

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

Мамхегов Рустам Мухамедович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Специальность: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Хаширова Светлана Юрьевна

Нальчик 2019 г.

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АДПР	апротонный диполярный растворитель
ПФС	полифениленсульфид
ОФС	олигофениленсульфид
<i>n</i> -ДХБ	1,4-дихлорбензол
ТХБ	1,3,5-трихлорбензол
Na ₂ S*9H ₂ O	девятиводный сульфид натрия
ДХДФС	дихлордифенилсульфон
ПФЭС	полифениленэфирсульфид
ПФСС	полифениленсульфидсульфон
ПФСК	полифениленсульфидкетоны
ДФС	дифенилсульфон
ДМФ	диметилформамид
ДМСО	диметилсульфоксид
N-МП	N-метилпирролидон
ИС	изопропиловый спирт
ММ	молекулярная масса
ММТ	монтмориллонит
м-ММТ	модифицированный монтмориллонит
H ⁺ -ММТ	водородная форма монