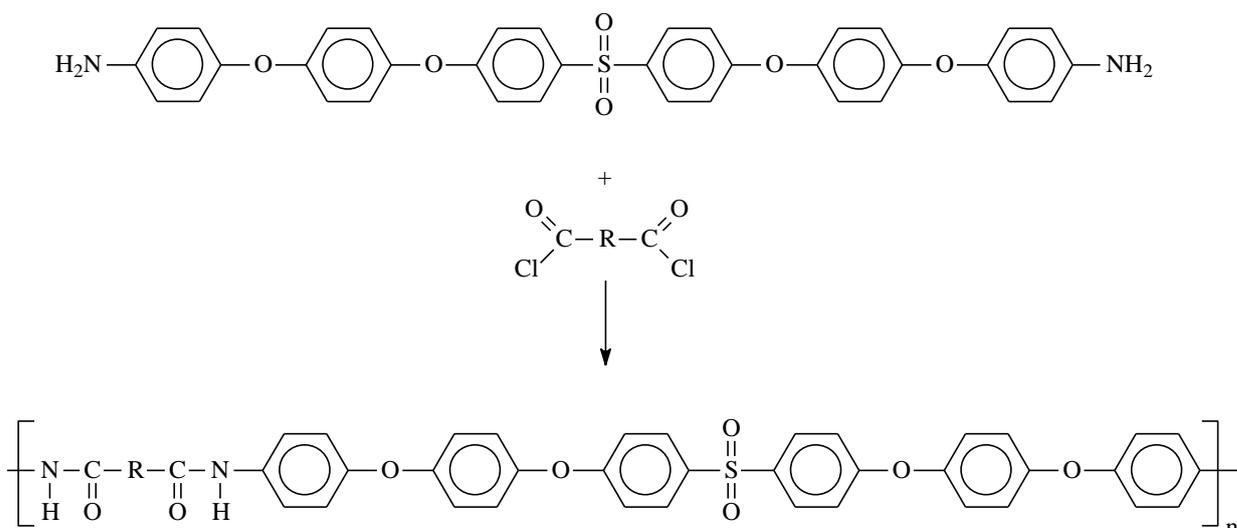
Новые ароматические диамины с сульфоновыми и трифторметильными группами синтезируются в несколько этапов [96]: на первом этапе при взаимодействии 4,4'-дифтордифенилсульфона с N-бромсукцинимидом в присутствии серной кислоты получают 3,3'-дибром-4,4'-дифтордифенилсульфон, который на второй стадии реагирует с 3,5-бис(трифторметил)фенилборной кислотой; на третьей – полученный мономер вступает в реакцию с парааминофенолом с образованием 2,2'-бис[3-(3,5-ди(трифторметил)фенил)-4-(4-амино-феноксифенил)сульфона]. Дальнейший синтез полученного мономера с диангидами различной структуры проводят методом нуклеофильного замещения в АДПР при высоких температурных режимах (190 °C). Приведенная вязкость варьируется в диапазоне 0,64-0,89 дл/г, что указывает на образование сополимеров с высокими значениями молекулярной массы. Это было подтверждено гель-проникающей хроматографией, по результатам ко-

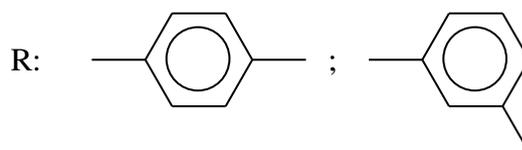
торой синтезированные сополимеры имели молекулярные массы от 58000 до 65000 с полидисперсностью 1,37-1,41.

Синтез и свойства сополимеров на основе полиамида описаны в литературе [97-100]. Большой интерес к синтезу сополимеров объясняется некоторыми недостатками в свойствах полиамида, а именно, плохой растворимостью, высокой абсорбцией влаги, которая оказывает отрицательное влияние на механические свойства, электроизоляционные и диэлектрические характеристики. Для решения этих проблем авторами [100, 101] были синтезированы новые сополисульфонамиды. Наличие в сополиамидах эфирных и сульфоновых групп сыграло важную роль в улучшении растворимости и технологичности полимера без ухудшения термостабильности и механических свойств. Одним из путей синтеза таких сополимеров [102] является синтез диаминов с сульфогруппой на первой стадии:



Полученный диамин перемешивают в ДМАА до полного растворения при 0 °С в течение 0,5 часов, после чего в реакционный сосуд вносят хлорид двухосновной кислоты и постепенно повышают температуру до комнатной:



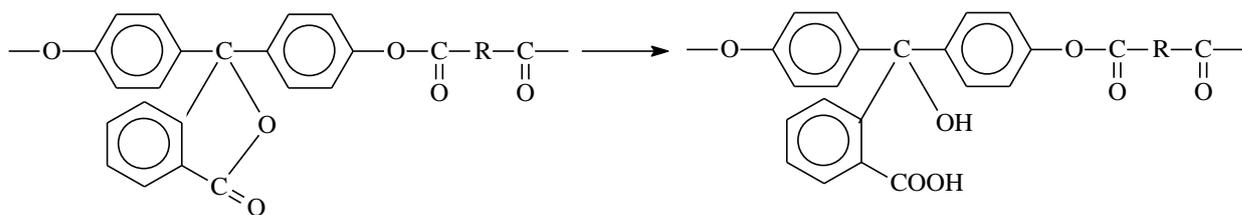


Разработка полимерных материалов с улучшенными термическими свойствами находит широкое применение в авиа- и космической промышленности, электро- и радиотехнике и т.д. Целесообразность использования таких полимеров обусловлена легкостью, вариабельностью состава и широким диапазоном эксплуатационных свойств. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные материалы позволяют прогнозировать свойства полимеров в зависимости от их состава. Из научно-практической литературы известно, что синтез полимеров с жесткими цепями приводит к увеличению температуры стеклования и является одним из эффективных методов получения термо- и теплостойких материалов [103-113]. Для придания жесткости в полимерную макромолекулу вводят мономеры, содержащие объемные боковые циклы (заместители), такие, как 3,3'-бис(4'-гидроксифенил)фталид, 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталид, 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталид, 9,9'-бис(4'-гидроксифенил)флуорен, 9,9'-бис(4'-гидроксифенил)антрон-10, 2-фенил-3,3'-бис (4'-гидроксифенил)фталимидин.

Американскими учеными еще в 1936 году было предложено использование 3,3'-бис(4'-гидроксифенил)фталида (ФФ) как одного из сомономеров в синтезе сложных полиэфиров [114]. Синтезы высокомолекулярных полиэфиров на основе ФФ, выполненные в 60-х годах прошлого столетия, можно считать началом систематического целенаправленного исследования в области кардовых полимеров [115, 116].

В.В.Коршаком и др. были исследованы способы получения полиарилатов на основе ФФ [117-126]. Своей целью исследователи ставили получение однородных сополимеров с улучшенной растворимостью благодаря наличию больших объемных боковых группировок в полимерной цепи. Так же авторами представлялось интересным дальнейшая химическая модификация сополимеров, а именно превращение лактонной группировки звена в полимер,

содержащий гидроксильные и карбоксильные группы, способные в дальнейшем вступать в химические реакции:



Основными методами получения кардовых полиарилатов являются методы равновесной, межфазной и акцепторно-каталитической поликонденсации. Равновесную поликонденсацию проводят либо в расплаве, либо в среде высококипящего растворителя (дилолилметана) с использованием в качестве исходных мономеров 4,4'-дигидроксифталофенона и хлорангидридов дикарбоновых кислот. Синтез проводится при 220 °С в течение 7 часов, по окончании реакции сополимер осаждается петролейным эфиром и промывается ацетоном, метанолом, горячей водой и серным эфиром [116]. При межфазной поликонденсации к раствору фенолята ФФ при быстром перемешивании приливают раствор хлорангидрида изофталевой кислоты в *n*-ксилоле [108,113]. При получении полиарилатов кардового типа методом акцепторно-каталитической поликонденсации в дихлорэтано в присутствии триэтиламина при 50 °С образуется полимер с вязкостью 0,09 дл/г. Образование полимеров с низкими значения приведенной вязкости говорит о плохой растворимости исходных компонентов в дихлорэтано. Проведение же синтеза в бинарной смеси бензол:ацетон способствует образованию полимера с более высокими вязкостными характеристика (1 дл/г) [127].

Следует отметить, что при проведении синтеза в дилолилметано полимер выпадает в осадок и имеет преимущественно глобулярный тип надмолекулярной структуры, как и при получении, методом межфазной поликонденсации. При проведении же синтеза в хлорнафталине, соволе и ряде других высококипящих растворителей полимер не осаждается, а остается в растворе, образуя гомогенную смесь, что способствует образованию фибриллярной структуры с лучшими свойствами эксплуатационных характери-

стик [120,123].

Авторы [125-129] отмечают, что в сильной щелочной среде происходит перегруппировка бокового циклического заместителя из лактонной в хиноидную форму, что не позволяет получать полимеры с высокими значениями молекулярных масс. В связи с этим синтез кардовых полиарилатов проводят с использованием производного 4,4'-дигидроксифталофенона – 2-фенил-3,3'-бис-(4-оксифенил)фталимидина методом межфазной поликонденсации. Замещение в лактонном цикле атома кислорода азотом делает мономер более устойчивым к действию щелочей, что позволяет получать полимеры с высокими молекулярно-массовыми характеристиками. Полученные полимеры отличаются высокими значениями температуры стеклования по сравнению с теми же полимерами на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и хорошей растворимостью в доступных органических растворителях.

Для полного представления о влиянии боковых циклических группировок различного строения [130] были синтезированы полиарилаты на основе 9,9'-бис-(4-оксифенил) антрона-10 [131], 2-фенил-3,3'-бис-(4-карбоксифенил)фталимидина [132] и 9,9'-бис-(4-карбоксифенил)антрона-10 [133]. Синтез таких сополимеров можно провести как методом высоко- и низкотемпературной поликонденсации, так и методом межфазной поликонденсации. Температуры размягчения полиарилатов с антроновыми группировками лежат выше чем у соответствующих полиарилатов на основе ФФ и фенолфлуорена. Очевидно, это связано с частичной кристаллизацией сополимеров во время их переработки в изделия, что приводит к повышению максимальных границ работоспособности.

Положительный эффект влияния боковых объемных заместителей на свойства полиарилатов стимулировал многих авторов исследовать синтез и свойства полимеров различных классов.

Ароматические простые полиэфиры, бесспорно, занимают лидирующее место в таких областях применения, как авиакосмическая промышленность, электроника и электротехника и т.д. Возрастающий интерес к полимерным

материалам, способным сохранять свои эксплуатационные свойства до 300 °С, ставит перед исследователями задачи, связанные с разработкой таких материалов.

Среди простых полиэфиров с кардовыми циклическими группировками [134-143] полиэфирсульфоны остаются менее изученными.

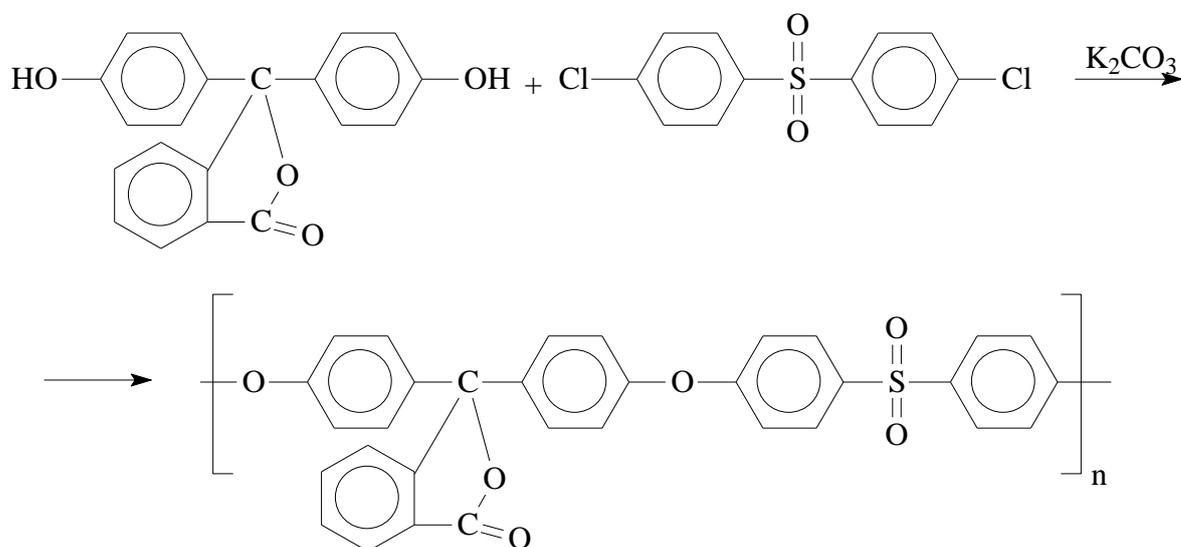
Полиэфирсульфоны с кардовыми фрагментами являются важным классом высокоэффективных технических термопластов. Они обладают уникальными свойствами, включая хорошую обрабатываемость, термическую стабильность и хорошие изоляционные и механические свойства, а также отличную химическую стойкость, благодаря чему широко используются в качестве ионообменных, водоочистных и газоразделительных мембран. Наиболее широко в качестве кардового мономера применяется ФФ, что связано с его доступностью и низкой стоимостью.

Полиэфирсульфоны (ПЭС) с кардовыми фрагментами ФФ могут быть синтезированы многими способами, включая реакцию Ульмана, катализируемую никелем, электрофильным замещением по Фриделю-Крафтсу и нуклеофильным ароматическим замещением.

Синтез ПЭС с кардовыми фрагментами реакцией ароматического нуклеофильного замещения включает реакцию стехиометрических количеств мономеров и избытка карбоната калия в полярных апротонных растворителях, таких как N,N-диметилацетамид или N-метилпирролидон. Толуол обычно используют для удаления воды, образовавшейся на ранней стадии реакции, путем азеотропной перегонки, толуол затем удаляют, и реакция поликонденсации протекает при высокой температуре в атмосфере азота в течение нескольких часов.

Синтез кардовых ПЭС проводят по методу нуклеофильного замещения в среде АДПР в присутствии щелочного агента. Синтез ПЭС на основе ФФ и 4,4'-дихлордифенилсульфона авторы [144-146] проводили в несколько этапов: на первом этапе получали дикалиевую соль ФФ в ДМСО, на втором проводили поликонденсацию с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, на третьем –

выделение целевого продукта из реакционной смеси. Для очистки полимера от низкомолекулярных продуктов реакции его растворяли в хлороформе и осаждали в абсолютный этиловый спирт.



Сополисульфоны на основе 2,2-бис-(4'-оксифенил)-пропана и мономеров с кардовыми циклическими группировками (ФФ, фенолфлуорена) [145] можно синтезировать при одновременной загрузке исходных компонентов в среде АДПР. Полученные полимеры являются аморфными и растворяются в таких растворителях, как метиленхлорид, хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтан, тетрагидрофуран и т.д.

Авторами [146] проведена серия синтезов по влиянию структуры как бисфенолов, так и галогенсодержащих мономеров на кинетику реакции поликонденсации (таблица 5). Высокая реакционная способность 2,2'-бис-(4'-оксифенил)пропана в сравнении с кардовыми мономерами обусловлена наличием электронодонорной группы.

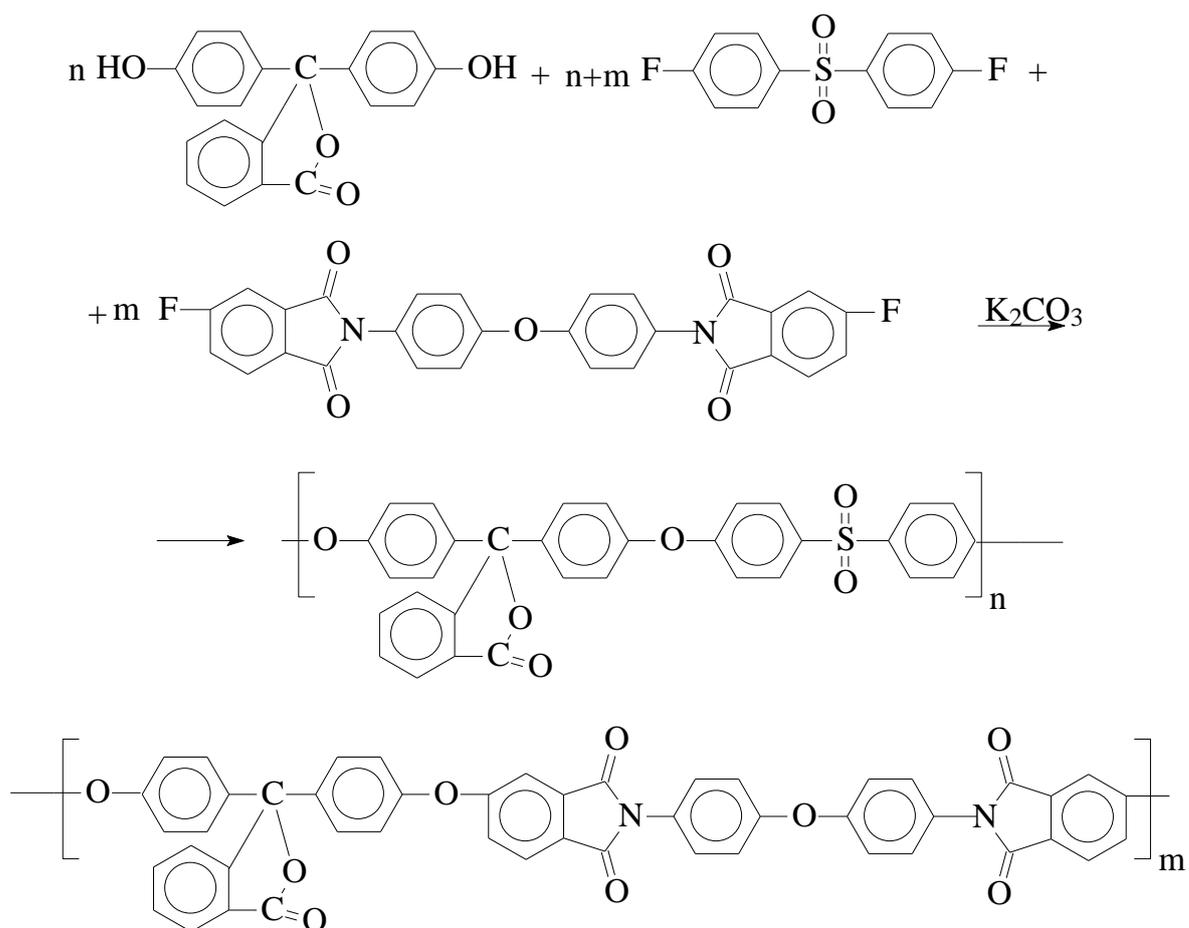
Условия синтеза кардовых полисульфонов

№	Бисфенол	Дигалоген-производное	T, °C	τ, час	[η], дл/г в ХФ
1	Диан	ДХДФС	175	4	0,88
2	4,4'-дигидроксифталофенон	ДХДФС	190	4	0,20
3	4,4'-дигидроксифталофенон	ДФДФС	165	6	0,78
			185	4,5	1,2
4	Имид 4,4'-дигидроксифталофенона	ДФДФС	170	3	1,40
5	Аниlid 4,4'-дигидроксифталофенона	ДФДФС	165	18	0,30
6	Фенолантрон	ДФДФС	165	6	0,24
			180	10	0,65
7	Фенолфлоурен	ДФДФС	185	3	0,33
8	Фенолфлоурен	ДХДФС	185	3,5	0,13
9	Фенолаценафтенон	ДФДФС	175	8	0,10

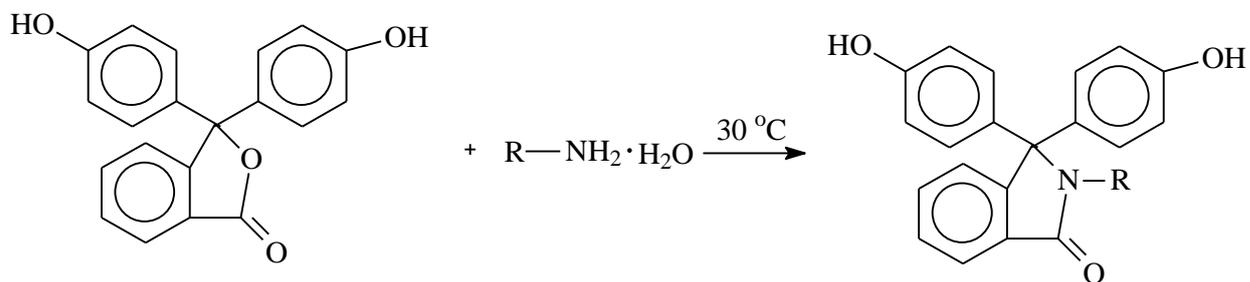
Феноляты фенолантрона, фенолфлоурена и анилида ФФ плохо растворимы в ДМСО и выпадают из реакционной среды при температуре ниже 180 °С.

Введение в структуру кардового ПЭС *n*-оксибензойной кислоты [147-149] позволяет получать методом акцепторно-каталитической поликонденсации полимеры с высокими значениями приведенной вязкости.

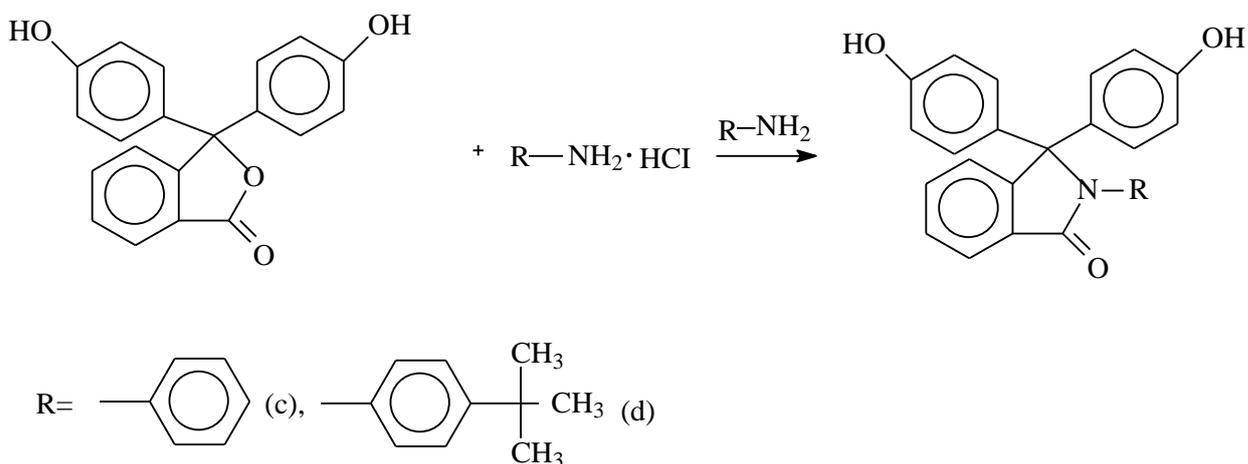
Полисульфонимиды с кардовыми циклами [150] синтезируют при одновременной загрузке исходных мономеров в среде таких высококипящих растворителях, как ксилол и сульфолан при 180 °С в течение 3,5 часов и при 200 °С – 8 часов соответственно. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и осаждают в этиловый спирт в виде порошка, полученный порошок фильтруют и промывают от низкомолекулярных продуктов реакции.



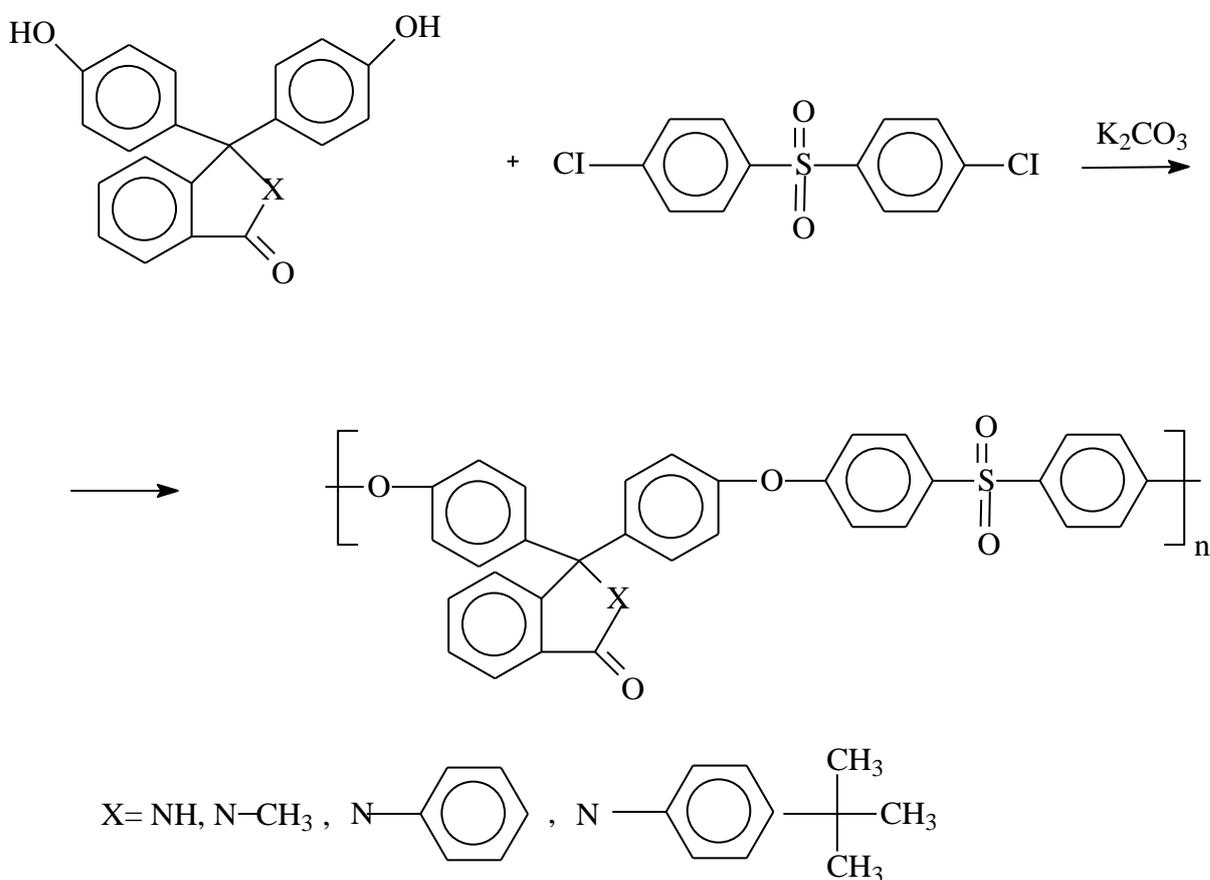
Другой группой исследователей [151] проведены синтезы кардовых полиариленэфирсульфонов, содержащих фталимидные группировки. На первом этапе синтезированы новые бисфенольные мономеры (1a-d), содержащие фталимидные группы реакцией ФФ с аммиаком, метиламином, анилином и 4-трет-бутиланилом, соответственно:



R= H (a), —CH₃ (b)



Затем высокотемпературной поликонденсацией по механизму нуклеофильного замещения взаимодействием синтезированных новых мономеров с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в среде ДМСО с использованием карбоната калия получены новые кардовые полиариленэфирсульфоны с фталимидными группировками:



Все синтезированные полимеры проявляют хорошую растворимость в

апротонных полярных растворителях, высокую термическую стабильность и хорошие механические свойства. Введение объемных фталимидных фрагментов повышает газопроницаемость, что позволяет их использовать в качестве мембран.

Сочетание в структуре полисульфона кетогрупп, кардовых и адамантовых фрагментов позволяет получать сополимеры с оптической прозрачностью без изменения термических свойств [152]. Синтез таких сополимеров проводится при одновременной загрузке в реакционную емкость 4-фтор-4'-(((фторбензоил)фенил)-окси)дифенилсульфона), 9,9'-бис(4-гидроксифенил)флуорена и 2,2'-бис(4-гидроксифенил)адаманта, в качестве растворителя используется сульфолан. Синтез проводят при 160 °С в течение 4 часов, при 200 °С – 10 часов. Полученную вязкую смесь разбавляют хлороформом и осаждают в этиловый спирт, полученный белый порошок промывают горячим ацетоном.

Группой исследователей [153] был проведен и изучен синтез кардовых полиариленэфирсульфонов и полиариленэфиркетонов, содержащих алкильные заместители на основе бис(4-фторфенил)кетона или бис(4-фторфенил)сульфона с различными алкилзамещенными фенолфталеинами (4,4'-дигидроксифталофенон, 2,2'-диметилфенолфталеин, 2,2',5,5'-тетраметилфенол-фталеин, 2,2'-диизопропил-5,5'-диметилфенолфталеин) путем поликонденсации методом нуклеофильного замещения в среде ДМСО с использованием K_2CO_3 в качестве катализатора. Полученные полимеры растворимы в различных обычных полярных растворителях, и прозрачные, бесцветные и прочные пленки могут быть легко отлиты из 1,1',2-трихлорэтанового раствора. Их прочность на растяжение, удлинение при разрыве и модуль упругости при растяжении находились в диапазоне от 70,5 до 97,1 МПа, 4,49-7,81 % и 1,69-2,27 ГПа, соответственно. Полученные полимеры имели достаточно высокие температуры стеклования от 207 до 269 °С и показали довольно хорошую термическую стабильность выше 410 °С.

В работе [154] авторами синтезированы блок-сополимеры полиэфир-

эфиркетона/полиариленэфирсульфонфенолфталеина реакцией поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения на основе олигомеров ПЭЭК с галогеновыми концевыми группами и олигомеров ПАЭСФФ с гидроксильными группами в среде дифенилсульфона при температуре 250-320 °С в течение 3-4 часов. Олигомеры ПАЭСФФ с гидроксильными концевыми группами были получены реакцией 4,4'-дихлордифенилсульфона с фенолфталеином в присутствии водного раствора гидроксида натрия в сульфолане. Олигомеры ПЭЭК с F-концевыми группами синтезировали реакцией 4,4'-дифторбензофенона и гидрохинона в дифенилсульфоне в присутствии карбоната натрия и карбоната калия. Полученные блок-сополимеры обладают кристаллической структурой и имеют высокие механические свойства, превосходящие ПЭЭК.

Несмотря на превосходные механические свойства, полиэфирсульфоны обладают низкой адгезией к различным поверхностям. Для решения этой проблемы авторами [155] был предложен синтез эпокисоединений на основе олигосульфонов ФФ. Синтез полимера пошел в несколько стадий: на первой получали динатриевую соль ФФ в ДМСО, затем приливали 50 %-ый раствор 4,4'-дихлордифенилсульфона в горячем бензоле, смесь выдерживали при 160 °С 3 часа, охлаждали до 80 °С и в реакционную смесь добавляли эпихлоргидрин, синтез проводили в течение 2 часов. Полученный раствор разбавляли метиленхлоридом и осаждали в изопропиловый спирт. Полученный сополимер проявляет хорошую адгезию к таким материалам, как стекло, фарфор и металлические подложки.

Таким образом, введение кардовых фрагментов ФФ в структуру полимеров приводит к повышению термических свойств, при этом, повышая жесткость основной цепи, разрыхляет полимер, что способствует улучшению растворимости. Высокая теплостойкость и термостойкость таких полимеров обеспечивает стабильность физико-механических и особенно диэлектрических характеристик.

1.3 3D-печать методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити

В настоящее время для получения изделий из полимерных материалов, все большую популярность приобретает так называемое аддитивное производство или 3D-печать. В отличие от традиционных способов переработки полимеров (экструзия, литье под давлением, прессование) новая технология позволяет получать объекты любой степени сложности и геометрии на основе цифровой модели. Построение объекта происходит последовательным нанесением полимерных слоев, которые отображают контуры модели. 3D-печать имеет огромный потенциал для сокращения, как времени цикла, так и стоимости производства изделия [156].

Изготовленные 3D-изделия могут применяться во многих отраслях, например, медицине [157], оборонной и авиакосмической промышленности [158], робототехнике и т.д.

В настоящее время можно выделить ряд основных методов аддитивного производства, основные различия которых заключаются в методе нанесения слоев и используемых расходных материалах (это могут быть металлы, полимеры, керамика):

- экструзионный метод, где моделирование происходит за счет послойного нанесения расплавленной полимерной нити (англ. Fused Deposition Modeling (FDM)). Термопластичный моделирующий материал, диаметр которого составляет 1,78 мм, подаётся через экструзионную (выдавливающую) головку с контролируемой температурой, нагреваясь в ней до полужидкого состояния. Выдавливающая головка наносит материал очень тонкими слоями на неподвижное основание. Головка выдавливает материал с очень высокой точностью. Последующие слои ложатся на предыдущие, отверждаясь и соединяясь друг с другом;

- порошковый метод, селективное (выборочное) лазерное спекание (англ. Selective Laser Sintering (SLS)), при котором используются металличе-

ские, керамические, пластиковые порошки, а спекание слоев происходит за счет лазерного или теплового излучения. Существенным преимуществом SLS-процесса является отсутствие так называемых поддержек при построении модели;

- стереолитография (англ. Stereo Lithography Apparatus (SLA)), метод полимеризации, при котором используются в качестве модельного материала специальные фотополимерные смолы, которые облучаются ультрафиолетовым лазером.

Более доступными технологиями являются послойное нанесение расплавленной полимерной нити и послойное лазерное сплавление/спекание полимерных порошков, которые могут использоваться не только для создания прототипов, но и для получения готовых изделий.

Метод послойного нанесения расплавленной нити полимера (ПНРНП) или FDM является быстро развивающейся технологией 3D-печати. Преимущества этой технологии [159] заключаются в простоте переработки материала, низких затратах на техническое обслуживание, компактных размерах оборудования [160]. Основным недостатком FDM является узкий диапазон доступных материалов [161]. Многие коммерческие 3D-принтеры могут печатать только полилактидом (ПЛА) и акрилонитрилбутадиенстиролом (АБС).

Перспективными для применения в FDM технологиях являются суперконструкционные полимеры, которые значительно превосходят свойства остальных материалов, используемых в данном методе печати. Они имеют высокую термостойкость, механическую прочность, химическую стабильность, радиационностойкость, биологическую совместимость [162] и могут быть использованы в широком спектре областей, таких, как аэрокосмическая, автомобильная, электронная и медицинская промышленность. На сегодняшний момент на рынке представлено только 4 марки высокотермостойких суперконструкционных полимеров для применения в аддитивных технологиях методом FDM – это полифениленсульфон марки PPSF фирмы Stratasys, полиэфиримид марок Ultem 1010 и Ultem 9085 и полиэфирэфиркетон марки PEEK

Victrix.

Как отмечают авторы патента [163], принадлежащего фирме Stratasys, практически все коммерческие высокотемпературные термопласты в чистом виде непригодны для 3D-печати в связи с высокими значениями вязкости расплава. Поэтому для повышения их технологичности используют различные модификаторы ударной вязкости. Так, единственный известный материал для 3D-печати PPSU фирмы Stratasys представляет собой смесь полифениленсульфона марки Radel® R 5600 NT (Solvay Advanced Polymers, L.L.C.) и поликарбоната марки Lexan® (General Electric Plastics). Авторами другого патента [164], принадлежащего этой же фирме, для снижения адгезии между модельным полимерным материалом и материалом поддержки предложено использование в качестве полимерного материала для 3D-печати смеси полифениленсульфона с поликарбонатом и силиконом. Как отмечают авторы, применение силикона предотвращает забивание сопел фильеры.

Компания Stratasys (США), лидер в отрасли FDM-печати, помимо полимер-полимерных композитов, серийно производит только угленаполненный полиамид. В одной из работ [165] был опробован экспериментальный композиционный материал – нить производства Stratasys на основе полиэфиримида с содержанием 10 % дискретных углеволокон, однако результаты механических испытаний полученных образцов оказались неудовлетворительными в связи с содержанием большого количества пор в полученных образцах.

При этом совокупность экспериментальных данных, полученных к настоящему времени в мире, показывает, что свойства 3D-изделий, полученных из полимерных материалов, уступают литьевым, а большинство 3D-печатных полимерных продуктов по-прежнему используются в качестве концептуальных прототипов, а не функциональных изделий [166]. Такие недостатки ограничивают широкое промышленное применение 3D-печатных полимеров.

Для повышения прочностных свойств полимерных материалов, ис-

пользуемых для 3D-печати, их модифицируют, включая в структуру дополнительные функциональные группы, или получают на их основе композиты и нанокомпозиты. С целью повышения прочностных свойств полимерных материалов для 3D-печати используют большое разнообразие добавок, как органических, так и неорганических [167, 168]. Например, повышение модуля при растяжении достигается путем добавления в АБС частиц железа или меди [169], улучшение износостойкости – путем добавления в полиамид-6 алюминия и оксида алюминия (Al_2O_3) [170], а повышение диэлектрической проницаемости - путем добавления керамических [171, 172] или вольфрамовых [173] частиц в такие полимеры, как АБС, полипропилен, поликарбонат и др.

Так, в работе Castles и др. [174] продемонстрирована печать алмазных фотонно-кристаллических структур с использованием композита на основе АБС пластика и титаната бария ($BaTiO_3$) с помощью FDM технологии. Повышение диэлектрической проницаемости АБС наблюдалось за счет включения частиц $BaTiO_3$. При добавлении 70 масс. % $BaTiO_3$ относительная диэлектрическая проницаемость печатного композита увеличивалась на 240% по сравнению с относительной диэлектрической проницаемостью чистого полимера.

Одной из проблем для процесса печати методом FDM является искажение напечатанных изделий, что обусловлено тепловым расширением полимера. Добавление металлических частиц в полимеры оказалось эффективным решением этой проблемы [175]. При добавлении меди и железа композиты АБС показали значительное снижение коэффициента теплового расширения, поэтому искажение печатных образцов значительно сократилось.

Другая особенность процесса печати методом FDM – это анизотропия свойств 3D-печатных изделий, которая, в зависимости от применения, может быть преимуществом или недостатком. Если напечатанное изделие должно использоваться в условиях изотропного нагружения, низкие прочность на растяжение и модуль упругости в направлении, перпендикулярном ориента-

ции построения объекта при печати [176], может привести к повреждению напечатанного изделия. Для снижения анизотропии механических свойств. Perez и др. [177] ввели в АБС в качестве наполнителя термопластичный эластомер; результаты испытания на растяжение напечатанных образцов продемонстрировали уменьшение разницы между прочностью на разрыв в продольном и перпендикулярном направлении в два раза, что указывает на уменьшение анизотропии механических свойств.

Типичные короткие волокна, такие как стекловолокна (СВ) [178] и углеродные волокна (УВ) [179-183], использовались как наполнители для улучшения механических свойств АБС для 3D-печати.

В работе [179] исследовано влияние ориентации волокон и пористости на свойства напечатанных деталей из армированного углеродным волокном АБС. Отмечено, что ориентация волокон и пористость композитов играют важную роль в определении свойств конечных изделий.

Поскольку пустоты, образовавшиеся во время процесса печати, значительно ухудшают механические свойства печатных композитов, исследователи приложили много усилий для изучения того, как уменьшить образование пустот. Недавно было обнаружено, что для уменьшения пористости в печатных образцах в полимер могут быть добавлены расширяемые микросферы [184]. Tekinalp и др. [179] продемонстрировали, что введение в АБС углеродного волокна позволяет увеличить прочность на растяжение и модуль упругости на 115 % и 700 % соответственно при содержании волокон до 40%. В работе [185] также изучали влияние содержания углеродных волокон на механические свойства композиций на основе АБС, напечатанных методом FDM. Наилучшая печать наблюдалась при наполнении АБС волокном в количестве 5 масс. %. Более высокое наполнение волокном ухудшало качество печатных деталей из-за более высокой пористости.

Ряд исследований посвящен 3D-печати композитов на основе непрерывных волокон [186-189]. Было обнаружено, что на механические свойства композитов ПЛА с непрерывным волокном влияют толщина слоя осаждения,

температура разжижения, интервал между слоями и скорость печати [187]. Мацузаки и др. [189] сообщили, что модуль упругости при растяжении и прочность трехкомпонентных композитов ПЛА с непрерывным углеродным волокном составляют $19,5 (\pm 2,08)$ ГПа и $185,2 (\pm 24,6)$ МПа, соответственно, что составляет 599 % и 435 % от модуля упругости при растяжении и прочности чистого образца ПЛА. Это улучшение механических свойств намного больше по сравнению с армированными короткими волокнами с усиленным волокном ПЛА. Однако, в некоторых случаях в печатных образцах все еще существуют нерегулярность и разрыв волокон. Хотя механические свойства композитов были в значительной степени улучшены по сравнению с чистым полимером, улучшение было ниже теоретического значения, вычисленного правилом смеси [186, 188].

Наноматериалы такие, как углеродные нанотрубки [190-192], графен [193, 194], графит [193, 195], керамика [196, 197] и металлические наночастицы [198, 199], часто обладают уникальными механическими, электрическими и тепловыми свойствами. Таким образом, добавление наноматериалов в полимеры для печати могло бы обеспечить создание высокоэффективных функциональных композитов. Наноматериалы используются для улучшения механических свойств печатных композитных деталей. Добавление 5 масс. % диоксида титана (TiO_2) [195], 10 масс. % углеродного нановолокна [200] или 10 масс. % многослойных углеродных нанотрубок [201] показало увеличение прочности на растяжение на 13,2 %, 39 % и 7,5 % напечатанных композитных деталей по сравнению с ненаполненными полимерными частями, соответственно, но все печатные образцы демонстрировали уменьшение удлинения при разрыве и в общем более хрупкие свойства. Wei и др. [202] впервые продемонстрировали усиленный армированным графеном композит АБС с повышенной электропроводностью, который может быть напечатан FDM принтером. При добавлении 5,6 масс. % графена электропроводность нанокompозитов на основе АБС возросла на порядок. Для улучшения термической стабильности печатных нанокompозитов предлагается включение в полимер-

ную матрицу нано-TiO₂ [203] и наноглины [203-207].

Промышленно производимые композитные нити для 3D-печати в основном получают на основе стандартных пластиков, термические и механические свойства которых не позволяют использовать их для деталей, эксплуатирующихся при повышенных температурах и нагрузках.

Опубликовано [208], что компания 3 Dynamic Systems (Великобритания) производит угленасыщенный композит (на неизвестной полимерной матрице), однако судя по температуре переработки (215 °C), температура эксплуатации данного композита не превышает 120 °C. Встречаются данные о разработке композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона и полиэфиримида компанией Arevo Labs (США), однако ничего не известно об их свойствах и о промышленном производстве [209]. Единственной известной компанией, осуществляющей продажу угленасыщенного полиэфиримида, является 3DXTech [210].

Другая доступная информация, касающаяся композитов на основе суперконструкционных материалов для 3D-печати, носит в основном рекламный характер. В основном это экспериментальные образцы, не поступившие на рынок [211, 212].

Таким образом, несмотря на то, что трехмерная печать полимерных материалов в последние годы претерпела значительные изменения, она по-прежнему недоступна большинству отраслей. В первую очередь, широкое применение 3D-печати сильно ограничено небольшим ассортиментом полимеров, пригодных для печати. В настоящее время только термопластичные полимеры с низкой температурой стеклования и подходящей вязкостью, несколько порошкообразных материалов и фотополимеров могут быть использованы в трехмерной печати.

Очевидно, что ограниченное количество материалов не может соответствовать разнообразию требований промышленности и, следовательно, ассортимент материалов для 3D-печати должен увеличиваться. Синтез полимеров со специальными свойствами, открытие новых наполнителей и поиск

подходящих композиций имеют решающее значение для повышения универсальности технологии 3D-печати.

Резюмируя рассмотренный в литературном обзоре массив информации, можно сделать следующие выводы:

- одним из распространенных и перспективных путей синтеза ароматических полиэфирсульфонов и сополимеров на их основе на сегодняшний день остается метод высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения дигалогенарилсульфонов с бисфенолами в среде апротонных диполярных растворителей в присутствии карбонатов щелочных металлов;

- исследования последних лет убедительно показали эффективность применения процесса сополиконденсации для регулирования свойств полимеров в нужном направлении;

- перспективность синтеза сополимеров с кардовыми фрагментами, повышающими теплостойкость полимеров, обусловлена расширением сфер применения и использования полимерных материалов с повышенными термическими свойствами в авиа- и космической промышленности, электро- и радиотехнике и др.;

- быстрые темпы роста развития аддитивных технологий стимулируют увеличение потребности в материалах, применимых в 3D-печати, в частности, суперконструкционных полимерных материалов с повышенными эксплуатационными и технологическими свойствами, позволяющими получать сложные высоконагруженные функциональные изделия;

- в настоящее время наиболее распространенными полимерными материалами, используемыми для прототипирования 3D-объектов методом FDM, являются АБС-пластики, полиэтилен, полипропилен, полиамид, поликарбонат, полилактид, полиэтилентерефталат, фотополимеризующиеся акрилаты и метакрилаты, эпоксидные смолы; перечень коммерчески применяемых в SLS полимеров ограничен в основном ПА 12 и ПА 11, реже применяется ПЭЭК.

Анализ мировой научной литературы в области исследований выявил круг вопросов, которые к настоящему времени остаются малоисследованными и не решенными. Так, в настоящее время основное внимание в публикациях организаций, наиболее широко занимающихся аддитивными технологиями (3D Systems Inc., Stratasys Inc., Massachusetts Inst. of Technology), уделяется отработке условий сплавления или спекания полимерных материалов и их влиянию на характеристики получаемых материалов и изделий. При этом, работы, касающиеся исследования влияния условий синтеза полимеров на свойства, определяющие возможность их применения в технологиях 3D-печати, в литературных источниках отсутствуют. Что касается ароматических полифениленсульфонов, применяемых в аддитивных технологиях, можно отметить, что, по сути, с этим полимером работает только одна фирма – Stratasys. При этом напечатать трещиностойкие изделия из чистого полимера, как отмечено в ряде патентов, им не удалось. Крупные модели (т.е. приблизительно 100 кубических дюймов или больше), изготовленные из полифениленсульфона методом 3D-печати, как отмечают в Stratasys [213], дают трещины практически сразу после изготовления. Мелкие изделия, особенно имеющие острые углы, также имеют низкую трещиностойкость. Поэтому единственная марка в мире для 3D-печати на основе полифениленсульфона для повышения трещиностойкости содержит до 20 % поликарбоната, что при этом значительно снижает тепло- и термостойкость материала.

Таким образом, в настоящее время в мире отсутствует научно-технический задел, позволяющий эффективно использовать в аддитивных технологиях суперконструкционные полимеры, в частности, ароматические полифениленсульфоны. Свойства получаемых 3D-изделий ограничиваются свойствами известных материалов, которые подбираются эмпирическим путем и не всегда достигаются при 3D-печати. Отсутствие знаний о влиянии структуры полимеров, молекулярной массы, термостойкости, усадки и др. параметров на свойства 3D-изделий приводит к тому, что по свойствам 3D-изделия значительно (на 30-40 %) уступают литьевым изделиям.

В связи с этим создание научных основ направленного синтеза полимерных материалов, которые могут обеспечить получение 3D-изделий с требуемыми эксплуатационными свойствами, является актуальным и может обеспечить масштабный прорыв в новой перспективной области 3D-печати, а выбранное в данной диссертационной работе направление исследований является своего рода уникальным.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества и растворители

Чистоту используемых в работе реагентов и растворителей проверяли по температуре плавления и показателю преломления.

4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) – Alfa Aesar, 99% степени чистоты, очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой в вакууме при 100 °С. $T_{пл} = 145\text{ °С}$ ($T_{пл} = 143\text{-}146\text{ °С}$)

4,4'-дигидроксифенил (ДГДФ) – китайского производства марки «хч» сушили в вакууме при 100 °С и использовали без дополнительной очистки. $T_{пл} = 284\text{ °С}$ ($T_{пл} = 284\text{-}285\text{ °С}$)

4,4'-дигидроксифталофенон (ФФ) – «Реахим», марки «хч» сушили в вакууме при 100 °С и использовали без дополнительной очистки. $T_{пл} = 261,5\text{ °С}$ ($T_{пл} = 261\text{-}263\text{ °С}$)

Карбонат калия (K_2CO_3) – «Вектон», марки «чда» предварительно измельчали и сушили в вакууме при 100 °С.

Щавелевая кислота, 2-х водная – «Вектон», марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Соляная кислота – «Вектон», марки «осч» использовали без дополнительной очистки.

Гидроксид натрия (NaOH) – «Вектон», марки «хч» дополнительной очистке не подвергали.

Диметилсульфоксид (ДМСО) – «Вектон», марки «хч» дополнительной очистке не подвергали. $T_{кип} = 189\text{ °С}$, $n_D^{20} = 1,4783$.

N,N-диметилацетамид (ДМАА) – «Вектон», марки «имп» дополнительной очистке не подвергали. $T_{кип} = 165\text{ °С}$, $n_D^{20} = 1,4376$.

N-метилпирролидон (N-МП) – «Вектон», марки «имп» дополнительной очистке не подвергали. $T_{кип} = 202\text{ °С}$, $n_D^{20} = 1,4684$.

Хлороформ (ХФ) – «Реахим», марки «хч» использовали без предвари-

тельной очистки. $T_{\text{кип}} = 61 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4455$.

Изопропиловый спирт (ИС) – «Реахим», марки «хч» использовали без предварительной очистки. $T_{\text{кип}} = 82,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3776$.

Толуол – «Вектон», марки «хч» дополнительной очистке не подвергали. $T_{\text{кип}} = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4969$

2.2 Методики синтеза полифениленсульфона и сополимеров на его основе с 4,4'-дигидроксифталофеноном

Синтез ПФСу в ДМСО.

В четырехгорлый реакционный сосуд объемом 500 мл, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 55,8 г (0,3 моль) ДГДФ, 86,1 г (0,3 моль) ДХДФС, 69,1 г (0,45 моль) карбоната калия, 270 мл ДМСО и 100 мл толуола. Реакционную массу нагревают до $135 \text{ }^\circ\text{C}$ при непрерывном перемешивании в токе инертного газа. После отгонки воды и азеотропообразователя поднимают температуру до $160 \text{ }^\circ\text{C}$ и проводят синтез до достижения требуемой вязкости. После чего раствор полимера охлаждают до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ и добавляют 7 г щавелевой кислоты в 50 мл ДМСО. Затем раствор полимера фильтруют от образовавшихся в ходе синтеза солей и высаживают методом распыления в дистиллированную воду. Промывают полимер многократно горячей дистиллированной водой и сушат при температуре $170 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакуумно-сушильном шкафу.

Для получения полимеров с концевыми функциональными группами – СІ и для регулирования ММ использовали данную методику получения при мольном соотношении ДГДФ:ДХДФС 1:1,0156.

Синтез ПФСу в N-МП.

В четырехгорлый реакционный сосуд объемом 500 мл, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 55,8 г (0,3

моль) ДГДФ, 86,1 г (0,3 моль) ДХДФС, 69,1 г (0,45 моль) карбоната калия, 470 мл N-МП. Реакционную массу нагревают до 202 °С при непрерывном перемешивании в токе инертного газа. После отгонки воды и достижения температуры паров соответствующей температуре кипения N-МП, отгонку N-МП прекращают и проводят синтез до достижения требуемой вязкости, после чего раствор полимера охлаждают до 90 °С и добавляют 7 г щавелевой кислоты в 50 мл N-МП. Затем раствор полимера фильтруют от образовавшихся в ходе синтеза солей и высаживают методом распыления в дистиллированную воду. Промывают полимер многократно горячей дистиллированной водой и сушат при температуре 170 °С в вакуумно-сушильном шкафу.

Для получения полимеров с концевыми функциональными группами – СІ и для регулирования ММ использовали данную методику получения при мольном соотношении ДГДФ: ДХДФС 1:1,0156.

Синтез ПФСу в ДМАА.

В четырехгорлый реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 55,8 г (0,3 моль) ДГДФ, 86,1 г (0,3 моль) ДХДФС, 69,1 г (0,45 моль) карбоната калия, 470 мл ДМАА. Реакционную массу нагревают до 165 °С при непрерывном перемешивании в токе инертного газа. После отгонки воды и достижения температуры паров соответствующей температуре кипения ДМАА отгонку ДМАА прекращают и проводят синтез в течение 4 ч. После чего раствор полимера охлаждают до 90 °С и добавляют 7 г щавелевой кислоты в 50 мл ДМАА. Затем раствор полимера фильтруют от образовавшихся в ходе синтеза солей и высаживают методом распыления в дистиллированную воду. Промывают полимер многократно горячей дистиллированной водой и сушат при температуре 170 °С в вакуумно-сушильном шкафу.

Для получения полимеров с концевыми функциональными группами – СІ и для регулирования ММ использовали методику получения ПФСу в ДМАА при мольном соотношении ДГДФ: ДХДФС 1:1,0156-1,1.

Исследование влияния различных параметров поликонденсации на ММ и физико-механические свойства полимеров выполнено на основании данной методики.

Синтез сополимера ПФСу с ФФ в ДМАА.

Синтез ПФСуФФ проводили в соответствии с оптимизированной нами методикой. Исследование влияния различных параметров поликонденсации на ММ и физико-механические свойства полимеров выполнено на основании данной методики. В качестве примера приведена методика синтеза с 30 % ФФ и 3,5 % избытка ДХДФС.

В четырехгорлый реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 39,1 г (0,21 моль) ДГДФ, 28,6 г (0,09 моль) ФФ, 89,1 г (0,3105 моль) ДХДФС, 69,1 г (0,45 моль) карбоната калия, 470 мл ДМАА. Реакционную массу нагревают до 165 °С при непрерывном перемешивании в токе инертного газа. После отгонки воды и достижения температуры паров соответствующей температуре кипения ДМАА отгонку ДМАА прекращают и проводят синтез в течение 4 ч. После чего раствор полимера разбавляют 100 мл ДМАА, охлаждают до 90 °С и добавляют 7 г щавелевой кислоты в 50 мл ДМАА. Затем раствор полимера фильтруют от образовавшихся в ходе синтеза солей и высаживают методом распыления в смесь дистиллированной воды и изопропилового спирта. Полимер многократно промывают горячей дистиллированной водой и сушат при температуре 170 °С в вакуумно-сушильном шкафу.

2.3 Методы исследования синтезированных полимеров

2.3.1 Исследование структуры и молекулярно-массовых характеристик

Исследования структуры полимеров проведены *методом ИК-спектроскопии* на ИК-спектрометре «Spectrum Two» (Perkin Elmer) в диапа-

зоне от 4000 до 450 см⁻¹.

Молекулярно-массовые характеристики определяли *методом гель-проникающей хроматографии*. Анализ проводили на приборе Agilent 1100 с UV-VIS детектором, используя длины волн 270, 280, 300 нм, и двумя колонками U-Styragel Linear («Waters»). В качестве элюента использован хлороформ, концентрация раствора 1 мг/мл, скорость потока 1мл/мин и температура 25 °С. Расчеты ММР и средних ММ проводили с помощью программы «Clarity».

Метод турбидиметрического титрования использован для изучения полидисперсности полимеров. Анализ 0,01 % раствора полимера в хлороформе проводили на приборе ФЭК-56М. В качестве осадителя использован изопропиловый спирт.

Значения приведенной вязкости определяли в ДМАА при 25 °С для растворов 0,1 г полимера в 20 мл растворителя на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,34 мм. Расчет $\eta_{пр}$ [дл/г] осуществляли по формуле:

$$\eta_{прив}=(\tau_1/\tau_0-1)/c,$$

τ_0 – среднее значение времени истечения растворителя, сек;

τ_1 – среднее значение времени истечения раствора полимера, сек;

c – концентрация раствора

2.3.2 Исследование термических свойств

Термогравиметрический анализ синтезированных полимеров проводили согласно ГОСТ 29127-91 на дериватографе TGA 4000 фирмы «Perkin Elmer» на воздухе и в атмосфере азота. Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 750 °С.

Анализ синтезированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer в воздушной среде в диапазоне от 25 до 270 °С. Скорость сканирования при нагревании составляла 5 °С/мин. За

результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца.

Методом определения температуры размягчения термопластов по Вика изучена теплостойкость разработанных полимеров на лабораторной установке согласно ГОСТ 15088-83.

Исследование процессов сшивания и термической деструкции полифениленсульфонов и сополимеров с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона проведены *методом газовой хроматографии* на хроматографе «ЦВЕТ-800». Анализ содержания газообразных продуктов (H_2 , CO, CO_2 и SO_2) термической деструкции проводился при следующих режимах хроматографирования:

объемный расход газа-носителя (аргона) – 30 мл/мин;

температура детектора – 160 °С;

температура испарителя – 100 °С;

температура термостата колонок – 100 °С;

ток детектора – 80 мА.

Для проведения пиролиза образцов была сконструирована и изготовлена специальная приставка, а так же создана схема подачи продуктов разложения полимеров в хроматограф (рисунок 2) [214].

Данное устройство отличается от существующих тем, что в нем имеется третья газовая линия, позволяющая подавать в рабочую камеру либо газ-носитель, либо кислород, либо воздух с различной степенью влажности. Кроме этого, в схеме предусмотрена холодильная камера для сбора жидких продуктов разложения полимеров с целью последующего их анализа с помощью ИК-спектроскопии. Гидрозатвор, установленный в конце этой линии, позволяет исследовать процессы разложения полимеров как в открытой, так и в закрытой системе.

Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 50 °С/мин при закрытом гидрозатворе.

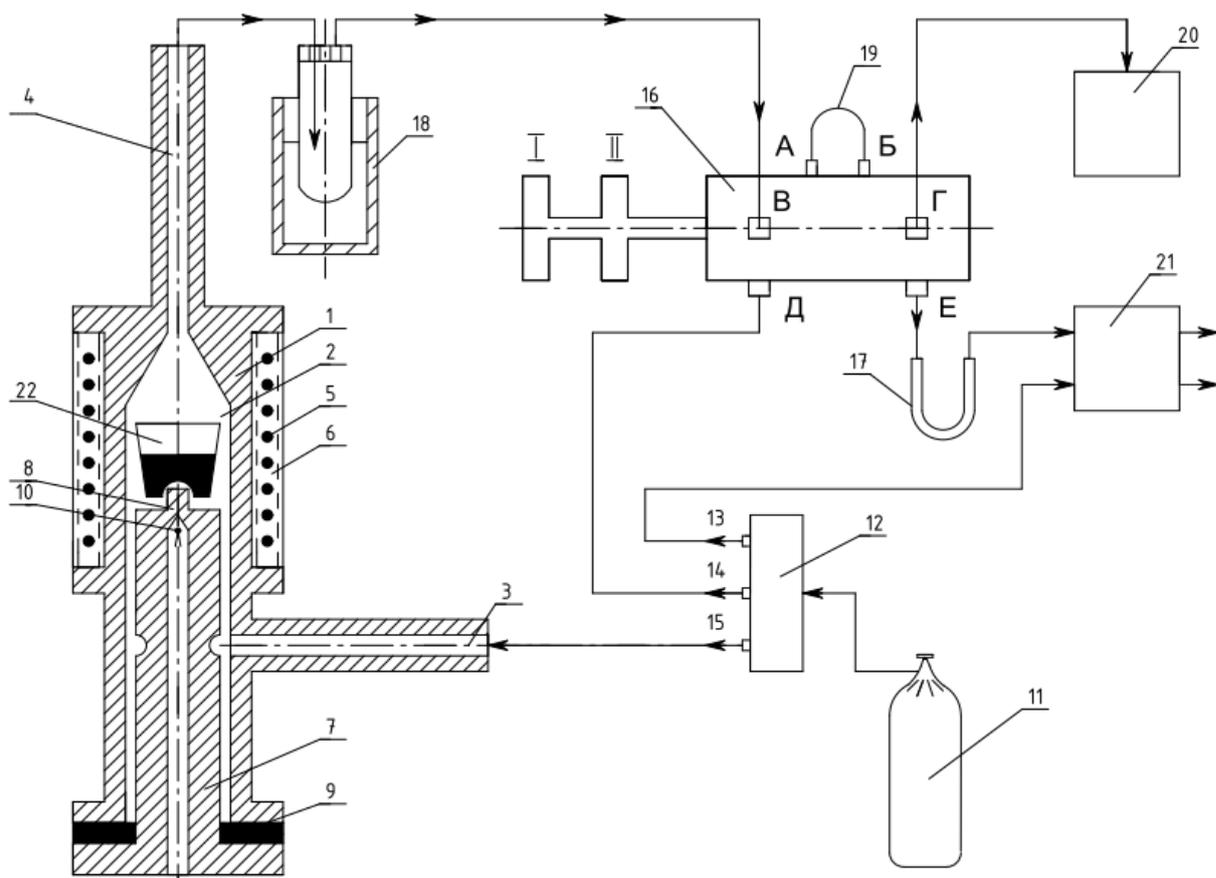


Рисунок 2 – Схема специальной приставки для газового хроматографа: 1 – пиролизическая ячейка; 2 – рабочая камера; 3, 4 – входной и выходной каналы для подачи газов; 5 – нагревательный элемент; 6 – теплоизоляционный слой; 7 – пробка-заглушка с держателем тигля; 8, 9 – герметизирующая прокладка; 10 – контролирующая терморпара; 11 – баллон с газом; 12 – блок подготовки газов; 13, 14 – газовые линии хроматографа; 15 – третья газовая линия (подает газ в камеру ячейки); 16 – шестипортовый кран-дозатор; 17 – разделительная колонка; 18 – холодильная камера; 19 – дозирующая петля; 20 – гидрозатвор; 21 – аналитический блок хроматографа; 22 – тигель с навеской исследуемого образца.

2.3.3 Механические испытания синтезированных полимеров

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 (Китай) при температуре материального цилиндра 390 - 400 °С и температуре формы 180 °С.

Твердость по Шору. Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand. Измерялись значения максимальной твердости и твердости после прохождения процессов

релаксации после 1 секунды и после 10 секунд пребывания образца под нагрузкой соответственно. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти определений твердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения.

Ударную вязкость по Изоду полимеров определяли испытанием стандартизированных образцов, имеющих размеры 4×10×80 мм и изготовленных методом литья под давлением, на приборе Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.

Определение модуля упругости при изгибе проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), соответствующей ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы в виде брусков, имеющих размеры 4×10×80 мм, для определения модуля упругости при изгибе изготовлены методом литья под давлением.

Модуль упругости при изгибе ($E_{изг.}$) вычисляется по формуле:

$$E_{изг.} = (\sigma_{f2} - \sigma_{f1}) / (\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}),$$

где σ_{f1} – изгибающее напряжение, измеренное при прогибе s_1 МПа;

σ_{f2} – изгибающее напряжение, измеренное при прогибе s_2 МПа;

ε_{f1} – относительная деформация при изгибе, равная 0,0005;

ε_{f2} – относительная деформация при изгибе, равная 0,0025.

Для измерения модуля упругости при изгибе вычисляют значения прогиба s_1 и s_2 , соответствующие заданным значениям относительной деформации изгиба $\varepsilon_{f1}=0,0005$ и $\varepsilon_{f2}=0,0025$ по формуле:

$$s_i = \varepsilon_{fi} * L^2 / 6h,$$

где $i = 1$ или 2 ;

ε_{fi} – соответствующая относительная деформация изгиба;

L – расстояние между опорами, мм;

h – толщина образца, мм.

Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 115 мм, шириной рабочей части 6 мм, толщи-

ной 2 мм, полученных методом литья под давлением, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

2.3.4 Исследование реологических свойств

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-5. Образец загружают в нагретую до 350 °С экструзионную камеру ИИРТ-5 и выдерживают в течение 5 минут до полного расплавления. После этого в камеру вводят поршень, нагруженный стандартной для испытуемого полимера нагрузкой 5 кг. Под действием этого усилия расплав выдавливается через стандартный капилляр диаметром 2,095 мм.

Для измерения показателя текучести расплава отбирались отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые каждые 10 секунд. Отрезки, имеющие пузырьки воздуха, не использовались. После охлаждения не менее трех полученных отрезков, полученных на каждом этапе отсекания, взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,0001 г. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

ПТР определялся по соотношению:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/(10 мин)},$$

где m – средняя масса экструдированных отрезков, г;

t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.

За результат испытаний принимается среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышает 5 %.

2.3.5 Исследование огнестойкости

Кислородный индекс. Определение кислородного индекса образцов проводилось согласно ГОСТ 21793-76 на приборе фирмы Noselab ats Fire testing модель UL 94 (Италия).

Кислородный индекс (КИ) в процентах вычисляют по формуле:

$$КИ = \frac{V_k}{V_k + V_a} \cdot 100,$$

где V_k – объемный расход кислорода, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$;

V_a – объемный расход азота, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее трех определений кислородного индекса.

Кон-калориметрический метод. Для оценки огнестойкости полимерных материалов согласно международным стандартам ASTM 1354-92, ISO/DIS 13927, ISO 5660-1 применяют универсальный кон-калориметрический метод исследования горючести материалов. Испытания образцов проводились на кон-калориметре фирмы Noselab ats Fire testing, модель Cone Calorimeter – ISO 5660 (Италия).

2.4 3D-печать изделий

3D-печать синтезированных полимеров проводилась на 3D принтере Fortus 400 mc фирмы Stratasys (США) методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Для печати использована нить диаметром 1,75 мм, полученная на лабораторном двухшнековом экструдере марки «Twin Tech Screw 10 mm» (Великобритания). Температура переработки 355 °С для ПФСу и 360 °С для ПФСуФФ, средняя скорость вращения шнеков экструдера во время переработки составляет 130-140 об/мин, скорость подачи материала не более 50-55 об/мин. Температура печати составляет 415-420 °С. Распечатанные образцы перед испытаниями кондиционировали не менее 16 ч по ГОСТ 12423-2013 при температуре (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) %.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Оптимизация методики синтеза полифениленсульфона для получения материала, примененного 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 полисульфонам как материалам для 3D-печати, в литературе практически отсутствуют, имеется только несколько патентов, принадлежащих Stratasys Inc. [163, 164]. При этом подбор материала производителями оборудования, осуществляется обычно эмпирическим путем, так как научные основы, определяющие возможность применения 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 [215-219] 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 каче-

стве 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 полифениленсульфонов 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 послойного нанесения расплавленной полимерной нити был выбран образец полифениленсульфона с ПТР = 13 г/10 мин и приведенной вязкостью 0,48 дл/г.

В таблице 6 приведены сравнительные данные физико-механических свойств литевых и напечатанных образцов полифениленсульфона.

Таблица 6

Сравнение механических свойств литевых и напечатанных образцов ПФСу синтезированных в ДМСО

Состав	A_p , 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	-

Из таблицы 6 видно, что образцы, напечатанные из синтезированного полифениленсульфона, имеют более низкие механические свойства по сравнению с образцами, полученными методами литья под давлением.

Важно отметить, что 3D-печать филаментов (нити) из синтезированной-

го полифениленсульфона сопровождалась частой остановкой печати, связанной с забиванием фильеры при температурах печати (415-420 °С), что приводило к получению дефектных образцов (рисунок 3) с низкими значениями механических свойств (см. таблицу 6). Недостаточное сцепление нитей, из которых состоит напечатанный образец, между собой, во-первых приводит к снижению модуля упругости, в результате снижения эффективности передачи напряжения между нитями, во-вторых к низким значениям ударопрочности, вследствие распространения разрушения вдоль поверхности сцепления нитей, а не поперечно, как в случае литьевых образцов. Кроме того, напечатанные образцы получались темными и непрозрачными.



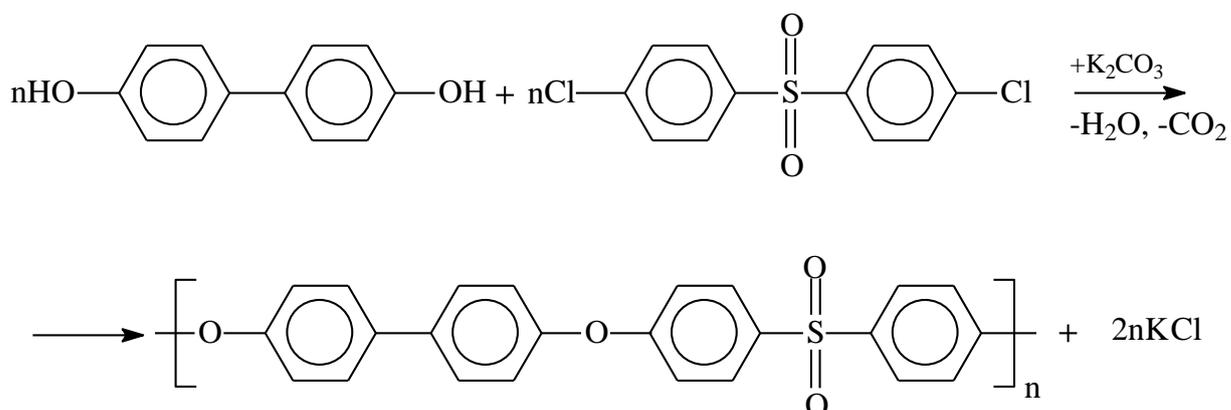
Рисунок 3 – Напечатанные образцы полифениленсульфона синтезированного в ДМСО

Полученные результаты показали, что для получения полифениленсульфона, применимого в 3D-печати, необходима оптимизация методики его синтеза. С целью выявления особенностей синтеза, влияющих на способность полифениленсульфона перерабатываться 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 полифениленсульфона была проведена серия синтезов в таких растворителях, как N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП) и диметилсульфоксид (ДМСО).

Синтез полифениленсульфонов осуществляли высокотемпературной поликонденсацией 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона 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, хлорбензол, бензол и др.) [220]. Синтез при использовании ДМСО проводится при температуре 160 °С и азеотропообразователь используется всегда.

Для корректного сравнения свойств полимеров, синтезированных в различных растворителях, были выбраны образцы с близкими значениями

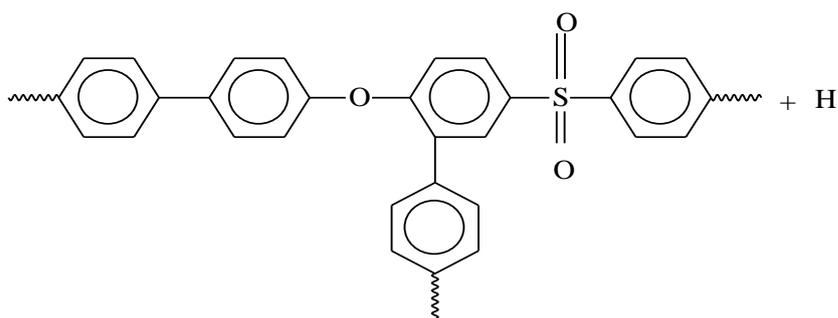
приведенной вязкости (таблица 7).

Таблица 7

Реологические свойства полифениленсульфонов, полученных в различных растворителях

Растворитель	$\eta_{\text{прив.}}$, дл/г	ПТР, г/10 мин
Диметилсульфоксид	0,48	0,4
N-метилпирролидон	0,45	2,3
N,N-диметилацетамид	0,47	4,5

Исследование реологических свойств полученных полимеров показало, что образцы, синтезированные в ДМСО и в N-МП, имеют высокую вязкость расплава, а изделия получаются потемневшими. При этом образцы, полученные в ДМАА, получались прозрачными. Указанные цветовые дефекты изделий из ПФСу, полученного в ДМСО и N-МП, по-видимому, связаны с процессами структурирования (сшивания), происходящими при температурах переработки полимера. Известно [221-224], что при температурах 300-425 °С концевые феноксильные группы полиэфирсульфонов присоединяются к фенолиновым фрагментам макроцепи, что приводит к отщеплению атома водорода от фенильного кольца, способствуя их сшивке согласно схеме:



Для выяснения влияния природы растворителя на процессы структурирования полифениленсульфона методом газовой хроматографии с использованием специально сконструированной ячейки (см. экспериментальную часть) были проведены исследования процессов сшивания полифениленсульфонов, полученных в различных растворителях. О степени сшивки суди-

ли по количеству выделяемого водорода при нагревании полимера в интервале температур 250-450 °С.

Как видно из результатов, представленных на рисунке 4, количества выделившегося водорода на начальных стадиях (250-300 °С) для всех полимеров соизмеримы.

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 полифениленсульфона 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 при температуре выше 450 °С [214].

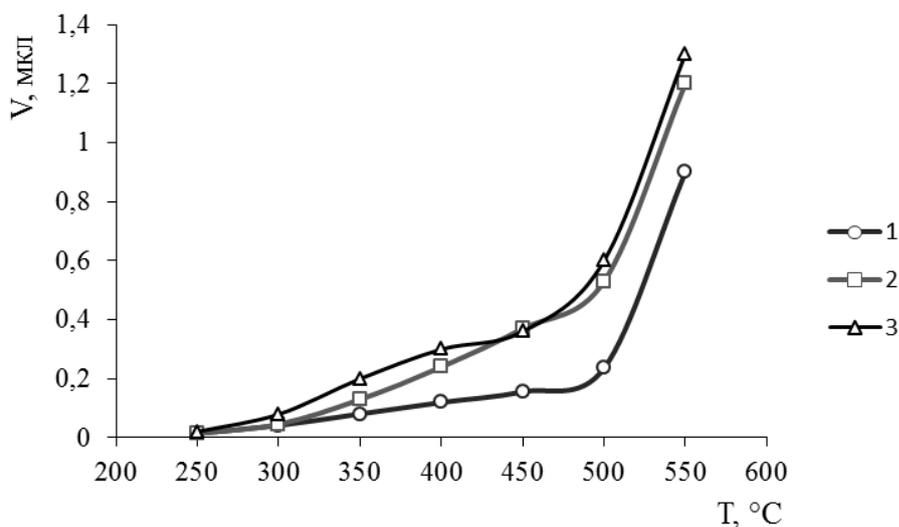


Рисунок 4– Кинетические кривые выделения водорода ПФСу, синтезированным без блокирования конечных групп в:
1 – ДМАА; 2 – ДМСО; 3 – N-МП

Известно [225], что блокирование конечных гидроксильных групп полиэфирсульфонов позволяет предотвратить процессы структурирования, повысить термостабильность и улучшить перерабатываемость полимеров. В

работах [221, 226] также 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 полифениленсульфона 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 вышесказанного исследовано влияние блокирования концевых ОН-групп на свойства полифениленсульфона. В качестве блокиратора был использован собственный дигалогенсодержащий мономер – 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС).

Синтезы полифениленсульфонов проведены при мольном соотношении 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дигидроксидифенила 1,0156:1.

Исследование реологических свойств синтезированных полимеров с блокированными концевыми группами показало повышение значения ПТР для всех образцов (таблица 8).

Таблица 8

Реологические свойства полифениленсульфонов, полученных в различных растворителях с блокированием концевых групп

Растворитель	$\eta_{\text{прив.}}$, дл/г	ПТР, г/10 мин
Диметилсульфоксид	0,48	4,0
N-метилпирролидон	0,45	23,0
N,N-диметилацетамид	0,47	20,2

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 ПФСу, синтезированным в ДМАА (рисунок 5).

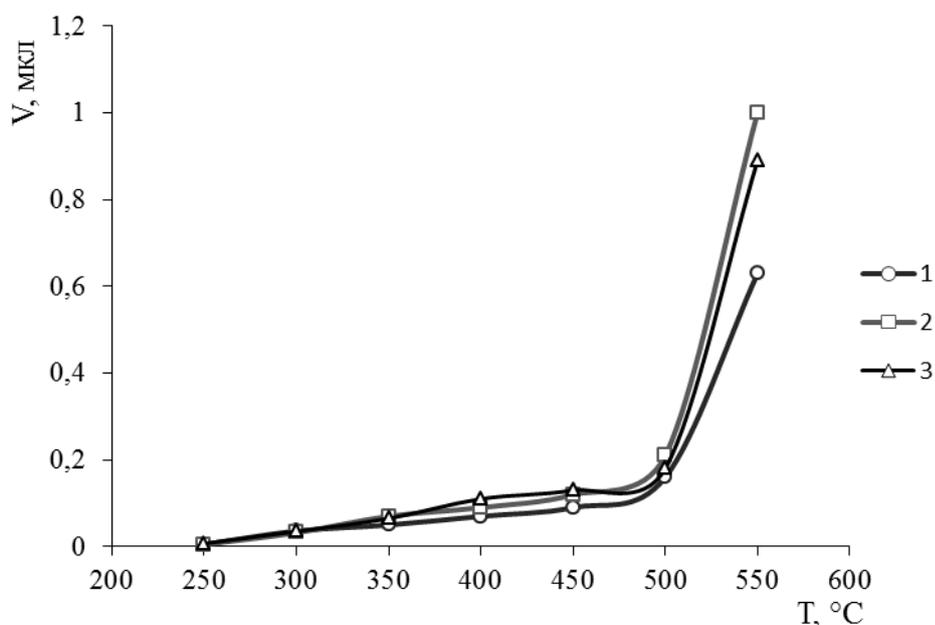


Рисунок 5 – Кинетические кривые выделения водорода ПФСу, синтезированным с блокированием концевых групп ДХДФС в: 1 – ДМАА; 2 – ДМСО; 3 – N-МП

Для объяснения механизма влияния природы растворителя на технологические свойства полифениленсульфона и наблюдаемые процессы структурирования изучена полидисперсность полимеров, полученных в различных растворителях. Как известно [227], при прочих равных условиях синтеза полидисперсность весьма чувствительна к возникновению ветвления. Ни один из спектроскопических методов с достаточной надежностью не может уловить 2 % ветвящихся звеньев, тогда как метод ММР при степени завершенности реакции $p = 0,95$ покажет изменение полидисперсности на 15 %. Также известно [228], что вязкость расплава или раствора, начиная с некоторого значения $M_{\text{крит}}$, величина которого характерна для данной системы, начинает зависеть от молекулярной массы в степени 3,4 ($\sim M^{3,4}$). До $M_{\text{крит}}$ эта зависи-

мость вязкости от ММ близка к линейной. Поэтому при одной и той же среднечисленной ММ реологические свойства полимера могут меняться в широких пределах при изменении полидисперсности, с чем может быть связано такое сильное различие показателей текучести расплавов полифениленсульфонов, синтезированных в различных растворителях (таблица 7, 8).

На рисунках 6-8 приведены кривые полидисперсности образцов полифениленсульфона, полученных в различных растворителях с блокированными концевыми группами.

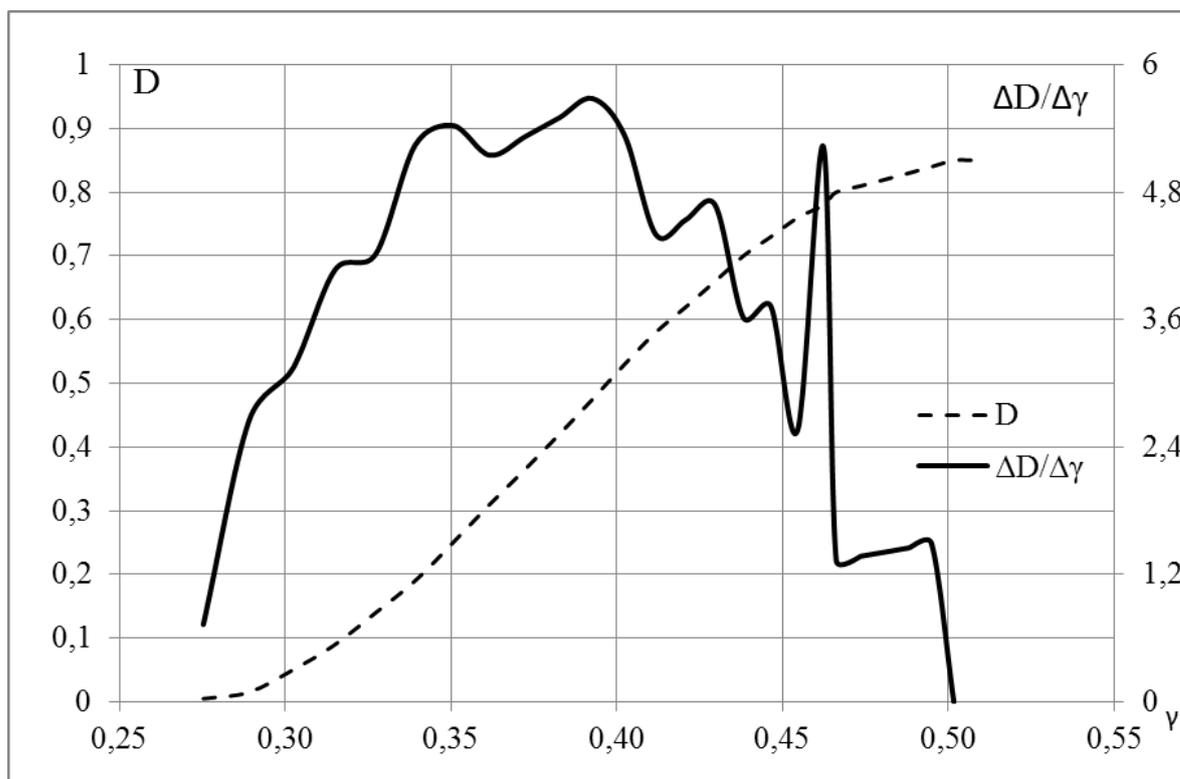


Рисунок 6 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСу, синтезированного в ДМСО с блокированием концевых групп

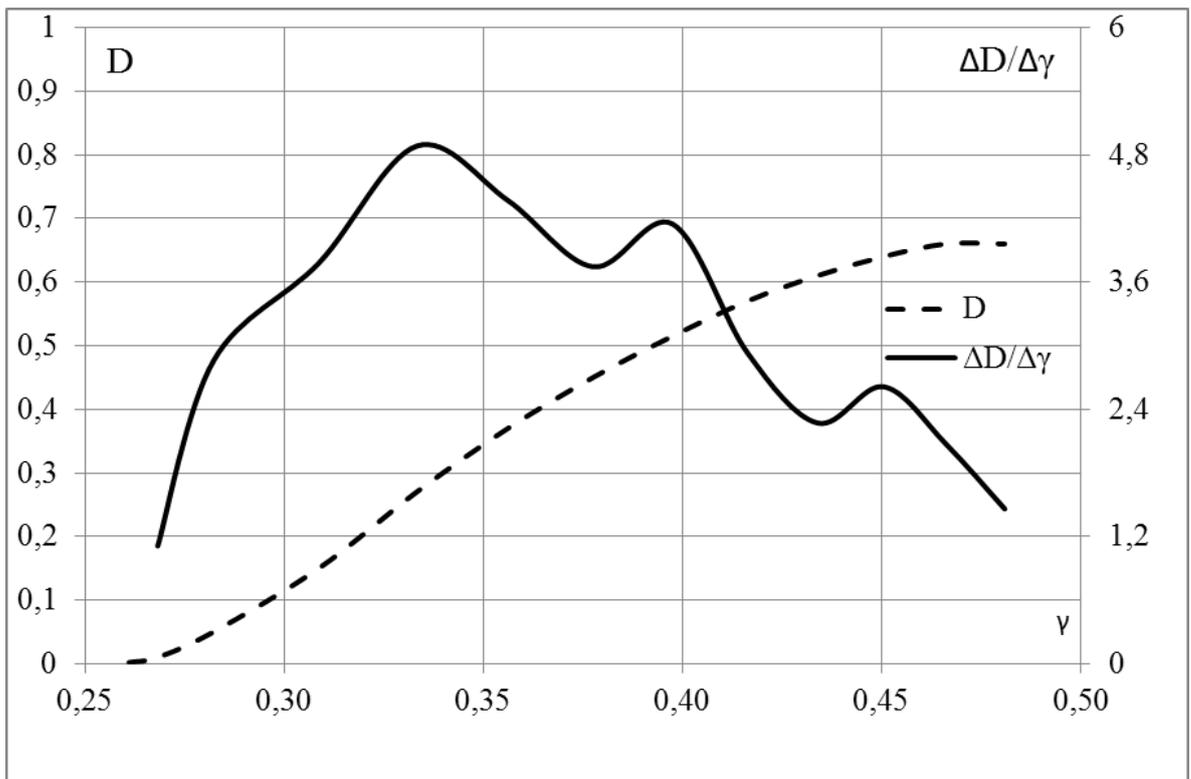


Рисунок 7 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСу, синтезированного в N-МП с блокированием концевых групп

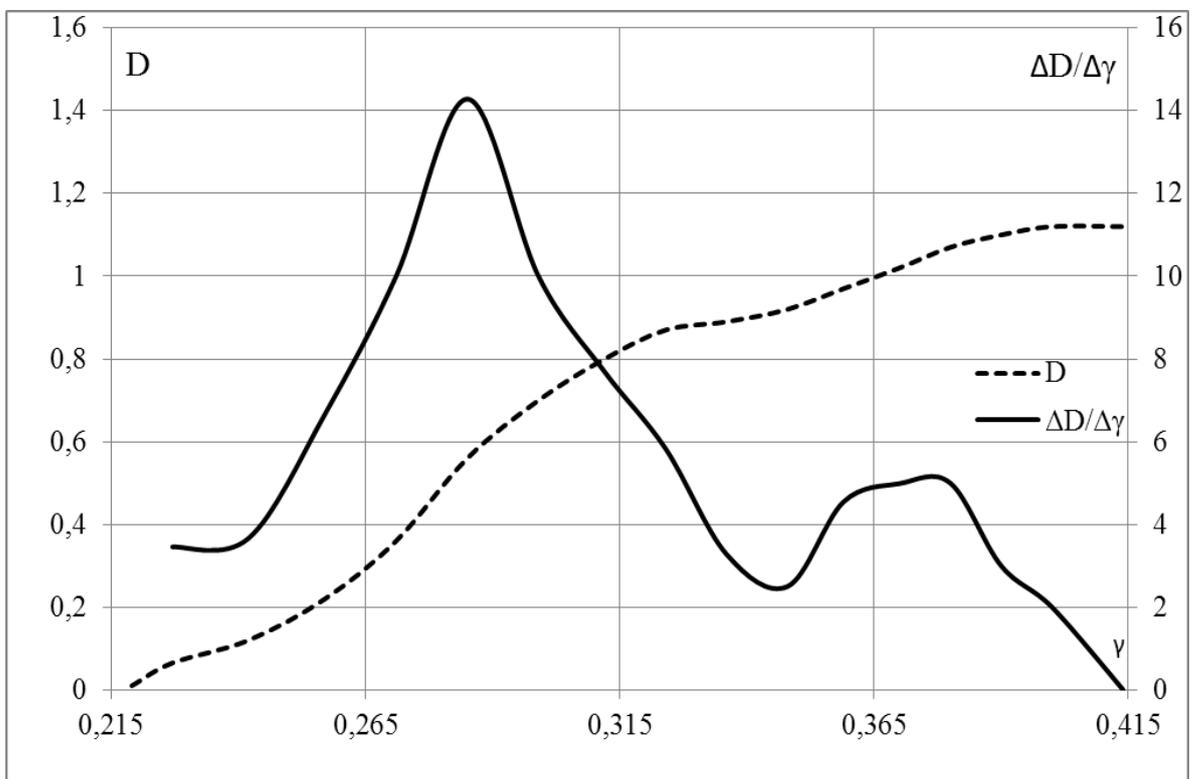


Рисунок 8 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСу, синтезированного в ДМАА с блокированием концевых групп

Как видно из представленных рисунков, в случае синтеза ПФСу в ДМСО образец имеет наибольшую полидисперсность, а, следовательно, более разветвленную структуру по сравнению с образцами, полученными в N-МП и ДМАА.

По-видимому, причина более широкого ММР полифениленсульфона, 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 ММР. В растворителе с более низкой сольватирующей способностью (ДМАА и N-МП) взаимодействие между звеньями цепи сильнее, чем с молекулами растворителя; клубок будет сжиматься, его размеры будут меньше, чем в невозмущенном состоянии, и это приводит к относительному сужению ММР, что мы и наблюдаем на кривых ММР образцов, синтезированных в растворителях с различной сольватирующей способностью (рисунки 6-8).

Следует отметить, что блокирование концевых групп оказывает влияние на молекулярно-массовое распределение в полимерах, синтезированных во всех изученных растворителях. В качестве примера приведем ММР образца полифениленсульфона, полученного в ДМАА без блокирования концевых гидроксильных групп.

Как видно на рисунке 9, ММР неблокированного ПФСу имеет полимодальный характер, свидетельствующий о наличии большого количества фракций с разной молекулярной массой. Для ПФСу с галогенсодержащими концевыми группами (см. выше рисунок 8) характерно бимодальное ММР, имеющее один ярко выраженный пик, соответствующий определенной ММ, и второй пик, соответствующий низкомолекулярной фракции.

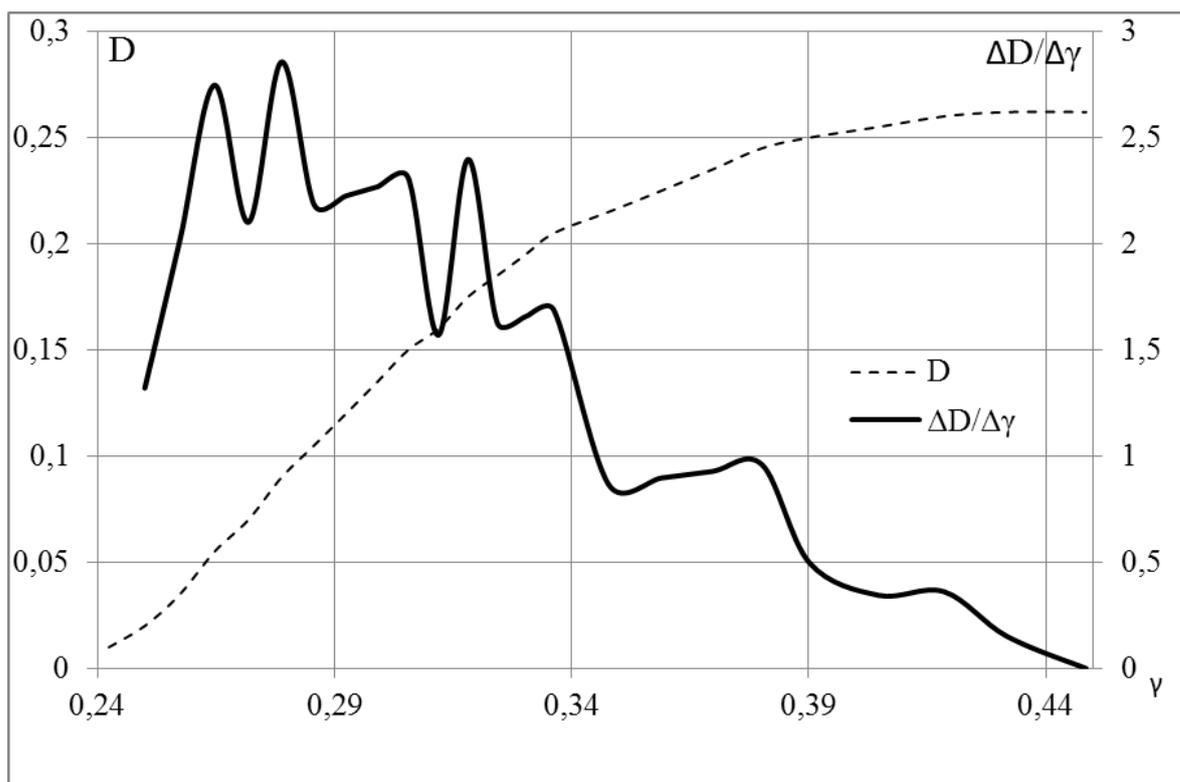


Рисунок 9 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСу без блокирования концевых групп в ДМАА

Методом ИК-спектроскопии доказано, что применение 4,4'-дихлордифенилсульфона в качестве блокиратора концевых групп обеспечивает достаточно высокую полноту блокирования концевых групп в полифениленсульфоне. Характеристические полосы связи Ph-Cl проявляются в области 757 см^{-1} (рисунок 10) [229], при этом данный пик отсутствует у полимера с концевыми гидроксильными группами.

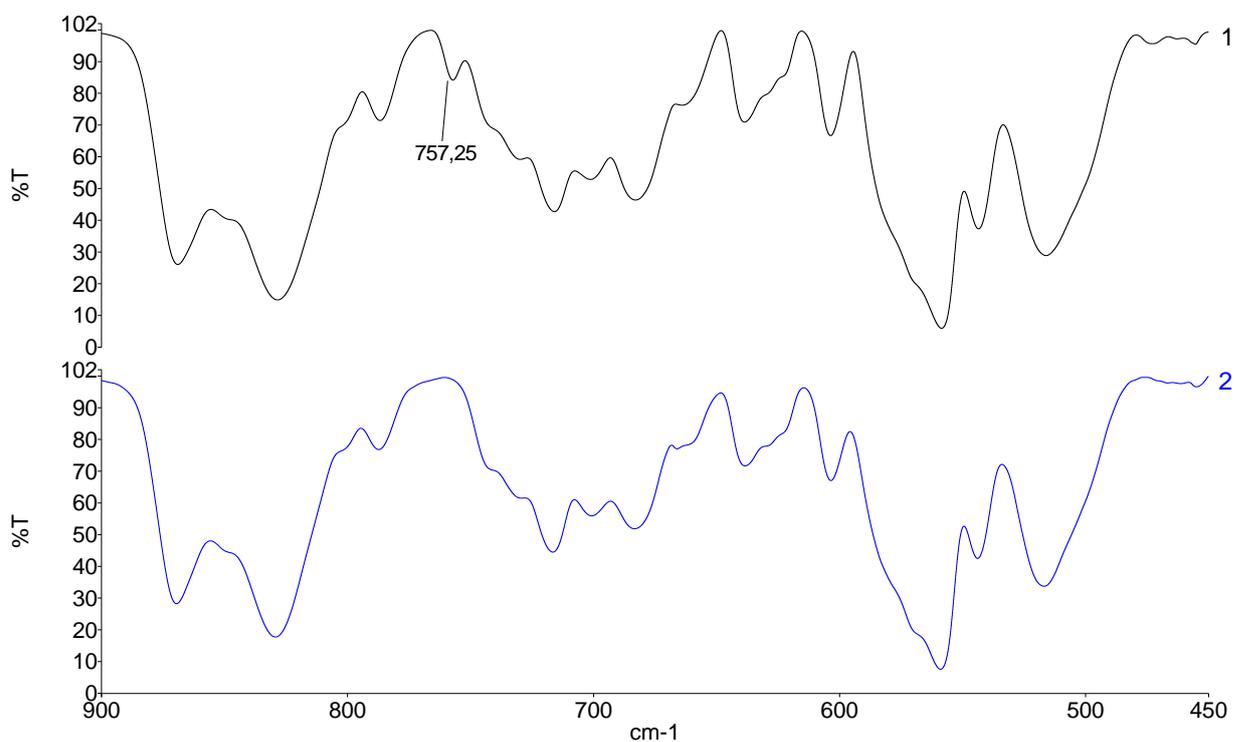


Рисунок 10 – ИК-спектры образцов ПФСу, синтезированных:

1 – с блокированием концевых групп; 2 – без блокирования концевых групп

В ИК-спектрах синтезированных полимеров (рисунок 11) присутствуют все характерные для полифениленсульфонов полосы поглощения.

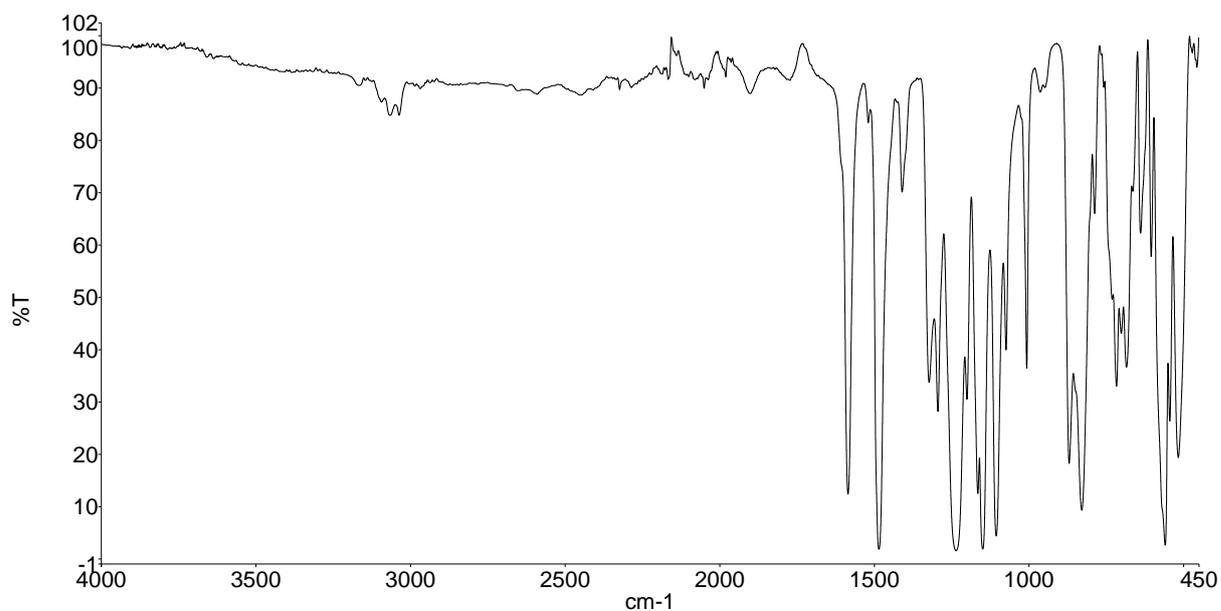


Рисунок 11 – ИК-спектр полифениленсульфона

Скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей про-

являются полосами с максимумами 1584 и 1486 см^{-1} . Полифениленсульфоны имеют весьма характерное поглощение в области 1350-1300 см^{-1} и 1170-1120 см^{-1} , вызванное симметричными и асимметричными колебаниями группы SO_2 соответственно. В спектрах синтезированных полимеров подобные колебания группы SO_2 проявляются в виде расщепленной полосы с максимумами в области 1322 и 1294 см^{-1} , а также второй расщепленной полосой с максимумами в области 1165 и 1148 см^{-1} соответственно. Интенсивная полоса в области 1235 см^{-1} связана с асимметричными валентными колебаниями группы C–O.

Проведенные исследования физико-механических свойств (таблица 9) образцов, полученных методом литья под давлением, показали, что полимеры, синтезированные в различных растворителях с блокированными концевыми группами, обладают близкими значениями механических свойств.

Таблица 9

Сравнение физико-механических свойств полифениленсульфона, полученного в различных растворителях

Состав	A_p , кДж/м ² б/н	$E_{\text{изг}}$, МПа	$E_{\text{раст}}$, МПа	σ_p , МПа	σ_t , МПа	ϵ , %
ПФСу в ДМАА	н/р	2390	2150	73	87,5	38,5
ПФСу в ДМСО	194	2500	2030	73	88,0	20,0
ПФСу в N-МП	н/р	2470	1880	65	81,5	15,0

Однако образцы, синтезированные в ДМСО и N-МП, оказались более темными (рисунок 12), что подтверждает сделанные ранее выводы о влиянии природы растворителя на процессы структурирования. При температурах переработки наличие в полимерах центров ветвления снижает термостабильность полифениленсульфона 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 масс. %) ДМСО приводит к повышению вязкости расплава и потемнению полимера [230].

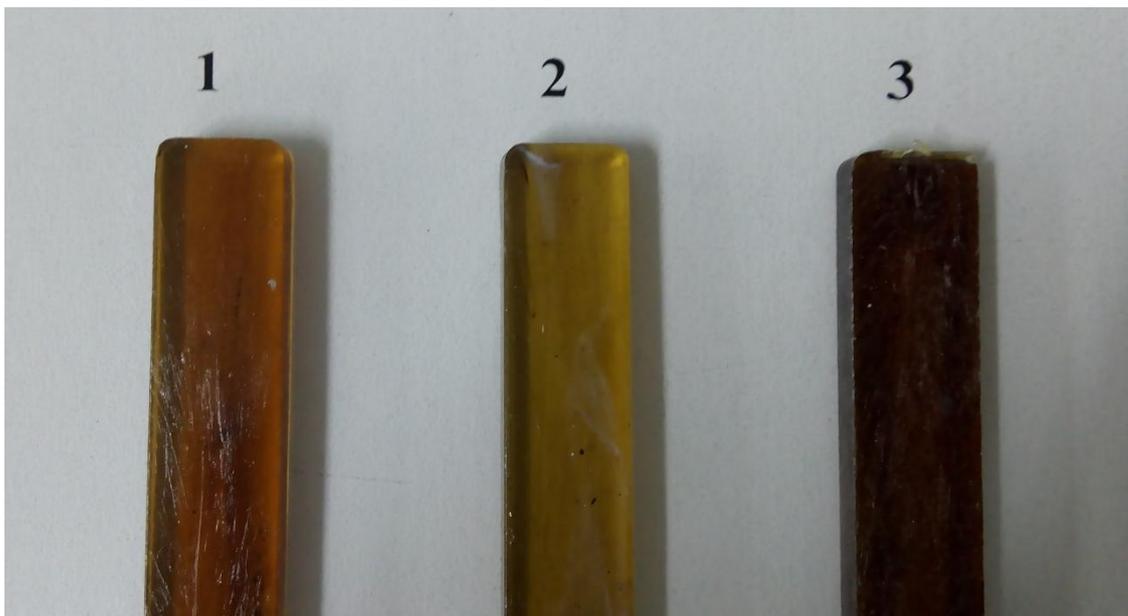


Рисунок 12 – Литьевые образцы ПФСу, синтезированного в: 1 – N-МП; 2 –ДМАА; 3 – ДМСО

Влияние природы растворителя на термоокислительную стабильность образцов ПФСу, полученных в различных растворителях, выявлено при изучении стабильности расплавов полимеров методом выдерживания в приборе ИИРТ (таблица 10). ПТР образцов полифениленсульфона были измерены после 5 и 20 мин выдержки при температуре 350 °С и нагрузке 5 кг.

Таблица 10

Показатель текучести расплава ПФСу

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 10 видно, что полимер, синтезированный в ДМСО, облада-

ет 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 полифениленсульфоны синтезированные во всех трех растворителях (ДМСО, N-МП, ДМАА) перерабатываются методом литья под давлением. Однако в условиях 3D-печати присутствие даже следов ДМСО в полифениленсульфоне вызывает структурирование или сшивку последнего, что сопровождается увеличением вязкости расплава и забиванием фильеры, диаметр которой составляет 0,254 мм. Данный факт устанавливает высокие требования к полноте удаления диметилсульфоксида из полимера. Сложность полного удаления ДМСО из полимера связана с сильной сольватацией концевых реакционных центров образующихся полимеров диметилсульфоксидом.

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

процессе синтеза (температура кипения 202 °С).

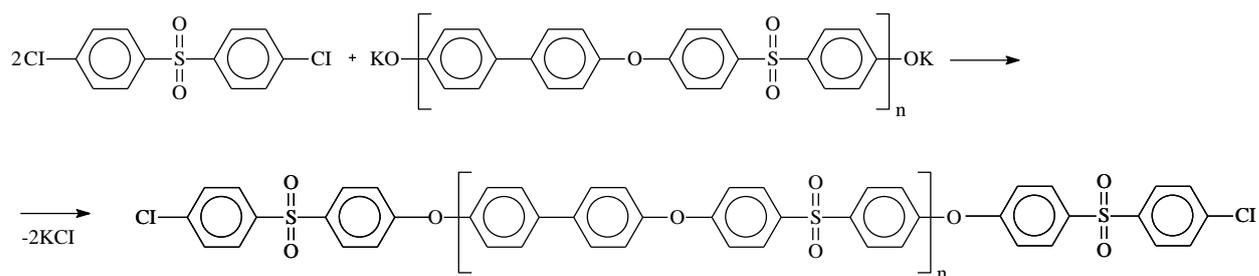
Таким образом, оптимальным растворителем для получения полифениленсульфона, применимого в 3D-печати, является N,N-диметилацетамид, который позволяет получить полимер с необходимым комплексом молекулярно-массовых, реологических и физико-механических свойств при наименьшей трудоемкости процесса очистки полимера от растворителя. Кроме того, обнаруженное положительное влияние блокирования концевых групп на молекулярно-массовые характеристики, а как следствие, на реологические, термические и механические характеристики, показало необходимость перевода концевых гидроксильных групп в галогеновые. При этом необходимую полноту блокирования обеспечивает избыток дигалогенсодержащего мономера – 4,4'-дихлордифенилсульфона.

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

Одним из важнейших параметров, предопределяющих возможность применения полимерных материалов в 3D-печати, является показатель текучести расплава полимера, который напрямую зависит от ММ. С ростом ММ возрастает вязкость расплава полимера, а чем выше вязкость, тем ниже скорость потока экструдированного материала из сопла. В результате этого необходимое количество материала не поступает при укладке 3D-изделия из фильеры, растры получаются более тонкими и не имеют сцепления между собой, что приводит к дефектам во время печати [231]. Таким образом, для качественной печати методом ПНРПН необходимы строго определенные значения ПТР, а, следовательно, и ММ. В связи с этим определение оптимальных значений ММ, позволяющих сохранить эксплуатационные и технологические свойства полимера, а также способов ее целенаправленного регулирования, является весьма актуальным.

Немаловажным фактором при синтезе полимеров, особенно в промышленных масштабах, является воспроизводимость значений ММ от синтеза к синтезу. Проведение серии синтезов полифениленсульфона при эквимольном соотношении компонентов позволило нам получить полимеры 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 полифениленсульфонов с использованием правила неэквивалентности функциональных групп. Остановка роста полимерной цепи в неравновесной поликонденсации при проведении ее в присутствии избытка одного из исходных веществ вызывается тем, что на определенном этапе реакции образовавшиеся макромолекулы будут иметь на обоих концах цепи одинаковые функциональные группы избыточного компонента, исключающие дальнейшие элементарные акты реакции, приводящие к росту полимерной цепи [232]:



Синтезы полифениленсульфона проведены при одинаковом температурно-временном режиме (165 °С, 3 часа) с варьированием количества избытка ДХДФС.

На рисунке 13 приведены результаты исследования зависимости приведенной вязкости полифениленсульфона от количества избытка ДХДФС.

Следует отметить, что при эквимольном соотношении мономеров по-

сле 3 часов синтеза рост приведенной вязкости не прекращается, а в случае применения избытка приведенная вязкость достигает определенного значения, соответствующего этому избытку.

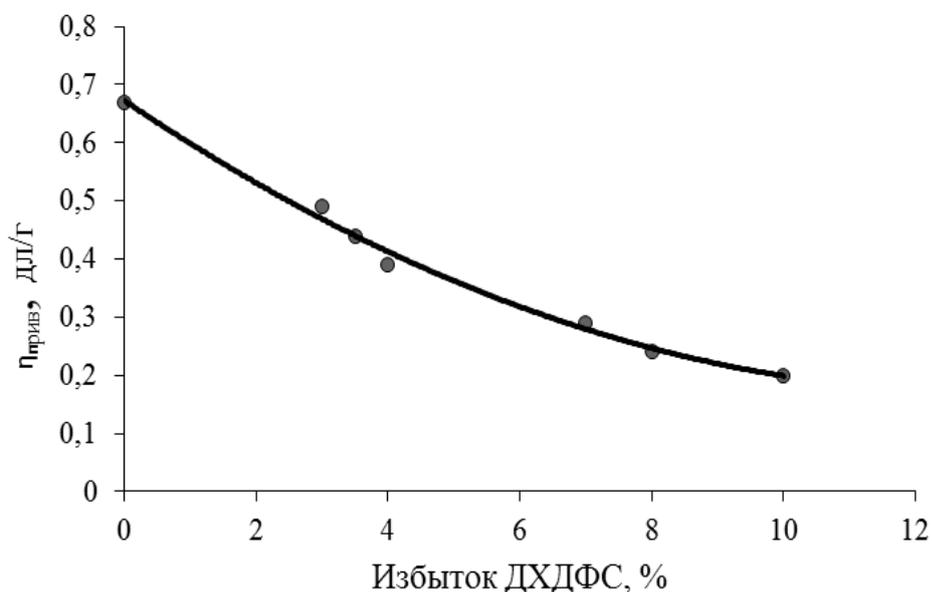


Рисунок 13 – Влияние избытка ДХДФС на приведенную вязкость ПФСу

В ходе проведенных работ по регулированию ММ были получены полимеры со значениями приведенной вязкости от 0,21 до 0,54 дл/г (таблица 11).

Таблица 11

Реологические свойства ПФСу

Образец	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	$[\eta]$, дл/г	M_w	ПТР, г/10 мин
ПФСу-1	0,21	0,20	18500	-
ПФСу-2	0,25	0,24	23500	-
ПФСу-3	0,30	0,29	28000	142
ПФСу-4	0,43	0,39	44000	20
ПФСу-5	0,48	0,44	51000	13
ПФСу-6	0,54	0,49	60000	11

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 гелепроникающей хроматографии.

Исследование термических свойств синтезированных образцов методом ТГА на воздухе показало, что термостойкость на воздухе синтезированных полимеров практически не изменяется с повышением молекулярной массы (таблица 12). 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.

Таблица 12

Термические свойства ПФСу

Образец	T _{ст} , °С	T _{2%} , °С	T _{5%} , °С	T _{10%} , °С
ПФСy-1	187	484	512	531
ПФСy-2	195	485	514	535
ПФСy-3	203	485	511	533
ПФСy-4	215	488	515	536
ПФСy-5	218	493	518	539
ПФСy-6	222	490	518	542

Деструкция в инертной атмосфере полифениленсульфона изучена на примере образца ПФСу-6. Исследования показали, что деструкция полифениленсульфона в атмосфере азота протекает без перегибов на кривой, в то время как на воздухе протекает в две стадии. Первая ступень на кривой ТГА (рисунок 14) в воздухе аналогична таковой в азоте и характеризуется такой же потерей массы. Первая ступень обусловлена реакциями разрыва цепи и потерей летучих компонентов, вторая - окислением и коксообразованием. Перегиб на кривых ТГА в воздухе объясняется исчерпанием структурных фрагментов полифениленсульфона, наиболее подверженных термоокисле-

нию. Выше 570 °С наблюдается вторая стадия разложения, которая протекает с меньшими скоростями и заканчивается в интервале 640-740 °С, приводящая к полному разложению полимера без образования коксового остатка

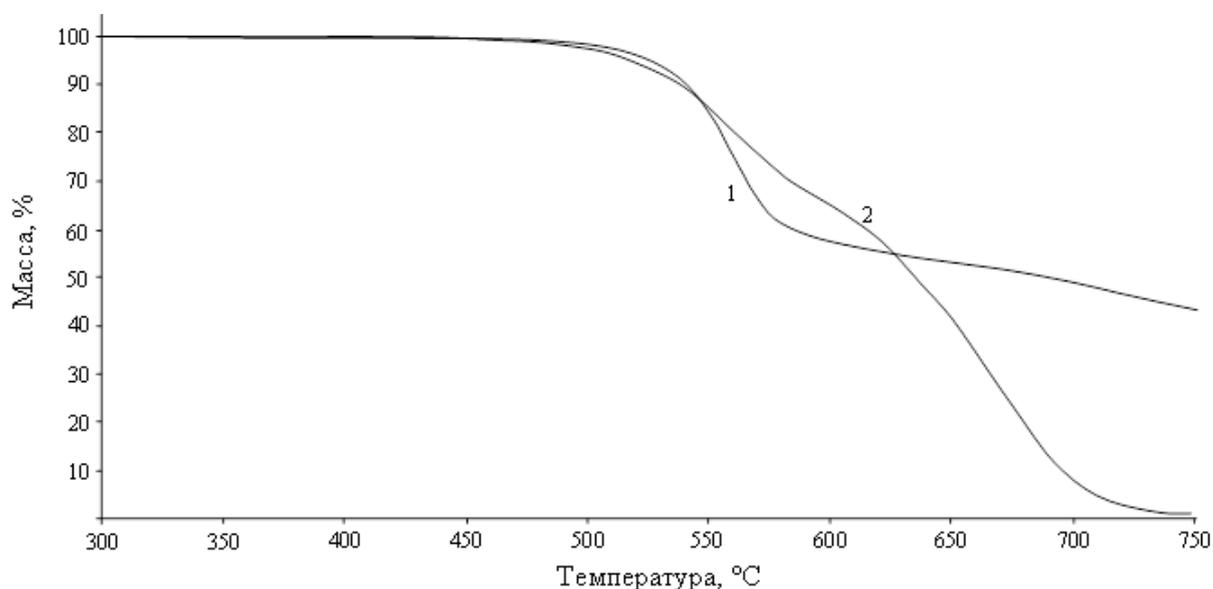


Рисунок 14 – Кривые ТГА образца ПФСу-6: 1– в атмосфере азота; 2 – на воздухе

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 (рисунок 15), при дальнейшем увеличении вязкости температура стеклования выходит на предельные величины.

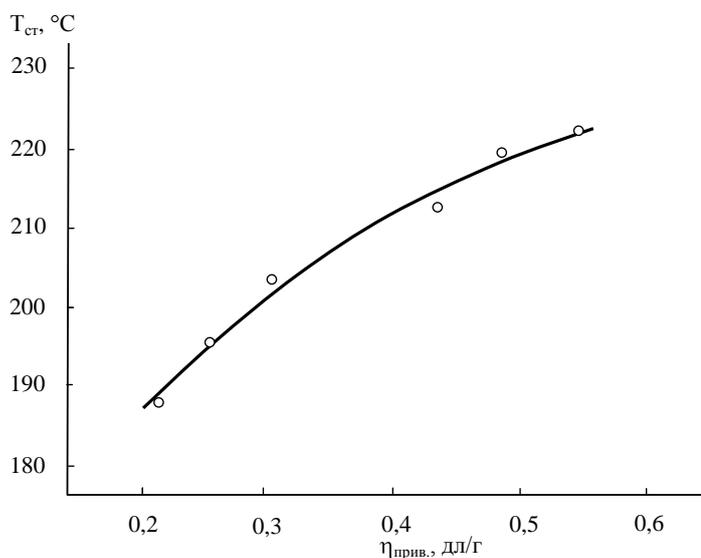


Рисунок 15 – Зависимость температуры стеклования от приведенной вязкости ПФСу.

Результаты исследования физико-механических свойств синтезированных полифениленсульфонов, изготовленных методом литья под давлением, приведены в таблице 13.

Таблица 13

Физико-механические свойства ПФСу

Образец	A _p , 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

Как видно из таблицы 13, полифениленсульфоны 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 [233].

Учитывая рассмотренное влияние соотношения компонентов на молекулярную массу, термические и механические свойства полифениленсульфона, можно сделать вывод о том, что применение правила неэквивалентности функциональных групп наиболее перспективно для обеспечения получения полифениленсульфона 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 ПНРПН на специальном двухшнековом экструдере была получена нить диаметром 1,75 мм (см. экспериментальную часть). Печать образцов проводилась при продольной ориентации нитей (ориентация растров 0°) и воздушным зазором между ними -0,07 мм.

Для испытаний были напечатаны стандартизированные бруски и лопатки (рисунок 16).



Рисунок 16 – Напечатанные образцы для испытаний из синтезированного ПФСу

Физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона, синтезированного по оптимизированной методике в сравнении с литьевыми приведены в таблице 14.

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

Способ получения	A_p , 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

Из таблицы 14 видно, что основные механические свойства ПФСу, полученного методом литья под давлением и 3D-печатью, 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 малое относительное удлинение и отсутствие предела текучести на диаграмме. Следует отметить, что напечатанные образцы из синтезированного полифениленсульфона по своим физико-механическим свойствам не уступают литьевым и зарубежному PPSU [234]. Зарубежный аналог – высокотемпературный конструкционный термопласт полифениленсульфон для 3D-печати марки PPSU-Model для принтера Fortus 400 mc – принадлежит фирме Stratasys, Inc (США) и представляет собой композиционный материал на основе полифениленсульфона и поликарбоната.

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 полифениленсульфонов 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 литые.

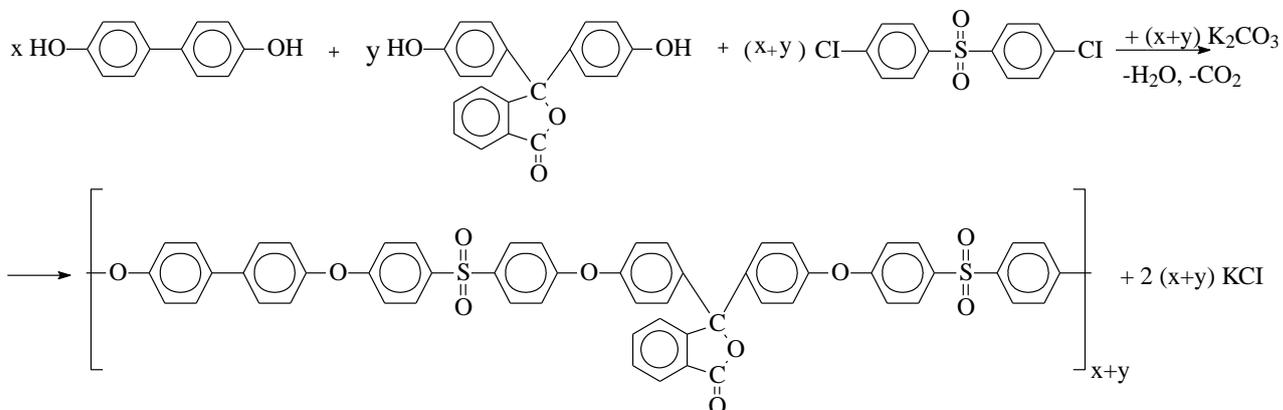
3.2 Синтез сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона

По мере расширения применения технологии 3D-печати возрастает потребность в расширении ассортимента суперконструкционных полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Важнейшей задачей в данной области является поиск путей направленного конструирования полимерных цепей для создания материалов с желаемым комплексом свойств. Одним из способов решения этой проблемы является процесс сополиконденсации, позволяющий использовать в процессе синтеза сомомеры различного строения, изменяя соотношение которых можно варьировать состав и свойства сополимеров. Так, введение в макромолекулы полисульфонов объемных кардовых группировок существенно повышает их термостойкость и термостойкость [235].

Анализ литературных источников показал, что введение кардовых фрагментов 4,4'-дигидроксифталофенона в структуру полисульфона на основе диана [236] приводит к повышению температуры стеклования, вязкости расплава, кислородного индекса. Однако в литературе отсутствуют данные по синтезу сополимеров полифениленсульфона с 4,4'-дигидроксифталофеноном, а, следовательно, не изучены их свойства. В связи с этим весьма актуальным является изучение синтеза и свойств данных сополимеров.

С учетом закономерностей, выявленных при изучении синтеза полифениленсульфона, разработана методика синтеза сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона, применимых в 3D-печати.

Синтез сополифениленсульфонов на основе 4,4'-дигидроксибензола, 4,4'-дигидроксифталофенона и 4,4'-дихлордифенилсульфона 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 при одновременной загрузке всех компонентов в среде ДМАА с использованием тонкоизмельченного карбоната калия в качестве щелочного агента при избытке ДХДФС 3,5 %. Концентрация 4,4'-дигидроксифталофенона варьировалась от 10 до 100 %.

Для подтверждения структуры синтезированных сополимеров были проведены ИК-спектроскопические исследования (рисунок 17).

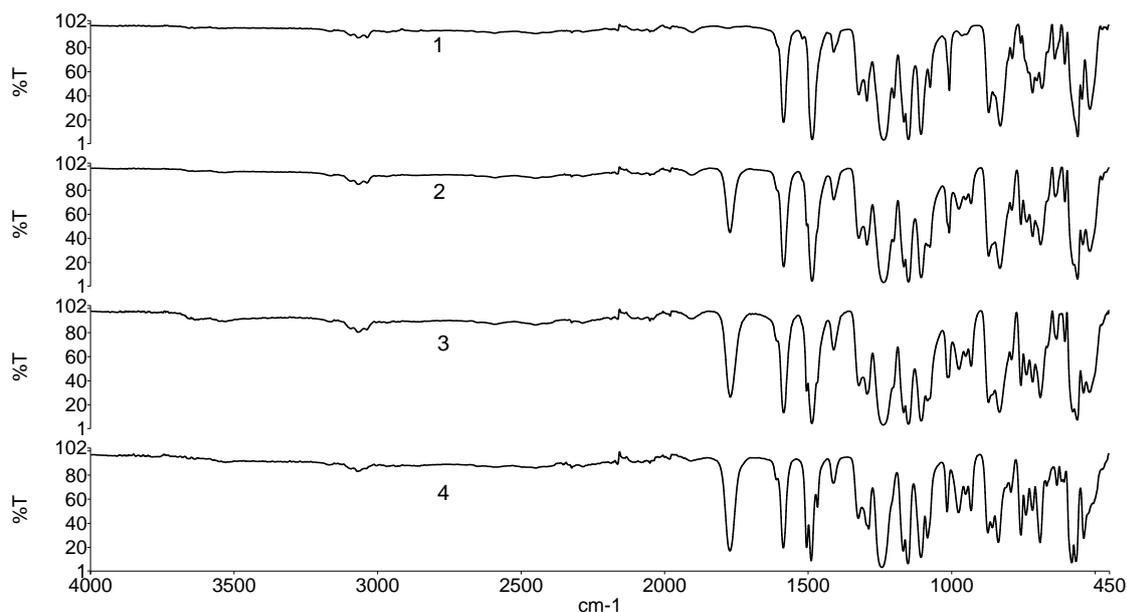


Рисунок 17 – ИК-спектры: 1–ПФСу; 2–ПФСуФФ-30; 3–ПФСуФФ-50, 4 – ПАЭСФФ

Как видно из рисунка 17, в спектрах синтезированных сополимеров присутствуют все характерные для полифениленсульфонов полосы поглощения. Отличительной особенностью, подтверждающей присутствие кардового фрагмента 4,4'-дигидроксифталофенона в сополимерах, является наличие связи 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 его содержание.

3.2.1 Изучение молекулярно-массовых характеристик сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона

С увеличением содержания 4,4'-дигидроксифталофенона при одинаковых температурно-временных режимах синтеза снижается приведенная вязкость (таблица 15), что связано с меньшей реакционной способностью 4,4'-дигидроксифталофенона по сравнению с 4,4'-дигидроксидифенилом. Несмотря на это снижается и значение ПТР, что, вероятно, обусловлено препятствием объемных боковых заместителей перемещению макромолекул друг относительно друга в расплаве. Увеличение содержания доли кардовых фрагментов 4,4'-дигидроксифталофенона 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 4,4'-дигидроксифталофенона.

Реологические свойства сополимеров

Образец	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	$[\eta]$, дл/г	M_w	ПТР, г/10 мин
ПФСу	0,49	0,48	51000	11,0
ПФСуФФ-10	0,40	0,37	40000	13,0
ПФСуФФ-30	0,38	0,36	38500	12,0
ПФСуФФ-50	0,33	0,32	33500	9,3
ПФСуФФ-70	0,33	0,31	33300	10,0
ПФСуФФ-90	0,31	0,30	32000	4,3
ПАЭСФФ	0,30	0,28	29500	5,4

Методом отбора проб изучено влияние продолжительности синтеза на приведенную вязкость ПФСуФФ-30 (рисунок 18). Отбор проб проводили через каждые 30 мин. После 4 часов синтеза не наблюдался рост приведенной вязкости. Прекращение роста молекулярной массы на достигнутом значении 0,38 дл/г обусловлено избытком ДХДФС, взятым в количестве 3,5 %.

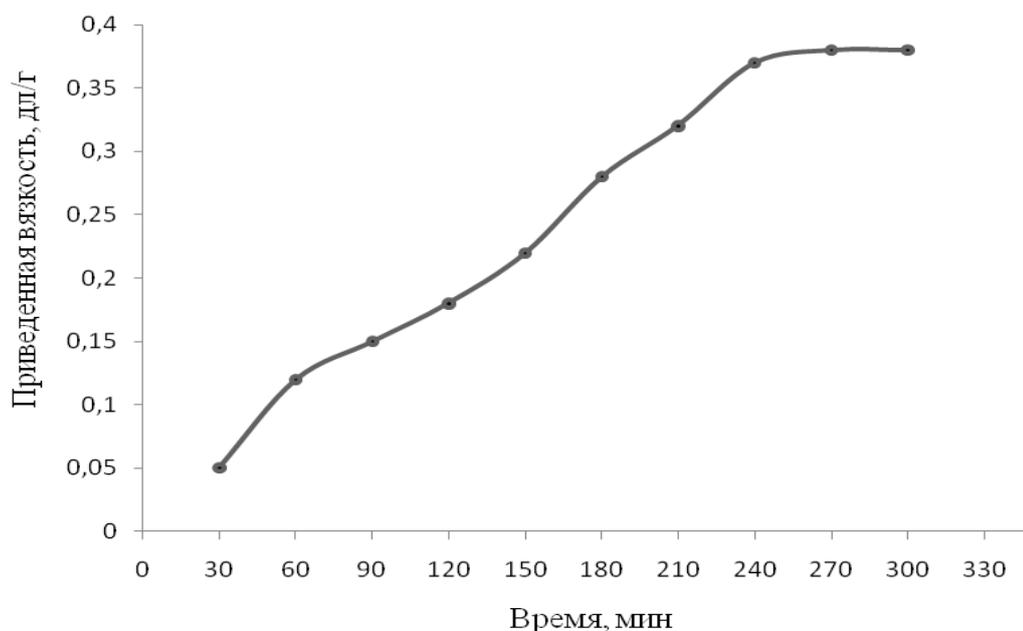


Рисунок 18 – Влияние продолжительности синтеза на приведенную вязкость ПФСуФФ-30

Методом турбидиметрического титрования была изучена полидисперс-

ность синтезированных сополимеров (рисунки 19-21.). Всем синтезированным сополимерам присущ один выраженный максимум, что свидетельствует об образовании не смеси гомополимеров, а статистических сополимеров.

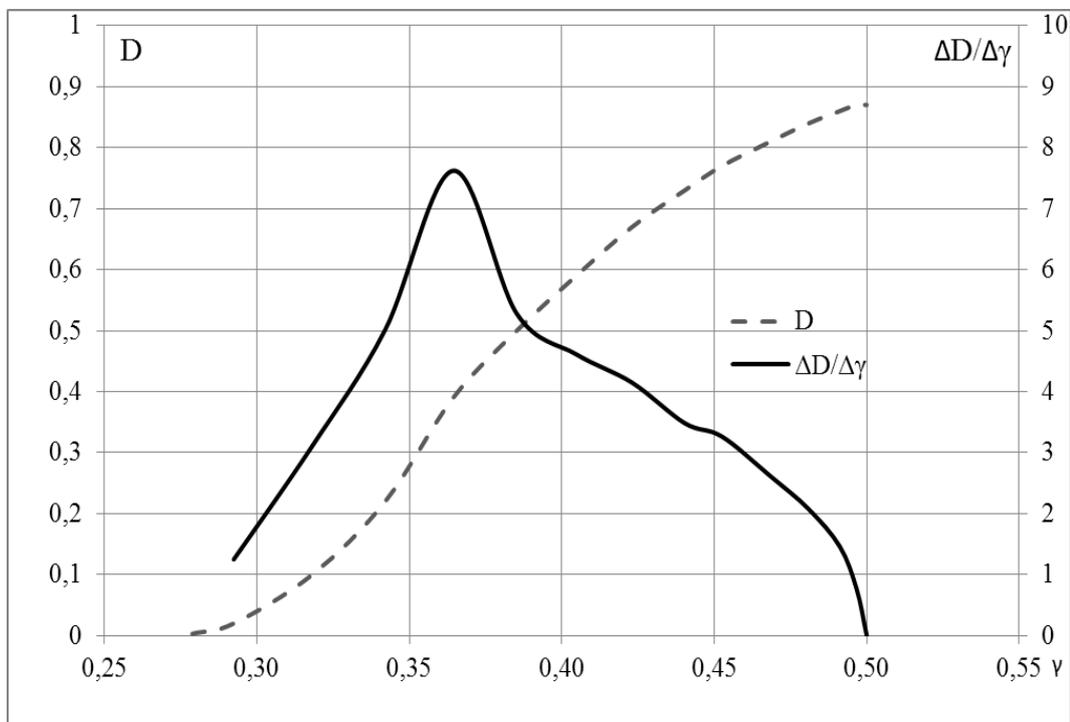


Рисунок 19 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСуФФ-30

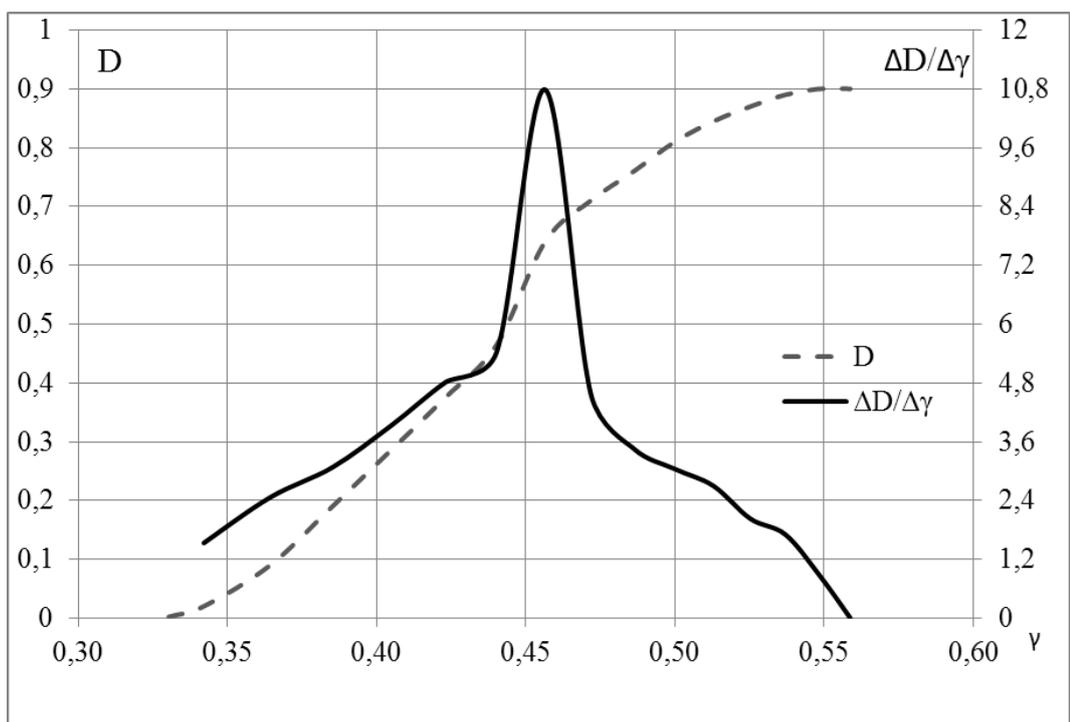


Рисунок 20 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСуФФ-70

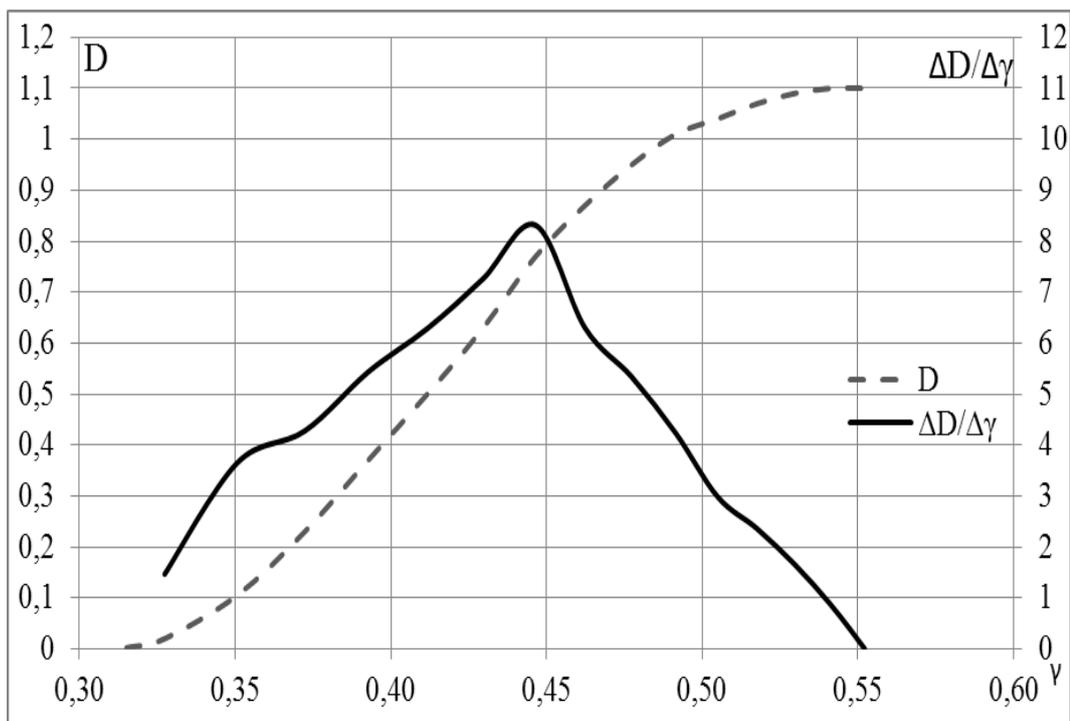


Рисунок 21 – Молекулярно-массовое распределение образца ПФСуФФ-90

3.2.2 Изучение термических свойств сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона

Одним из важнейших показателей при использовании полимеров является температура стеклования, которая напрямую связана с максимально возможной температурой их длительной эксплуатации.

Все синтезированные ПФСуФФ подобно ПФСу аморфны. Как и ожидалось, введение в полимерную цепь полифениленсульфона объемных боковых заместителей 4,4'-дигидроксифталофенона заметно повысило температуру стеклования и теплостойкость сополимеров (таблица 16).

Термостойкость на воздухе синтезированных сополимеров, как видно из результатов [237], представленных в таблице 16 и на рисунке 22, незначительно, но снижается с увеличением концентрации кардовых фрагментов. Так, добавление 10 % ФФ снижает температуру начала деструкции, соответствующую потере 2 % массы, всего на 13 °С, а добавление 50 % ФФ уменьшает термостойкость на 26 °С. Далее, с повышением содержания доли кардовых фрагментов температура начала деструкции практически не изменяется.

Термические свойства полифениленсульфона и сополимеров на его основе.

Образец	T _{2%} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{ст} , °C	Тепло-стойкость по Вика, °C
ПФСу	490	517	538	219	221
ПФСуФФ-10	477	500	518	221	222
ПФСуФФ-30	470	489	504	229	229
ПФСуФФ-50	464	483	497	235	233
ПФСуФФ-70	462	480	493	241	239
ПФСуФФ-90	462	481	494	245	244
ПАЭСФФ	465	482	494	248	248

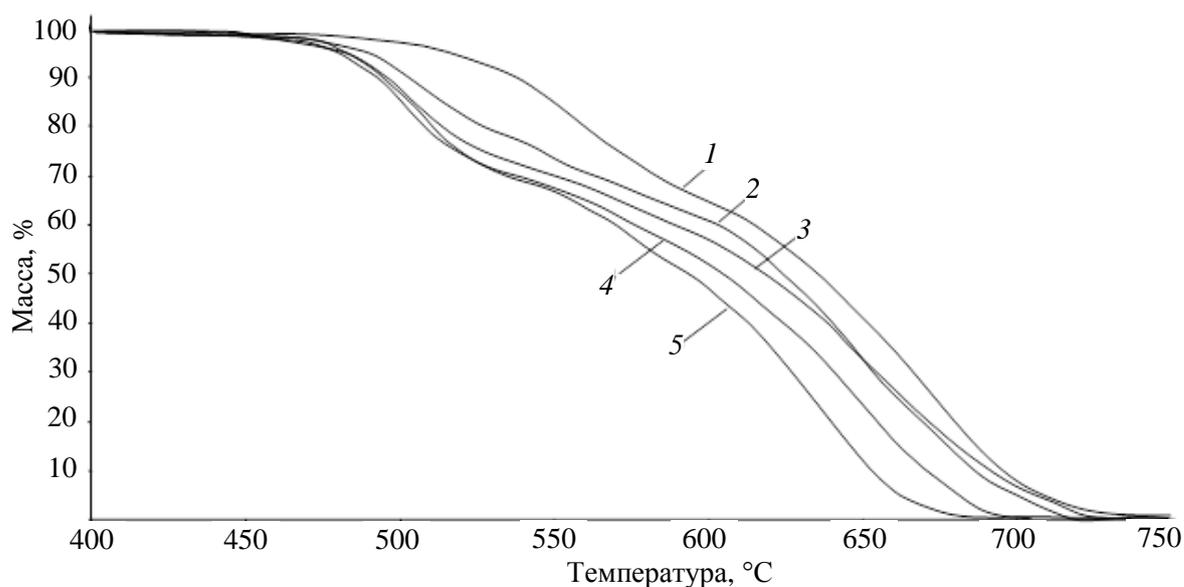


Рисунок 22 – Кривые ТГА: 1 – ПФСу; 2 – ПФСуФФ-30; 3 – ПФСуФФ-50; 4 – ПФСуФФ-70; 5 – ПАЭСФФ.

Методом газовой хроматографии были проведены исследования процессов термической деструкции сополимеров полифениленсульфона с 30 % содержанием кардовых фрагментов 4,4'-дигидроксифталофенона. Анализ образования газообразных продуктов термической деструкции проводился в изотермических режимах при температурах 400, 425, 450, 475 и 500 °C и вре-

мени термостатирования до 100 мин (рисунки 23-26).

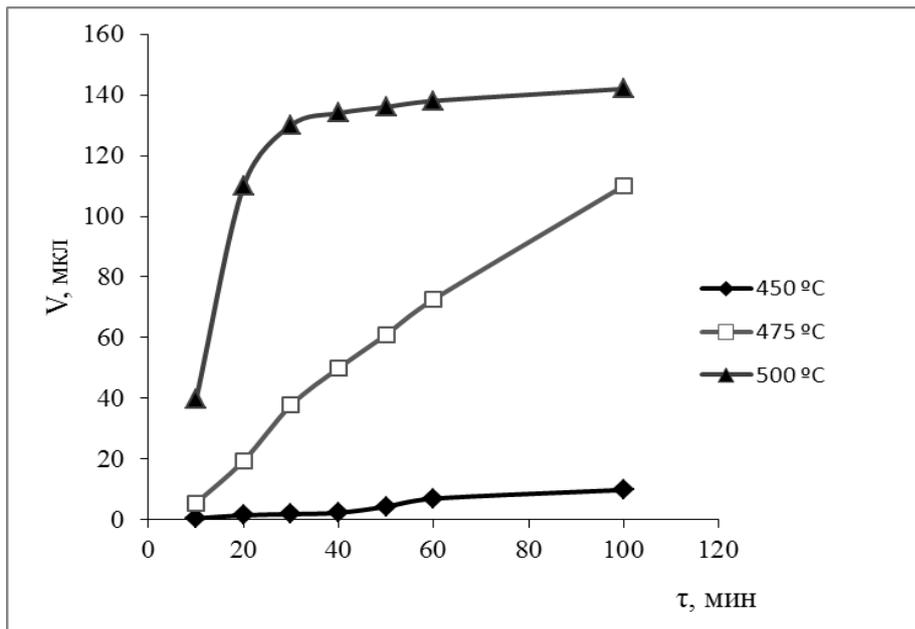


Рисунок 23– Кинетические кривые выделения SO₂

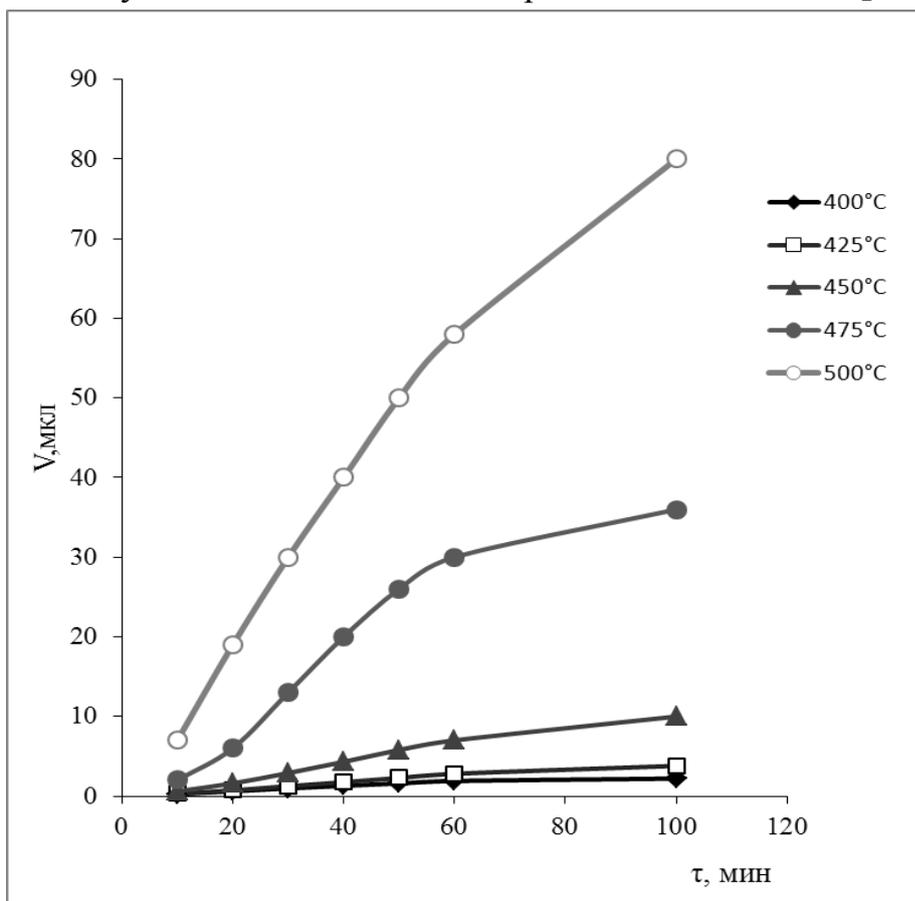


Рисунок 24 – Кинетические кривые выделения CO

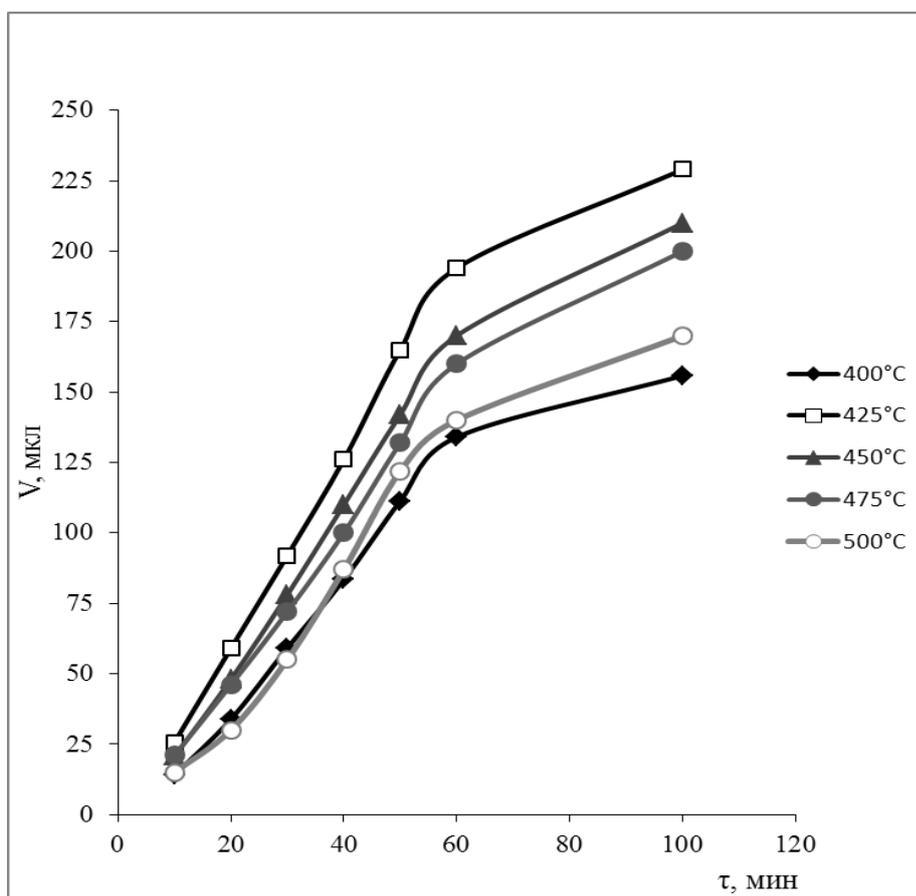


Рисунок 25 – Кинетические кривые выделения CO₂

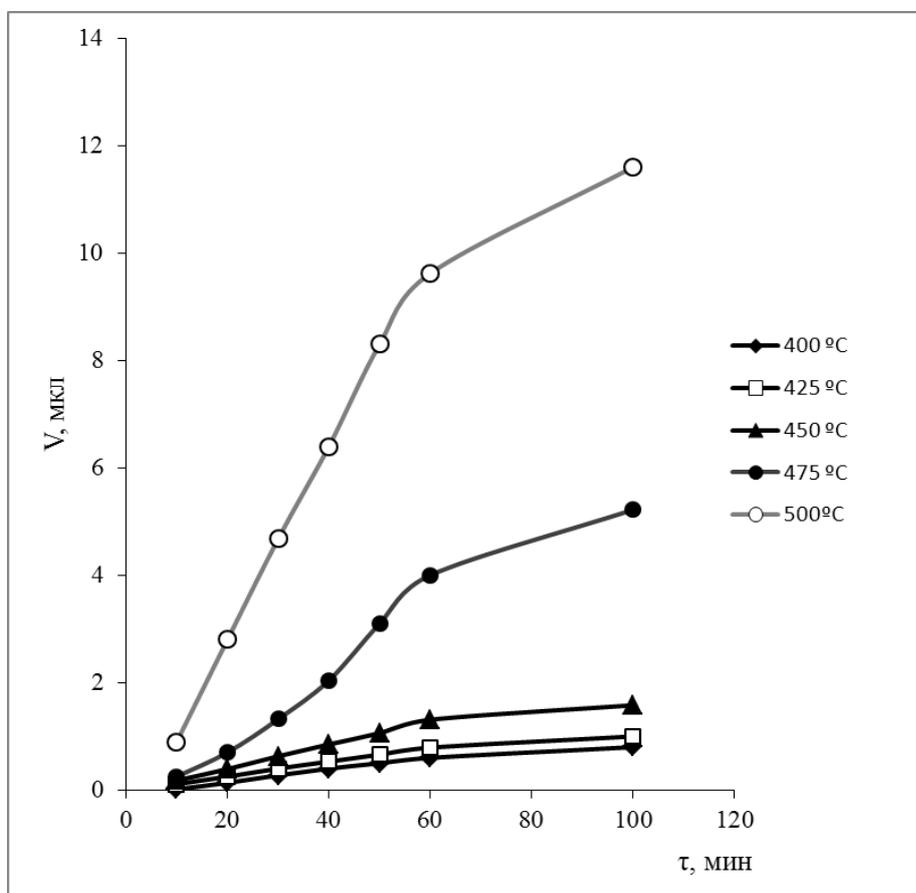
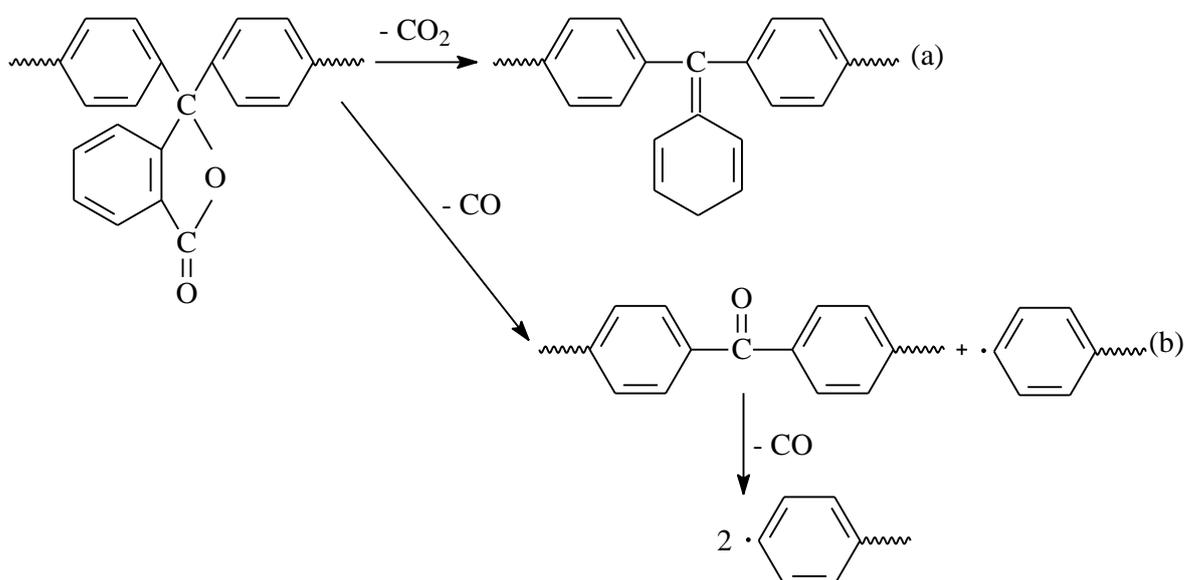


Рисунок 26– Кинетические кривые выделения H₂

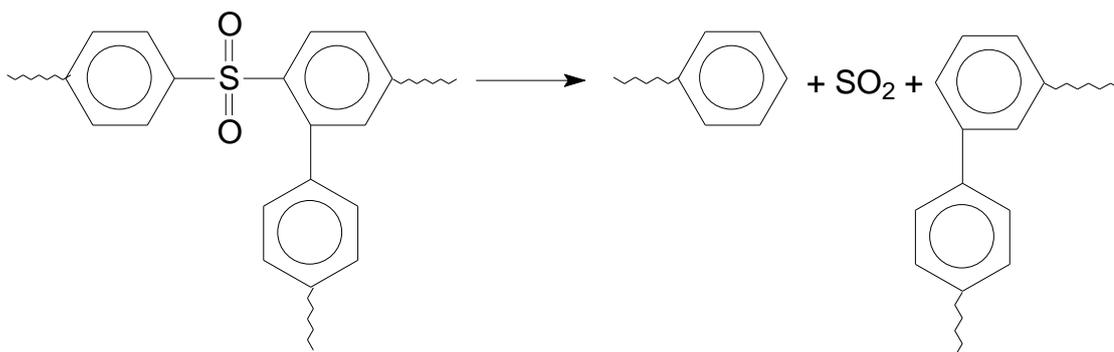
Анализ кинетических кривых (рисунки 23-26) выделения основных газообразных продуктов термической деструкции исследуемого полимера показал, что при 425 °С наиболее интенсивно образуется CO_2 , источником которого может быть только кардовый фрагмент 4,4'-дигидроксифталона, т.е. распад исследуемого ПФСуФФ-30 начинается с его разложения. Общей закономерностью кинетических кривых образования CO_2 является уменьшение его количества при 450, 475 и 500 °С, 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 °С, разложение кардового фрагмента преимущественно идет по схеме (а) с образованием CO_2 . При более высоких температурах (450-500 °С) по схеме (b) с образованием CO и фенольных радикалов, способных в дальнейшем участвовать в разложении полимера.

Рядом авторов [238-242] 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 °С, и SO_2 является главным газообразным продуктом деструкции.

Интересно отметить, что проведенные в данной работе исследования показывают, что образование диоксида серы начинается при температуре 450 °С и выше (рисунок 26). Вероятно, разрыв C–S-связи происходит за счет присоединения фенильных радикалов, которые в больших количествах образуются при распаде кардовых фрагментов 4,4'-дигидроксифталофенона 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. Такие реакции наблюдались в работе [221]. 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 полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона применим в 3D-печати методом ПНРПН при температуре печати 415-420 °С.

3.2.3 Исследование физико-механических свойств образцов сополимеров полифениленсульфона с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона, полученных методом литья под давлением и методом 3D-печати

Основные физико-механические свойства сополифениленсульфонов с кардовыми фрагментами 4,4'-дигидроксифталофенона, полученными методами литья под давлением, приведены в таблице 17.

Как видно из таблицы 17, 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 сомомера). 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.

Таблица 17

Физико-механические свойства ПФСуФФ

Образец	A_p , кДж/м ²		$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_p , МПа	σ_T , 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	2300	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

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 молекулярной массы. Как было показано выше (таблица 15), значения средневесовой молекулярной массы сополимеров (M_w) монотонно снижаются с увеличением концентрации 4,4'-дигидроксифталофенона,

что, в свою очередь, может привести к потере ударопрочности. Во-вторых, из таблицы 17 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 показали (таблица 17), 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 18), 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 достаточно близки.

Таблица 18

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

Образец	A_p , 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	70	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 полифениленсульфона 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

Огнестойкости суперконструкционных полимеров придается все большее значение не только из-за возрастающего их применения в самых различных областях техники и народного хозяйства, но и в связи с ужесточающимися требованиями к пожарной безопасности изделий из них при использовании в авиа- и автомобилестроении, электронике и электротехнике, строительстве и др. Поэтому так важно объективно определить показатели огнестойкости полимеров в целях оценки их соответствия установленным требованиям [243].

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

Результаты проведенных исследований по определению кислородного индекса (КИ) образцов синтезированных полифениленсульфонов и его сополимеров с 4,4'-дигидроксифталофеноном приведены в таблице 19.

Необходимо отметить, что все образцы синтезированных полимеров и сополимеров демонстрируют высокую огнестойкость ($КИ > 38$) без модифицирующих добавок. Введение в полимерную цепь кардовых фрагментов ФФ приводит к повышению кислородного индекса, 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.

Таблица 19

Значения кислородного индекса образцов полифениленсульфона и сополимеров на его основе с кардовыми фрагментами ФФ

№ п/п	Образец	КИ
1	ПФСу	48,2
2	ПФСуФФ-10	48,9
3	ПФСуФФ-30	49,3
4	ПФСуФФ-50	49,8
5	ПФСуФФ-70	49,7
6	ПФСуФФ-90	49,8
7	ПАЭСФФ	48,1

Процесс горения всех образцов сопровождается образованием коксообразного продукта, формирующегося на поверхности полимера, который является достаточно эффективным диффузионным барьером на пути молекулярных продуктов пиролиза.

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. В ходе испытаний оценивались такие параметры, как скорость тепловыделения, скорость потери массы, эффективная теплота сгорания, дымовыделение, общее тепловыделение, период индукции воспламенения, а также количественные характеристики образования СО и СО₂.

Результаты испытаний для ПФСу и его сополимера с 4,4'-дигидроксифталофеноном ПФСуФФ-30 приведены на рисунках 27-32.

Видно, что скорость тепловыделения в случае сополимера (78,67 кВт/м²) значительно ниже, чем для ПФСу (107,5 кВт/м²), в то время как вы-

деляемое количество теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения) 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, и равны 4,95 МДж/кг и 15,09 МДж/кг, соответственно; это свидетельствует о наличии процессов газофазного ингибирования горения сополимера.

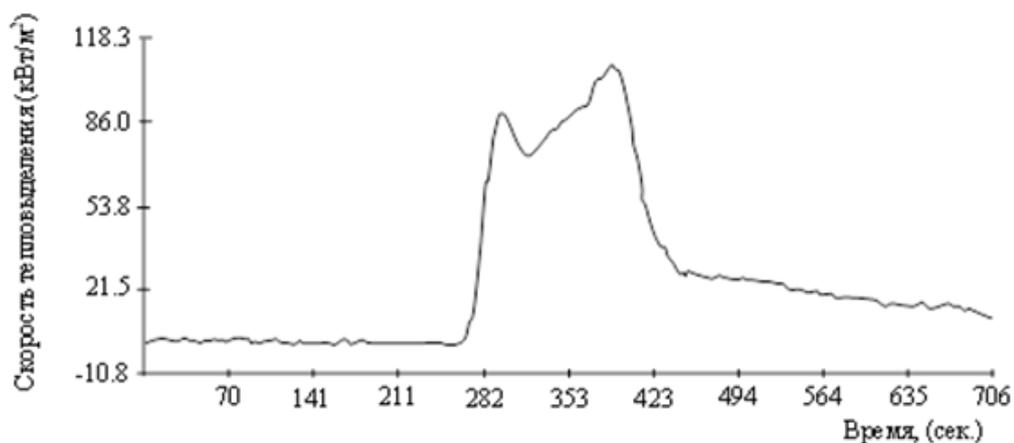


Рисунок 27 – Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образца полифениленсульфона

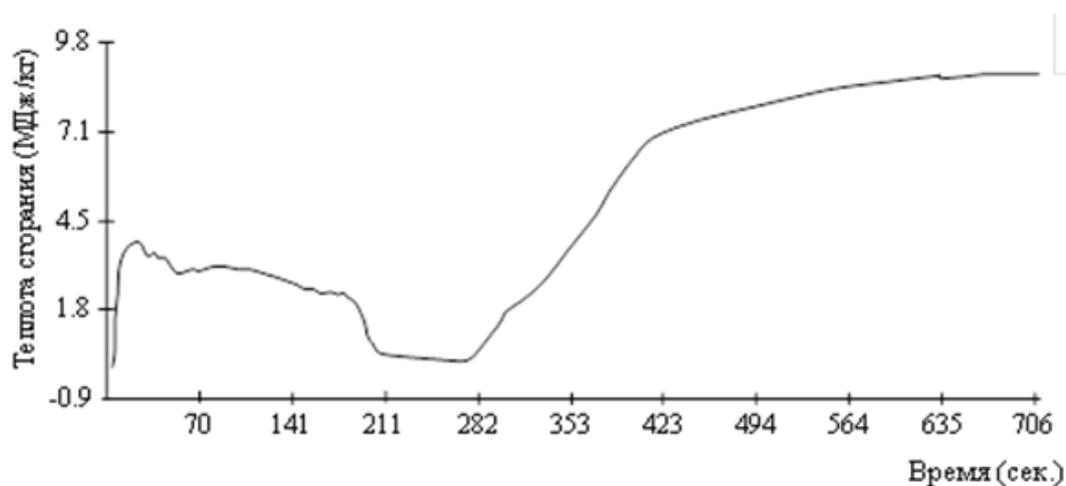


Рисунок 28 – Зависимость теплоты сгорания от времени сгорания образца полифениленсульфона

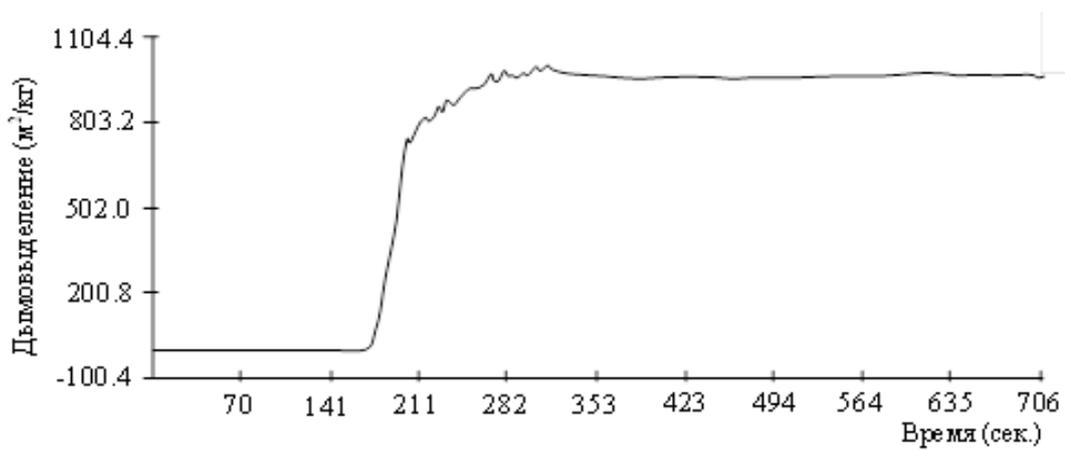


Рисунок 29 – Зависимость дымовыделения от времени сгорания образца полифениленсульфона

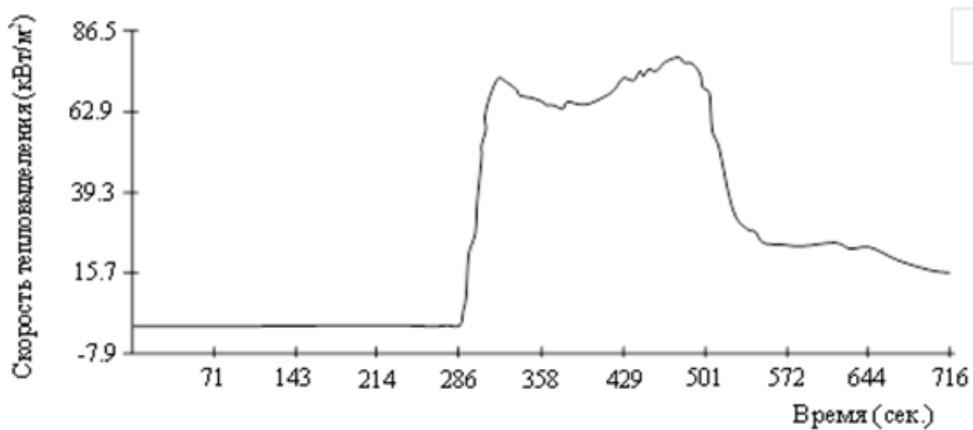


Рисунок 30 – Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образца ПФСуФФ-30

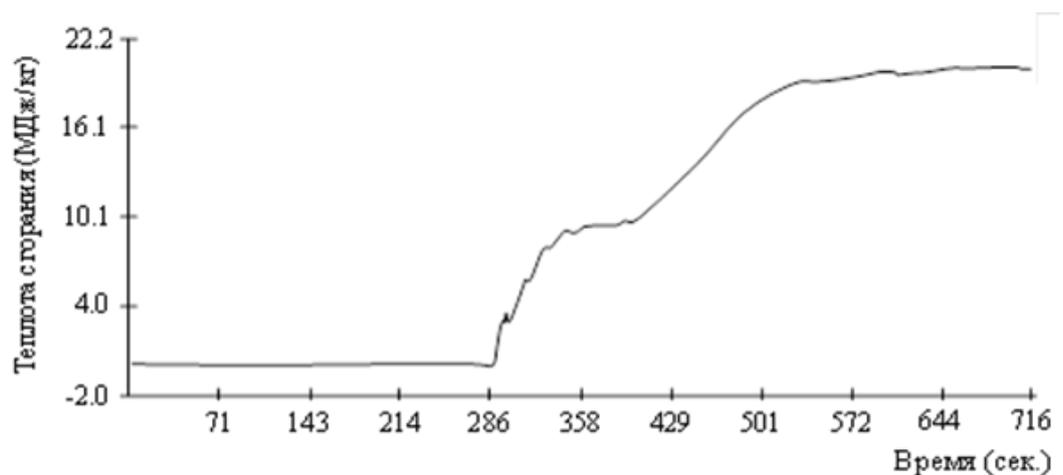


Рисунок 31 – Зависимость теплоты сгорания от времени сгорания образца ПФСуФФ-30

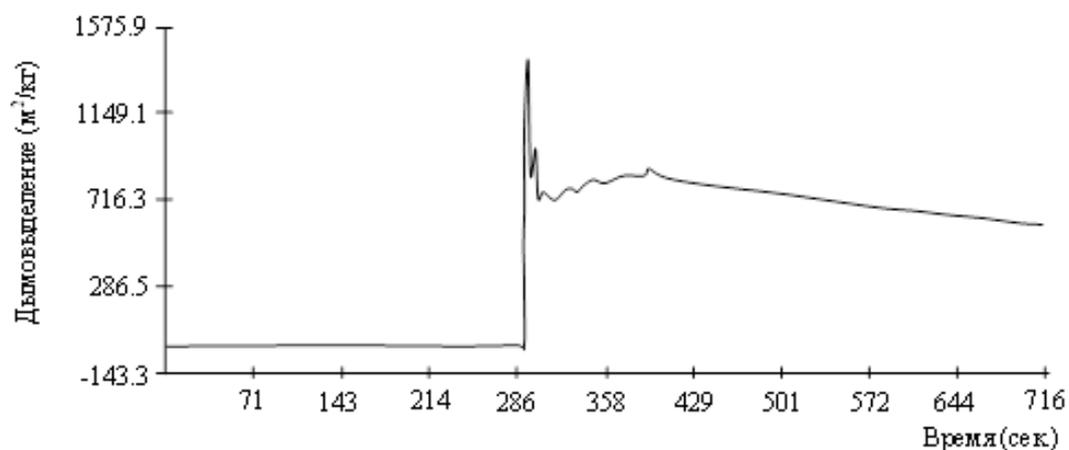


Рисунок 32 – Зависимость дымообразования от времени сгорания образца ПФСуФФ-30

Таким образом, введение кардовых фрагментов позволяет повысить огнестойкость полифениленсульфона: 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 структурирования в полифениленсульфонах 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 параметров 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 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 механиз-

мом 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 упруго-прочностные свойства напечатанных образцов находятся на уровне литьевых, однако имеют значительно более высокую ударопрочность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейтбурд, Л.И. Свойства полисульфона А / Л.И.Рейтбурд, А.Э.Семенкова, И.К.Григорьянц, В.А.Бычкова, Л.Ю.Хромова, М.А.Тихонова, Е.В.Малышева // Пластические массы. – 1977. – № 11. – С. 17-18.
2. Аскадский, А.А. Механические свойства полисульфонов / А.А.Аскадский, Ю.С.Кочергин, Л.И.Рейтбурд, С.Н.Салазкин, А.Э.Семенкова, К.А.Бычко // Пластические массы. – 1976. – № 7. – С. 50-51.
3. Хасбулатова, З.С. Ароматические полисульфоны / З.С.Хасбулатова // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 20-23.
4. Edward, V. A. Localisation of *Thermomyces lanuginosus* SSBP xylanase on polysulphone membranes using immunogold labelling and environmental scanning electron microscopy (ESEM) / V.A.Edward, V.L.Pillay, P.Swart, S.Singh // Process Biochemical. – 2003. – Vol. 38. – № 6. – P. 939-943.
5. Sanchez, S. New antibodies immobilization system into a graphitepolysulfone membrane for amperometric immunosensors / S.Sanchez, E.Fàbregas // Biosensors and Bioelectronics. – 2007. – Vol. 22. – № 6. – P. 965-972.
6. Wang, J. Y. Amphiphilic ABA copolymers used for surface modification of polysulfone membranes, Part 1: Molecular design, synthesis, and characterization / J.Y.Wang, Y.Y.Xu, L.P.Zhu, J.H.Li, B.K.Zhu // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – № 15. – P. 3256-3264.
7. Huang, Q. Advances in solvent-free manufacturing of polymer membranes / Q.Huang, D.Paul, G.Seibig // Membrane Technology. – 2001.– № 140.– P. 6-9.
8. David, S. Hemodiafiltration and high-flux hemodialysis with polyethersulfone membranes / S.David, D.Gerra, C.De Nitti, B.Bussolati, U.Teatini, G.R.Longhena, C.Guastoni, N.Bellotti, F.Combarous, C.Tetta // Contributions to nephrology. – 2003. – № 138. – P. 43-54.

9. FicaI, D. Polysulfone based Membranes with Desired Pores Characteristics / D.Ficai, A.Ficai, G.Voicu, B.Vasile, C.Guran, E.Andronescu // *Materiale Plastice*. – 2010. – Vol. 47. – № 1. – P. 24-27.
10. Sofiah, H. High performance of polysulfone ultrafiltration membrane: effect of polymer concentration / H.Sofiah, A.Nora'aini, M.Marinah, A.Asmadi, M.Abdul Wahab // *Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2014. – Vol. 9. – № 12. – P. 2543-2550.
11. Locatelli, F. Efficiency in hemodialysis with polyethersulfone membrane (DIAPES) / F.Locatelli, S.Di Filippo, C.Manconi // *Contributions to nephrology*. – 2003. – № 138. – P. 55-58.
12. Mocé-Llivina, L. Comparison of polyvinylidene fluoride and polyether sulfone membranes in filtering viral suspensions / L.Mocé-Llivina, J.Jofre, M.Muniesa // *Journal of Virological Methods*. – 2003. – Vol. 109. – № 1. – P. 99-101.
13. Hunter, A. Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use / A.Hunter, C.W.Archer, P.S.Walker, G.Blunn // *Biomaterials*. – 1995. – Vol. 16. – № 4, P. 287-295.
14. Hutmacher, D. W. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage / D.W.Hutmacher // *Biomaterials*. – 2000. – Vol. 21. – № 24. – P. 2529-2543.
15. Rose, F. R. Bone tissue engineering: Hope vs. hype / F.R.Rose, R.O.Oreffo // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2002. – Vol. 292. – № 1. – P. 1-7.
16. Ho, J. Y. The effect of fluorinated surface modifying macromolecules on the surface morphology of polyethersulfone membranes / J.Y.Ho, T.Matsuura, J.P.Santerre // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2000. – Vol. 11. – № 10. – P. 1085-1104.
17. Gupta, S. Therapeutic potential of hepatocyte transplantation / S.Gupta, J.R.Chowdhury // *Seminars in Cell and Developmental Biology*. – 2002. – Vol. 13. – № 6. – P. 439-446.
18. Kinasiewicz, A. 3D Matrigel culture improves differentiated functions of

- HepG2 cells in vitro / A.Kinasiewicz, J.Kawiak, A.Werynski // *Biocybernetics and Biomedical Engineering*. – 2006. – Vol. 26. – № 4. – P. 47-54.
19. Flynn, L. Fiber templating of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) for neural tissue engineering / L.Flynn, P.D.Dalton, M.S.Shoichet // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. – № 23. – P. 4265-4272.
 20. Blacher, S. Image analysis of the axonal ingrowth into poly(D,L-lactide) porous scaffolds in relation to the 3-D porous structure / S.Blacher, V.Maquet, F.Schils, D.Martin, J.Schoenen, G.Moonen, R.Jerome, J.P.Pirard // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. – № 6. – P. 1033-1040.
 21. Dodla, M. Anisotropic scaffolds facilitate enhanced neurite extension in vitro / M.Dodla, R.Bellamkonda // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2006. – Vol. 78. – № 2. – P. 213-221.
 22. Альдперн, В.Д. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение / В.Д.Альдперн, З.Г.Каграманов // *Пластические массы*. – 2006. – № 11. – С. 3-6.
 23. http://uncm.ru/files/uploaded/Holding_Company_Compozit/conf_11_apr_2012/Basf.pdf
 24. Cemil, D. Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones / D.Cemil, T.Mehmet Atilla, Y.Yusuf // *Polymer International*. – 2013. – P. 1-17.
 25. Пат. № 3441538, США // Boron trifluoride – hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic ketone) and poly(aromatic sulfone) polymers. – 1969.
 26. Пат. № 3442857, США // Boron trifluoride-hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic sulfone) and poly(aromatic ketone) polymers. – 1969.
 27. Пат. № 4229564, США // Friedel-Crafts polymerization of monomers in the preparation of polyketones and polysulfones. – 1980.
 28. Verborgt, J. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins / J.Verborgt, C.S.Marvel // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1973. – Vol. 11. – № 1. – P. 261-273.

29. Banihashemi, A. Aromatic polyether, -ketone, -sulfones as laminating resins. XII. Derivatives of 2,2'-diphenylethynyldiphenyl which cure by an intramolecular cyclization / A.Banihashemi, C.S.Marvel // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1977. – Vol. 15. – № 11. – P. 2667-2672.
30. Bruma, M. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins. VI. Polymers from 2,5-dicyanoterephthalic acid / M.Bruma, C.S.Marvel // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1976. – Vol. 14. – № 1. – P. 1-6.
31. Zolotukhin, M.G. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation / M.G.Zolotukhin, D.R.Rueda, M.E.Cagliao, F.J.Balta Galleja, M.Bruix, E.A.Sedova, N.G.Gileva // Polymer. – 1997. – Vol. 38. – № 6. – P. 1471-1474.
32. Marvel, C.S. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins. V. Polymers containing acetylenic side groups / C.S.Marvel, C.Samyn // J. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1975. – Vol. 13. – № 5. – P. 1095-1106.
33. Ehlers, G.F. Poly(arylene Sulfones) prepared by friedel-craft reactions / G.F.Ehlers, R.L.Buchenauer // Journal of polymer science. – 1967. – Vol. 5. – № 1. – P. 1802-1804.
34. Olah, G. A. Super Acids / G.A.Olah, G.K.S.Prakash, J.Sommer./ Wiley-Interscience, New York. – 1985.
35. Пат. № 3418277, США // Two-stage process for making sulfone polymers. – 1968.
36. Пат. №2099006, США // Manufacturing of aromatic polysulphones and polyketones. – 1982.
37. Пат. №4415720, США // Production of aromatic polysulphones. – 1983.
38. Percec, V .Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. I. Poly(1,1-dinaphthyl ether phenyl sulfone)s and poly(1,1-dinaphthyl ether phenyl ketone)s / V.Percec, H.Nava // J.Polym.Sci.,Part A:Polym.Chem. – 1988. – Vol. 26. – № 3. – P. 783-805.

39. Percec, V. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. II. On the polymerizability of 4,4-bis(phenoxy)diphenyl sulfones and of 4,4-bis(phenylthio)-diphenyl sulfone / V.Percec, J.H.Wang, Y.Oishi // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1991. – Vol. 29. – № 7. – P. 949-964.
40. Percec, V. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. IV. Homopolymerization and copolymerization of α , ω -bis[4-(1-naphthoxy)phenylsulfonyl]perfluoroalkanes / V.Percec, J.H.Wang, Y.Oishi, A.E.Feering // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1991. – Vol. 29 – № 7. – P. 965-976.
41. Tyobeka, T. E. Novel sulphonylating reagent: sulphuric acid-hexafluoroacetic anhydride / T.E.Tyobeka, R.A.Hancock, H.Weigel // J. Chem. Commun. – 1980. – № 6. – P.114-115.
42. Пат. № 0059986, США/Manufacture of polysulfones. – 2000.
43. Пат. № 2005737, РФ // Способ получения поли- и сополисульфонов. – 1994.
44. Пат. № 2063404, РФ // Способ получения ароматических полиэфиров. – 1996.
45. Авторское свидетельство № 628148, СССР // Способ получения простых ароматических полиэфиров. – 1978.
46. Пат. № 2440381, РФ // Полисульфоны и полиэфирсульфоны с пониженным показателем желтизны и способ их получения. – 2012.
47. Пат. № 4870153, США // Novel poly(aryl ether) polymers. – 1989.
48. Мусаев, Ю.И. Относительные кислотности бисфенолов в среде безводного изопропилового спирта / Ю.И.Мусаев, А.К.Микитаев, В.В.Коршак, Р.Г.Шебзухова, О.Ф.Шепелева // Сборник научных трудов аспирантов КБГУ. – 1972. – Т. 3. – № 3. – С. 223-227.
49. Мусаев, Ю.И. Кинетика реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4'-ДХДФС / Ю.И.Мусаев, А.К.Микитаев, В.В.Коршак, И.П.Сторожук // Вопросы физико-химии полимеров. – 1972. – РЖХ, 24 С259. – С. 4-28.
50. Мусаев, Ю.И. Относительные кислотности бисфенолов в смеси безвод-

- ного третбутилового спирта и диметилсульфоксида / Ю.И.Мусаев, А.К.Микитаев, В.В.Коршак, О.Ф.Шепелева // Сборник научных трудов аспирантов КБГУ. – 1972. – Т. 3. – № 3. – С. 227-230.
51. Микитаев, А.К. Корреляционный анализ реакции поликонденсации ди-натриевых солей бисфенолов с 4,4'-дихлордифенилсульфоном / А.К.Микитаев, Ю.И.Мусаев, В.В.Коршак, И.П.Сторожук // Вопросы физико-химии полимеров. – 1972. – РЖХ, 24 С260. – С.29-38.
52. Микитаев, А.К. Оценка кислотности бисфенолов методом спектроскопии ПМР / А.К.Микитаев, В.А.Васнев, Ю.И.Мусаев, Э.Б.Мусаева, С.В.Виноградова // Известия АН СССР, сер. химическая. – 1976. – № 9. – С.2133-2134.
53. Козлов, Г.В. Кинетика высокотемпературной поликонденсации: влияние температуры синтеза и термодинамического качества растворителя / Г.В.Козлов, Ю.И.Мусаев, Г.Б.Шустов, М.В.Бурмистр, В.А.Кореняко // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – № 2. – С. 106-109.
54. Мусаев, Ю.И. Об особенностях реакции нуклеофильного замещения в синтезе полисульфонов на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона и бисфенолов различного строения / Ю.И.Мусаев, А.К.Микитаев // Тезисы докладов: ароматическое нуклеофильное замещение. – 1989. – С. 110-111.
55. Мусаев, Ю.И. Роль реакций образования гомо- и гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов / Ю.И.Мусаев, Э.Б.Мусаева, Ф.А.Гашаева // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2011. – № 3. – С. 234-240.
56. Korshak, V.V. Effect of the reactivities of diols on the chemical structures of mixed polymers / V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, P.O.Okulevich, YU.I.Perfilov, V.A.Vasnev, E.I.Fedin // Russian chemical bulletin. – 1972. – Т. 21. – № 7. – P. 1569-1572.
57. Jennings, B.E. Synthesis of poly(arylene sulfones) and poly(arylene ketones)

- by reactions involving substitution at aromatic nuclei / B.E.Jennings, M.E.B.Jones, J.B.Rose // *Journal of Polymer Science*. – 1967. – Vol. 16. – № 2. – P. 715-724.
58. Kricheldorf, H.R. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics / H.R.Kricheldorf, P.Jahnke // *Macromolecular Chemistry*. – 1990. – Vol. 191. – № 9. – P. 2027-2035.
59. Labadie, J.W. New activating groups for poly(aryl ether) synthesis / J.W.Labadie, J.L.Hedrick // *Journal of macromolecular chemistry*. – 1992. – Vol. 54/55. – P. 313-330.
60. Фролов, Ю.Л. Квантохимические модели сверхосновных сред гидроксид щелочного металла-вода-диметилсульфоксид (МОН-Н₂О-ДМСО, где М= Li, Na, К) / Ю.Л.Фролов, И.В.Гучик, В.А.Шагун, А.В.Ващенко // *Журнал структурной химии*. – 2005. – Т. 46. – № 6. – С. 1019-1024.
61. Крестов, Дж. Комплексообразование в неводных средах / Дж.Крестов, В.Н.Афанасьев, А.В.Агафонов // М.: Наука. – 1989. – 256 с.
62. Гучик, И.В. Квантохимический анализ координации катионов натрия и калия с молекулами диметилсульфоксида / И.В.Гучик, Ю.Л.Фролов, А.В.Шагун, А.В.Ващенко, Б.А.Трофимов // *Журнал структурной химии*. – 2004. – Т. 45. – № 1. – С. 44-49.
63. Трофимов, Б.А. Реакции ацетилен в суперосновных средах / Б.А.Трофимов // *Успехи химии*. – 1981. – Т. 50. – № 2. – С. 248-272.
64. Пат. № 4331798, США // Production of aromatic polyethers with infusible particulate substance. – 1982.
65. Пат. № 4108837, США // Polyarylene polyethers. – 1978.
66. Пат. № 4175175, США // Polyarylene polyethers. – 1979.
67. Пат. № 3647751, США // Production of aromatic polyethers. – 1972
68. Пат. № 4331798, США // Production of aromatic polyethers with infusible particulate substance. – 1982
69. Zhang, Y-N. Synthesis and properties of random polysulfone/polyethersulfone copolymers as high-performance polymers / Y-

- N.Zhang, S-L.Zhang, Y-H.Yang, H-Y.Qin, D.Jiang // Polymer Engineering. – 2011. – № 31. – P. 375-379.
70. Lakshmana, Rao V. Synthesis and Characterization of Poly(ether sulfone) and Poly(ether sulfone ketone) Copolymers / V.Lakshmana Rao, P.U.Sabeena, M.Rama Rao, K.N.Ninan // Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 73. – P. 2113-2121.
71. Han, Y.-K. Synthesis and Characterization of Novel Aromatic Poly(ether sulfone ketones) / Y.-K.Han, S.D.Chi, Y.H.Kim, B.K.Park, J.-I.Jin // Macromolecules. – 1995. – № 28. – P. 916-921.
72. Finocchiaro, P.. Synthesis and characterization of poly(ether ketone)/poly(ether sulfone) alternating and sequential copolymers by electrophilic reactions / P.Finocchiaro, G.Montaudo, P.Mertoli, C.Puglisi, F.Samperi // Macromolecular chemistry and physics. – 1996. – № 197. – P. 1007-1019.
73. Osano, K. Synthesis and characterization of cyclohexyl-containing poly(ether ketone sulfone)s / K.Osano, D.Sudipto, S.Richard Turner // Polymer. – 2009. – № 50. – P. 1144-1149.
74. Неделькин, В.И. Органические полимеры на основе элементарной серы и ее простейших соединений / В.И.Неделькин, Б.А.Зачернюк, О.Б.Андреанова // Российский химический журнал им Д.И. Менделеева. – 2005. – Т. 49. – № 6. – С. 3-10.
75. Неделькин, В.И. Получение и свойства органических соединений серы / В.И.Неделькин // М.:Химия. – 1998. – 560 с.
76. Зачернюк, Б.А. Азоаналоги полиариленсульфоксидов и полиариленсульфонов / Б.А.Зачернюк, Е.Д.Савин, В.И.Неделькин // Высокомолек. соед. – 2002. – Т. 44. – № 7. – С. 1271-1276.
77. Пат. № 5898061, США // Continuous process for producing polyarylene sulfide. – 1999.
78. Пат. № 5929203, США // Process for preparing high molecular weight poly(arylene sulfide) polymers using lithium salts. – 1999.
79. Пат. № 5905137, США // Process for preparing sulfur-containing polymers.

– 1999.

80. Lenz, R.W. The synthesis of linear polyphenylene sulfide / R.W.Lenz, C.E.Handlovits, H.A.Smith // Journal of polymer science. – 1962. – Vol. 58. – С. 351-367.
81. Li, H. Synthesis and characterization of novel poly(phenylene sulfide) containing a chromophore in the main chain / H.Li, L.Guo-yu, G.Zhang, H.Ren, X.Fan, Y.Yana // Polymer Internation. – 2014. – № 63. – С. 1707-1714.
82. Корнеева, Н.В. Исследование адгезии серосодержащих полиариленов / Н.В.Корнеева, Ю.А.Горбаткина, В.И.Неделькин, С.И.Овсянникова, О.Б.Андрианова, В.А.Сергеева // Высокомолек. соед. – 1993. – Т. 35. – № 1. – С. 58-63.
83. Пат. № 4016145, США // Production of aromatic sulfide/sulfone polymers. – 1977.
84. Пат. № 4125525, США // Aromatic sulfide/sulfone polymer production. – 1978.
85. Пат. № 4127713, США // Aromatic sulfide/sulfone polymer production. – 1978.
86. Пат. № 4808694, США // Poly(arylene sulfide sulfone) polymer containing ether groups. – 1989.
87. Пат. № 4808698, США // Production of aromatic sulfide/sulfone polymers. – 1989.
88. Dwayne, R. Senn. Synthesis and characterization of ran-copoly (p-phenyleneSulfide sulfone/ ketone)s / Dwayne R.Senn. // Journal of Polymer Science. – 1994. – Vol. 32. – P. 1175-1183.
89. Kuang, L. Syntheses and characterization of poly(phenylene Sulfide)-poly(ether sulfone) block copolymers / L.Kuang, Q.Wu, Y.Chen // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 61. – P. 1607-1614.
90. Пат. № 5079079, США // Reinforced plastic comprising an arylene sulfide sulfone copolymer matrix. – 1992.
91. Пат. № 5245000, США // Poly(arylene sulfide) polymer containing sulfone,

- ether and biphenyl groups. – 1993.
92. Hergenrother, P. M. The use, design, synthesis and properties of high performance/high temperature polymers: an overview / P.M.Hergenrother // *High Performans Polymer*. – 2003. – Vol. 15. – P. 375-394.
 93. Mehdipour-Ataei, S.. Synthesis and properties of polyimides and copolyimides containing pyridine units: a review / S.Mehdipour-Ataei, N.Bahri-Laleh // *Iranian Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 17. – P. 95-124.
 94. Abbasi, F. Novel type of highly soluble and thermally stable poly(sulfone ether imide)s / F.Abbasi, Sh.Mehdipour-Ataei, S.Khademinejad // *Designed Monomers and Polymers*. – 2015. – Vol. 18. – № 8. – P. 789-798.
 95. Mehdipour-Ataei, Sh. Novel thermally stable poly(sulfone ether ester imide)s / Sh.Mehdipour-Ataei // *European Polymer Journal*. – 2005. – Vol. 41. – P. 91-96.
 96. Wang, Ch. New fluorinated poly(ether sulfone imide)s with high thermal stability and low dielectric constant / Ch.Wang, W.Chen, Y.Chen, X.Zhao, J.Li, Q.Ren // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 143. – P. 773-778.
 97. Jalaliana, E. Silicon-containing poly(amide-imide)s: preparation, characterization, and properties / E.Jalaliana, Sh.Mehdipour-Ataeib, S.Babanzadehb, F.Khodabakhshia // *Designed Monomers and Polymers*. – 2015. – Vol. 18. – P. 714–722.
 98. Rostami, E. Synthesis and characterization of new polyamides containing pyridine thioether units in the main chain under microwave irradiation (MW) and their nanostructures / E.Rostami // *International Journal of Polymeric Materials*. – 2013. – Vol. 62. – P. 175-180.
 99. Mehdipour-Ataei, S. Synthesis and characterization of novel soluble and thermally stable polyamides based on pyridine monomer / S.Mehdipour-Ataei, H.Heidari // *Macromolecular Symposia*. – 2003. – Vol. 193. – P. 159-168.
 100. Parhami, A. Synthesis and characterization of novel nanostructured, organosoluble, thermally stable and wholly aromatic poly(amide-imide)s from a new

- diimide-diacid monomer by direct polycondensation / A.Parhami, S.Nasab, M.Abbasi, R.Jafarazad, R.Bahmani // *Designed Monomers and Polymers*. – 2014. – Vol. 17. – № 8. – P. 736-745.
101. Oishi, Y. Synthesis and properties of segmented aromatic poly (ether sulfone) -amide and poly (ether sulfone) -imide copolymers / Y.Oishi, Sh.Nakata, M-A.Kakimoto, Y.Imai // *Journal of Polymer Science*. – 1992. – Vol. 30. – P. 2217-2221.
102. Khademejad, S. Poly(ether ether sulfone amide)s as a new category of processable heat-resistant polymers / S.Khademejad, Sh.Mehdipour-Ataei, F.Ziaee, F.Abbasi // *Designed Monomers and Polymers*. – 2016. – Vol. 19. – № 6. – P. 553-559.
103. Коршак, В.В. Успехи в области синтеза термостойких полимеров / В.В.Коршак, Е.С.Кронгауз // *Успехи химии*. – 1964. – Т. 33. – № 12. – С. 1409-1464.
104. Коршак, В.В. Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения / В.В.Коршак, С.В.Виноградова // *Успехи химии*. – 1968. – Т. 37. – № 11. – С. 2024-2069.
105. Виноградова, С.В. Новое в поликонденсационных методах синтеза термостойких полимеров / С.В.Виноградова, В.В.Коршак // *Успехи химии*. – 1970. – Т. 39. – № 4. – С. 679-701.
106. Коршак, В.В. Исследование влияния химического строения и упорядоченности структуры полиарилатов на их свойства / В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, С.В.Виноградова // *Высокомолек. соед.* – 1973. – Т. 15. – № 4. – С. 841-851.
107. Грибова, И.А. Успехи в области создания термостойких антрифрикционных пластмасс / И.А.Грибова, С.В.Виноградова // *Высокомолек. соед.* – 1979. – Т. 48. – № 1. – С. 177-199.
108. Виноградова, С.В. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров / С.В.Виноградова, В.А.Васнев // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73. – № 5. – С. 526-541.

109. Кульков, А.А. Сравнительное исследование температуры стеклования, работоспособности и плотности ароматических простых и сложных полиэфигов / А.А.Кульков, С.Н.Салазкин, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, С.В.Виноградова, В.В.Коршак // Высокомолек. соед. – 1974. – Т. 16. – № 7. – С. 1543-1550.
110. Korshak, V.V. Cardo polymers / V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Y.S.Vygodski // Journal of Macromolecular Science. – 1974. – Vol. 11. – № 1. – P. 45-142.
111. Коршак, В.В. К вопросу о влиянии боковых объемных циклов на теплоустойчивость карбоцепных полимеров / В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, С.В.Виноградова, Г.Л.Солонимский, А.А.Аскадский, Г.Ш.Челидзе, К.А.Бычко, Л.И.Комарова // Высокомолек. соед. – 1971. – Т. 13. – № 2. – С. 150-152.
112. Слонимский, Г.Л. О температуре стеклования аморфных сополимеров / Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, А.И.Мжельский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе // Высокомолек. соед. – 1969. – Т. 11. – № 10. – С. 2265-2272.
113. Виноградова, С.В. Кардовые полимеры / С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский // Успехи химии. – 1970. – Т. 42. – № 7. – С. 1235-1264.
114. Пат. № 2035578, США // Synthetic resin. – 1936.
115. Авторское свидетельство № 170667, СССР // Способ получения однородных и смешанных полиарилатов. – 1965.
116. Коршак, В.В. О гетероцепных полиэфирах. XXXIII. Полиарилаты на основе фенолфталеина / В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин // Высокомолек. соед. – 1962. – Т. 4. – № 3. – С. 339-344.
117. Авторское свидетельство № 231120, СССР // Способ получения полиарилатов. – 1963.
118. Авторское свидетельство № 184445, СССР // Способ получения полиарилатов. – 1963.
119. Авторское свидетельство № 170668, СССР // Способ получения одно-

родных и смешанных термопластичных и термореактивных полиарилатов. – 1964.

120. Виноградова, С.В. Полиарилаты. Получение и свойств / С.В.Виноградова, В.А.Васнев, П.М.Валецкий // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 10. – С. 885-904.
121. Vinogradova, S.V. Cardo polyetheroarylenes. Synthesis, properties, and characteristic features / S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev, Y.S.Vygodski // Russian Chemical Reviews. – 1996. – Vol. 65. – № 3. – P. 249-277.
122. Виноградова, С.В. Ароматические простые полиэфиры кардового типа / С.В.Виноградова, В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, А.А.Кульков // Высокомолек. соед. – 1972. – Т. 14. – № 19. – С. 2545-2552.
123. Слонимский, Г.Л. Физико-химические пути регулирования надмолекулярных структур и механических свойств аморфных полиарилатов на основе фенолфталеина и его производных / Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Китайгородский, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, Е.М.Белавцева // Высокомолек. соед. – 1967. – Т. 9. – № 2. – С. 402-409.
124. Слонимский, Г.Л. Кардовые ароматические простые полиэфиры / Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Китайгородский, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, Е.М.Белавцева // Доклады АН СССР. – 1965. – С. 1323.
125. Виноградова, С.В. О гетероцепных полиэфирах. ХLI. Синтез полиарилатов анилида фенолфталеина методом межфазной поликонденсации / С.В.Виноградова, В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, С.В.Береза // Высокомолек. соед. – 1964. – Т. 6. – № 9. – С. 1555-1558.
126. Виноградова, С.В. О гетероцепных полиэфирах. IX. Полиарилаты на основе анилида фенолфталеина / С.В.Виноградова, В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, С.В.Береза // Высокомолек. соед. – 1964. – Т. 6. – № 8. – С. 1403-1406.
127. Коршак, В.В. Синтез полиарилатов в гетерогенных условиях /

- В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Т.И.Митайшвили // Высокомолек. соед. – 1969. – Т. 11. – С. 81-86.
128. Виноградова, С.В. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Я.С.Выгодский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 3. – С. 266-295.
129. Коршак, В.В. Полиарилаты с боковой фталидной группировкой в полимерной цепи на основе дифинилфталиддикарбоновой кислоты / В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, С.Н.Салазкин, А.А.Аскадский // Высокомолек. соед. – 1966. – Т. 8. – № 3. – С. 548-552.
130. Коршак, В.В. Регулирование некоторых свойств полиарилатов и ароматических полиамидов / В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, Я.С.Выгодский, С.Н.Салазкин, А.А.Аскадский, А.И.Мжелский, В.П.Сидорова // Высокомолек. соед. – 1968. – Т. 10. – № 9. – С. 2058-2069.
131. Виноградова, С.В. Полиарилаты 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 / С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, А.И.Мжельский, А.А.Аскадский, Г.Л. Слонимский, В.В.Коршак // Высокомолек. соед. – 1969. – Т. 11. – № 1. – С. 27-34.
132. Авторское свидетельство № 767137, СССР // Способ получения ароматических полимеров с фенольными группами. – 1980.
133. Виноградова, С.В. Полиарилаты на основе 9,9-бис-(4-карбоксифенил)антрона-10 и 2-фенил-3,3-(4-карбоксифенил)фталимидина / С.В.Виноградова, Л.А.Беридзе, Т.М.Павлов, С.Н.Салазкин, В.В.Коршак // Высокомолек. соед. – 1971. – Т. 13. – № 9. – С. 681-685.
134. Хасбулатова, З.С. Сополиэфиркетоны / З.С.Хасбулатов, М.А. Насурова, Л.А.Асуева, Б.С.Алихаджиева // Пластические массы. – 2014. – № 11-12. – С. 22-25.
135. Гилева, Н.Г. Синтез и свойства полиариленфталидкетонов / Н.Г.Гилева, В.А.Крайкин, Л.Т.Ильясова, Э.А.Седова, Р.Р.Муслухов, Р.Х.Кудашев, С.Н. Салазкин // Высокомолек. соед. – 2002. – Т. 44. – № 10. – С. 1762-

1770.

136. Jiangtao, Liu. Synthesis of high performance phenolphthalein-based cardo poly(ether ketone imide)s via aromatic nucleophilic substitution polymerization / Jiangtao Liu, Guofei Chen, Junchao Guo, Nafeesa Mushtaq, Xingzhong Fang // Polymer. – 2016. – № 14. – P. 114-129.
137. Wang, Z.G. Gas transport properties of novel cardo poly(aryl ether ketone)s with pendant alkyl groups / Z.G.Wang, T.L.Chen, J.P.Xu // Macromolecules. – 2000. – № 33. – P. 5672-5679.
138. Yang, C.P. Synthesis and properties of new organo-soluble and strictly alternating aromatic poly(ester-imide)s from 3,3-bis[4-(trimellitimidophenoxy)phenyl]phthalide and bisphenols / C.P.Yang, G.S.Liou, R.S.Chen, C.Y.Yang // Journal Of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. – 2000. – № 38. – P. 1090-1099.
139. Liu, J.T. Preparation, characterization, and properties of poly(thioether ether imide)s from isomeric bis(chlorophthalimide)s and 4,4'-thiobisbenzenethiol / J.T. Liu, G.F. Chen, X.Z. Fang // Polymers for Advanced Technologies. – 2014. – № 25. – P. 329-337.
140. Saimani, Sundar. Synthesis and characterization of bis (4-maleimidophenyl) fluorene and its semi interpenetrating network membranes with polyether imide (Ultem 1000) / Saimani Sundar, Kumar Ashwani, M.Dal-Cin Mauro, Robertson Gilles // Journal of Membrane Science. – 2011. – № 374. – P. 102-109.
141. Wang, Z. Hydrogen-bonding in cardo copoly(aryl ether ketone)s and its effects on the gas permeation behavior / Z.Wang, T.Chen, J.Xu, // Macromolecules. – 2007. – № 40. – P. 3238-3245.
142. Saimani, S. Semi-IPN asymmetric membranes based on polyether imide (ULTEM) and polyethylene glycol diacrylate for gaseous separation / S.Saimani, A.Kumar // Applied polymer science. – 2008. – № 110. – P. 3606-3615.
143. Шапошникова, В.В. Закономерности синтеза и свойства кардовых

- полиариленэфиркетонов / В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, В.В.Казанцева, А.В. Саморядов, А.П.Краснов, Б.С.Лиознов, О.В.Афоничева, Н.А.Светлова, А.С.Коган, А. С.Ткаченко // Высокомолек. соед. – 1999. – Т. 41. – № 2. – С. 217-225.
144. Авторское свидетельство № 301073, СССР // Способ получения полисульфона. – 1969.
145. Авторское свидетельство № 495336, СССР // Способ получения полисульфонов. – 1975.
146. Zheng, G. Synthesis of segmented copolymers with polysulfones containing bisphenol A or phenolphthalein units as hard segment / G.Zheng, L.Dong, Z.Cai , Z.Feng // Polymer communications. – 1985. – № 2. – P. 176-179.
147. Хасбулатова, З.С. Ароматические полиэфиры, содержащие мезогенную группу терефталоил-ди(п-оксибензоата) (обзор) / З.С.Хасбулатова, Л.А.Асуева, М.А.Насурова // Пластические массы. – 2008. – № 7. – С. 13-21.
148. Хасбулатова, З.С. Полиэфиры п-оксибензойной кислоты (обзор) / З.С.Хасбулатова, М.А.Насурова, Л.А.Асуева // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 1. – С. 26-30.
149. Асуева, Л.А. Деформационно-прочностные свойства полиэфирсульфонов / Л.А.Асуева, М.А.Насурова, З.С.Хасбулатова, Г.Б.Шустов // Пластические массы. – 2012. – № 4. – С. 18-20.
150. Lan, Li. Synthesis of organosoluble and transparent phenolphthalein-based cardo poly(ether sulfone imide)s via aromatic nucleophilic substitution polymerization / Lan Li, Jiangtao Liu, Guofei Chen, Lubo Xu, Nafeesa Mush-taq, Lala Rukh Sidra, Ruixin Wang, Xingzhong Fang // High Performance Polymers. – 2016. – P. 1-9.
151. Chen, G. Synthesis, properties, and gas permeation performance of cardo poly(arylene ether sulfone)s containing phthalimide side groups / G.Chen, X.Zhang, S.Zhang, T.Chen, Y.Wu // Journal of Applied Polymer Science. –

2007. – Vol. 106. – P. 2808-2816.
152. Moon-Ki, Kim. Synthesis of Cardo Based Poly(arylene ether)s for Flexible Plastic Substrates and Their Properties / Moon-Ki Kim, Kyung-Jae Kwon, Yang-Kyoo Han // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2011. – Vol. 32. – № 9. – P. 3311-3316.
153. Wang, Z. Cardo polyarylethersulfones and Polyaryletherketones bearing alkyl substituents on the phenylene unit / Z.Wang, T.Chen, J.Xu // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2000. – Vol. 37. – № 12. – P. 1571-1586.
154. Cao, J. Synthesis, properties and crystallization behavior of poly(ether ether ketone)/poly(phenolphthalein ether sulfone) block copolymers / J.Cao, W.Su, Y.Chen, Z.Wu, M.Shibata, R.Yosomiya // Macromolecular materials and engineering. – 1996. – Vol. 238. – P. 191-206.
155. Микитаев, А.К. Синтез и некоторые свойства эпоксисоединений на основе олигосульфонов фенолфталеина / А.К.Микитаев, В.В.Коршак, А.А.Беев, Л.Г.Шаова, Г.Б.Шустов // Высокомолек. соед. – 1980. – Т. 22. – № 11. – С. 860-862.
156. Ahn, S. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS / S. Ahn, M. Montero, D. Odell; S. Roundy; P.K. Wright // Rapid Prototyping Journal. – 2003. – № 8. – P. 248–257.
157. Kroll, E. Enhancing aerospace engineering students' learning with 3Dprinting wind-tunnel models / E.Kroll, D.Artzi // Rapid Prototyping Journal. – 2011. – № 17. – P. 393-402.
158. Anitha, R. Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modeling / R. Anitha, S. Arunachalam, P. Radhakrishnan // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – № 118. – P. 385-388.
159. Bernard, A. New trends in rapid product development / A.Bernard, A.Fischer // CIRP Annals Manufacturing Technology. – 2002. – № 51. – P. 635–652.
160. Thrimurthulu, K. Optimum part deposition orientation in fused deposition modeling / K.Thrimurthulu, P.M.Pandey; N.V.Reddy // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2004. – № 4. – P. 585-594.

161. Wu, G. Solid freeform fabrication of metal components using fused deposition of metals / G.Wu, N.A.Langrana; R.Sadanji, S.Danforth // *Materials & Design*. – 2002. – № 23. – P. 97-105.
162. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У.Бюллер, под ред. Я.С.Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
163. Пат. № 1631430, США //Material and method for three-dimensional modeling. – 2010.
164. Пат. № 7534386, США //Material and method for three-dimensional modeling. – 2009.
165. Kathy, C. Chuang Additive manufacturing and characterization of ULTEM polymers and composites / C.Kathy, G.Chuang, Joseph E.Grady, Robert D.Draper // *NASA CAMX Conference Proceedings*. – 2015. – P. 26-29.
166. Wang, X. 3D printing of polymer matrix composites / X.Wang, M.Jiang, Z.Zhou, J.Gou, D.Hui // *A review and prospective, Composites Part B*. – 2016. – Vol. 110. – P. 442-458.
167. Malhotra, S.K. High-Performance Apparel: Materials, Development, and Applications / S.K.Malhotra. K.Goda, M.S.Sreekala // *Part One Introduction to Polymer Composites*. – 2012. – № 3. – P. 74-87.
168. Huang, S.H. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review / S.H.Huang, P.Liu, A.Mokasdar, L.Hou // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2013. – № 67. – Vol. 5-8. – P. 1191-1203.
169. Nikzad, M. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling / M.Nikzad, S.Masood, I.Sbarski // *Materials & Design*. – 2011. – № 32. – Vol. 6. – P. 3448-3456.
170. Boparai, K. Comparison of tribological behaviour for nylon6-Al-Al₂O₃ and ABS parts fabricated by fused deposition modelling: This paper reports a low cost composite material that is more wear-resistant than conventional ABS / K.Boparai, R.Singh, H.Singh // *Virtual and Physical Prototyping*. – 2015. – № 10. – P. 59-66.

171. Isakov, D. V. 3D printed anisotropic dielectric composite with meta-material features / D.V.Isakov, Q.Lei, F.Castles, C.J.Stevens, C.R.M.Grovenor, P.S.Grant // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 93. – P. 423-430.
172. Kurimoto, M. 3D printing of conical insulating spacer using alumina/UV cured-resin composite / M.Kurimoto, Y.Yamashita, H.Ozaki, Y.Suzuoki // *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena – (CEIDP)*. – 2015. – P. 158-161.
173. Shemelya C.M. Mechanical, Electromagnetic, and X-ray Shielding characterization of a 3D Printable Tungsten–Polycarbonate Polymer Matrix composite for Space-Based Applications / C.M.Shemelya, A.Rivera, A.R.Perez, C.Rocha, M.Liang, X.Yu, C.Kief, D.Alexander, J.Stegeman, H.Xin, R.B.Wicker, E.MacDonald, D.A.Roberson // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – № 44. Vol. 8. – P. 2598-2607.
174. Castles, F. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS polymer composites / F.Castles, D.Isakov, A.Lui, Q.Lei, C.E.J.Dancer, Y.Wang, J.M.Janurudin, S.C.Speller, C.R.M.Grovenor, P.S.Grant // *Scientific reports*. – 2016. – P. 1-8.
175. Hwang, S. Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process / S.Hwang, E.I.Reyes, K.Moon, R.C.Rumpf, N.S.Kim // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – № 44. – Vol. 3. – P. 771-777.
176. Ahn, S.-H. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS / S.-H.Ahn, M.Montero, D.Odell, S.Roundy, P.K.Wright // *Rapid Prototyping Journal*. – 2002. – № 8. – Vol. 4. – P. 248-257.
177. Perez, A.R. Fracture surface analysis of 3D printed tensile specimens of novel ABS-based materials / A.R.Perez, D.A.Roberson, R.B.Wicker // *Journal of Failure Analysis and Prevention*. – 2014. – № 14. – Vol. 3. – P. 343-353.
178. Zhong, W. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling / W.Zhong, F.Lia, Z.Zhang, L.Song, Z.Li // *Materials Science and Engineering*: – 2001. – № 301. – Vol. 2. –P. 125-130.

179. Tekinalp, H.L. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing / H.L.Tekinalpa, V.Kunc, G.M.Velez-Garciaa, Ch.E.Duty, L.J.Love, A.K.Naskar, C.A.Blue, S.Ozcan, // *Composites Science and Technology*. – 2014. – № 105. – P. 144-150.
180. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling / F.Ning, W.Cong, J.Qiu, J.Wei, S.Wang // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – № 80. – P. 369-378.
181. Love, L.J. The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing / L.J.Love, V.Kunc, O.Rios, C.E.Duty // *Journal of Materials Research*. – 2014. – № 29. – Vol. 17 – P. 1893-1898.
182. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties / F.Ning, W.Cong, Y.Hu, H.Wang // *Journal of Composite Materials*. – 2016. – № 80. – P. 369-378.
183. Griffini, G. 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs / G.Griffini, M.Invernizzi, M.Levi, G.Natale, G.Postiglione, S.Turri // *Polymer*. – 2016. – № 91. – P. 174-179.
184. Wang, J. A novel approach to improve mechanical properties of parts fabricated by fused deposition modeling / J.Wang, H.Xie, Z.Weng, T.Senthil, L.Wu // *Materials & Design*. – 2016. – № 105. – P. 152-159.
185. Le Duigou, A. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality / A.Le Duigou, M.Castro, R.Bevan, N.Martind // *Materials & Design*. – 2016. – № 96. – P. 106-114.
186. Klift, V. D. 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermoplastic (CFRTP) Tensile Test Specimens / V.D.Klift1, Y.Koga, A.Todoroki, M.Ueda, Y.Hirano, R.Matsuzaki // *Open Journal of Composite Materials*. – 2015. – № 6. – Vol. 01. – P. 18-27.
187. Tian, X. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites / X.Tian, T.Liu, C.Yang, Q.Wang, D.Li // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – № 88. – P. 198-

205.

188. Namiki, M. 3D printing of continuous fiber reinforced plastic / M.Namiki, M.Ueda, A.Todoroki, R.Matsuzaki // Proceedings of the Society of the Advancement of Material and Process Engineering. – 2014. – № 45. – P. 187-196.
189. Matsuzaki, R. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation / R.Matsuzaki, M.Ueda, M.Namiki, T.Jeong, H.Asahara, K.Horiguchi, T.Nakamura, A.Todoroki, Y.Hirano // Scientific reports. – 2016. – № 6. – P. 1-7.
190. Wang, X. Processing and characterization of helical carbon nanotube paper based thermoplastic nanocomposite films / X.Wang, F.Liang, Q.Yang, Z.Zhou, J.Gou // Conference: CAMX 2014 – Composites and Advanced Materials Expo: Combined Strength. Unsurpassed Innovation. – 2014. – P. 1-9.
191. Yan, X. Lowly loaded carbon nanotubes induced high electrical conductivity and giant magnetoresistance in ethylene/1-octene copolymers / X.Yan, J.Gub, G.Zheng, J.Guo, A.M.Galaska, J.Yu, M.Alam, K.Luy iSun, David P. Young, Q.Zhang, S.Weil, Z.Guo // Polymer. – 2016. – Vol. 103. – P. 315-327.
192. Tang, Y.-S. Reinforced cyanate ester resins with carbon nanotubes: surface modification, reaction activity and mechanical properties analyses / Y.-S.Tang, J.Kong, J.-W.Gu, G.-Z.Liang // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2009. – № 48. – Vol. 4. – P. 359-366.
193. Chen, H. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper / H.Chen, Marc B. Müller, Kerry J. Gilmore, Gordon G. Wallace, D.Li // Advanced Materials. – 2008. – № 20. – Vol. 18. – P. 3557-3561.
194. Gu, J. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites / J.Gu, C.Xie, H.Li, J.Dang, W.Geng, Q.Zhang // Polymer Composites. – 2014. – № 35. – Vol. 6. – P. 1087-1092.
195. Gu, J. High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites / J.Gu, N.Li, L.Tian, Z.Lv, Q.Zhang // RSC Advances. – 2015. – № 5. – Vol. 46. – P. 363-369.

196. Liang, F. Polyurethane nanocomposites coatings with enhanced mechanical and thermal properties / F.Liang, J.Sparkman, X.Wang, Y.Xu, B.Mabbott, J.Gou // Conference: CAMX 2014 – Composites and Advanced Materials Expo: Combined Strength. Unsurpassed Innovation. – 2014. – P. 1-6.
197. Gu, J. Ideal dielectric thermally conductive bismaleimide nanocomposites filled with polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized nanosized boron nitride / J.Gu, C.Liang, J.Dang, W.Dong, Q.Zhang // RSC Advances. – 2016. – № 6. – Vol. 42. – P. 35809-35814.
198. Lu, H. Synergistic effect of siloxane modified aluminum nanopowders and carbon fiber on electrothermal efficiency of polymeric shape memory nanocomposite / H.Lu, X.Wang, Y.Yao, J.Gou, D.Hui, B.Xu, Y.Q.Fu // Composites Part B: Engineering. – 2015. – № 80. – P. 1-6.
199. Zhan, H. Transfer printing for preparing nanostructured PDMS film as flexible SERS active substrate / H.Zhan, F.Cheng, Y.Chen, Ka W.Wong, J.Mei, D.Hui, W.M.Lau, Y.Liu // Composites Part B: Engineering. – 2016. – № 84. – P. 222-227.
200. Shofner, M. Nanofiber- reinforced polymers prepared by fused deposition modeling / M.L.Shofner, K.Lozano, F.J.Rodríguez-Macías, E.V.Barrera // Journal of applied polymer science. – 2003. – № 89. – Vol. 11. – P. 3081-3090.
201. Sandoval, H.J. Functionalizing stereolithography resins: effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties / H.J.Sandoval, R.B.Wicker // Rapid Prototyping Journal. – 2006. – № 12. – Vol. 5. – P. 292-303.
202. Yugang, D. Nano-TiO₂-modified photosensitive resin for RP / D.Yugang, Z.Yuan, T.Yiping, Li Dichen // Rapid Prototyping Journal. – 2011. – № 17. – Vol. 4. – P. 247-252.
203. Wei, X. 3D Printable Graphene Composite / X.Wei, D.Li, W.Jiang, Z.Gu, X.Wang, Z.Zhang, Z.Sun // Scientific reports. – 2015. – P. 1-7.
204. Weng, Z. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nano-

- composites for fused deposition modeling 3D printing / Z.Weng, J.Wang, T.Senthil, L.Wua // *Materials & Design*. – 2016. – № 102. – P. 276-283.
205. Zheng, H. Effect of core–shell composite particles on the sintering behavior and properties of nano-Al₂O₃/polystyrene composite prepared by SLS / H.Zheng, J.Zhang, S.Lu, G.Wang, Z.Xu // *Materials Letters*. – 2006. – № 60.– Vol. 9. – P. 1219-1223.
206. Kim, H. C. Synthesis of PA12/functionalized GNP nanocomposite powders for the selective laser sintering process / H.C. Kim, H.T. Hahn, Y.S. Yang // *Journal of composite materials*. – 2012. – P. 1-11.
207. Kim, K. 3D optical printing of piezoelectric nanoparticle–polymer composite materials / K.Kim, W.Zhu, X.Qu, C.Aaronson, William R. McCall, S.Chen, Donald J. Sirbuly // *ACS nano*. – 2014. – № 8. – Vol. 10. – P. 9799-9806.
208. <http://www.bioprintingsystems.com/carbon-fibre-3d-printer-filament.html>
209. <http://arevolabs.com>.
210. <http://www.3dxtech.com/carbonx-carbon-fiber-ultem-3d-printing-filament>.
211. Kathy, C. Draper Additive manufacturing and characterization of ULTEM polymers and composites / K.C.Chuang, E.J.Grady, R.Draper // *NASA CAMX Conference Proceedings*. – 2015. – P. 1-15.
212. Kishore, V. Additive manufacturing of high performance semicrystalline thermoplastics and their composites / V.Kishore, X.Chen, Ch.Ajinjeru, A.Arabii Hassen, J.Lindahl, J.Failla, V.Ch.Kunc, // *Solid Freeform Fabrication 2016: Proceedings of the 26th Annual International. Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*. – 2016. – P. 906-915.
213. Пат. № 20040222561, США // *Material and method for three-dimensional modeling*. – 2004.
214. Шаббаев, А.С. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов / А.С.Шаббаев, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // *Высокомолек. соед. Б*. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 168-176.

215. Пат. № 2355927, США // Aromatic polymer . – 1974.
216. Пат № 1396990, США // Aromatic polymer. – 1975.
217. Пат. № 4009149, США // Amorphous thermoplastic aromatic polysulphone. – 1977.
218. Пат .№ 0047999, США // Use of aromatic amorphous thermoplastic polymers for the production of molded articles. – 1989.
219. Пат. № 4814419, США // Polyarylether sulfones useful for molding into a circuit board substrate. – 1989.
220. Пат. № 2311429, РФ // Способ получения статистических сополимеров полифениленсульфидсульфонов. – 2007.
221. Данилина, Л.И. Термическая деструкция ароматических полисульфонов / Л.И.Данилина, Э.Н.Телешов, А.Н.Праведников // Высокомолек. соед. А. – 1974. – Т. 16. – № 3. – С. 581.
222. Данилина, Л.И. О механизме термической деструкции ароматических полисульфонов / Л.И.Данилина, Э.Н.Телешов, А.Н.Праведников // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 207. – № 5. – С. 1121.
223. Данилина, Л.И. Механизм образования фенола при термодеструкции ароматических полисульфонов / Л.И.Данилина, В.Н.Муромцев, А.Н.Праведников // Высокомолек. соед. А. – 1975. – Т. 17. – № 11. – С. 2592.
224. Магарил, Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов / Р.З.Магарил. – М.: Химия, 1970. – 224 с.
225. Гавалян, В.Б. О влиянии концевых атомов галогена на термические свойства поли-п-фениленсульфидов / В.Б.Гавалян, В.И.Неделькин, И. В.Журавлева, С.А.Павлова, В.А.Сергеев // Высокомолек. соед. – 1978. – Т. 20. – № 10. – С. 768-771.
226. Бадикова, Н.Д. Технологические факторы, влияющие на получение оптического полисульфона / Н.Д.Бадикова, Е.А.Милицкова, Н.В.Андрианова // Сб. Производство и переработка пластмасс и синтетич. смол.-М.: НИИТЭХИМ. – 1974. – № 10. – С. 54-57.

227. Павлова, С.А. Молекулярно-массовое распределение полимеров синтезированных неравновесной поликонденсацией / С.А.Павлова. – Нальчик. – 1979. – 37 с.
228. Френкель, С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации / С.Я.Френкель. – М.: Наука, 1965. – С. 270.
229. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская // Учеб. Пособие для вузов. – М.: «Высш. школа», 1971. – 264 с.
230. Калугина Е.В. Термические превращения и стабилизация некоторых термостойких гетероцепных полимеров: Дис. д-ра хим. наук: 02.00.06 / Калугина Елена Владимировна – М., 2003. – 342 с.
231. Amina Ali. Physics of 3D printing / Ali Amina // Faculty of mathematics and physics. – Ljubljana. – 2017. – 9 с.
232. Коршак В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В.Коршак, С.В.Виноградова // – М.: Наука, 1972. – 445 с.
233. Курданова, Ж.И. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифенилсульфонов / Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, К.Т.Шахмурзова, А.Э.Байказиев, В.А.Гучинов, С.Ю.Хаширова // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 64-67.
234. Zhansitov, A.A. Development of technology of polysulfone production for 3D printing / Zh.I.Kurdanova, A.A.Zhansitov, S.Yu.Khashirova, A.S.Shabaev, A.L.Slonov, A.A.Khashirov, A.K.Mikitaev // High Performance Polymers. – 2017. – Vol. 29. – № 6. – P. 724-729.
235. Виноградова, С.В. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Я.С.Выгодский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 3. – С. 266-295.
236. Петрова, Г.Н. Регулирование свойств полисульфона за счет модификации / Г.Н.Петрова, Э.Я.Бейдер. В.П.Чеботарев. С.С.Ловков. В.И.Сазиков // Пластические массы. – 2010. – № 12. – С. 23-27.
237. Курданова, Ж.И. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардо-

- выми фрагментами / Ж.И.Курданова, К.Т.Шахмурзова, 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.
238. Шелгаев, В.Н. Термическая деструкция поли-(арилатариленсульфооксида) / В.Н.Шелгаев, А.С.Шабаев, А.К.Микитаев // Высокомолек. соед. – 1982. – Т. 24 А. – № 11. – С. 2315-2320.
239. Devis, A. Thermal Stability of Polysulphone/ A.Devis // Makromolek. Chem. – 1969. – Vol. 128. – P. 242.
240. Шелгаев, В.Н. Исследование закономерностей термических превращений поли-(арилат-ариленсульфооксидов) в области умеренно повышенных температур / В.Н.Шелгаев, М.М.Газаев, А.С.Шабаев, Г.Е.Заиков, А.К.Микитаев // Пластические массы. – 2011. – № 1. – С.45.
241. Левантовская, И.И. Деструкция полисульфона / И.И.Левантовская, Г.В.Дралюк, О.А.Мочалова, И.А.Юркова, М.С.Акутин, Б.М. Коварская // Высокомолек. Соед. А. – 1971. – Т. 13. – № 1 – С. 8.
242. Шелгаев, В.Н. К вопросу о конкурирующих процессах, имеющих место на различных стадиях термолиза поли-(арилатариленсульфооксид-ных) блок-сополимеров / В.Н.Шелгаев, М.М.Газаев., Г.Е.Заиков, А.С.Шабаев, М.Б.Гокжаев, А.К.Микитаев // Пластические массы. – 2011. – № 2. – С. 25.
243. Михайлин, Ю.А. Показатели огнестойкости ПМ и методы их определения / Ю.А.Михайлин // Полимерные материалы. – 2011. – № 7. – С. 26-31.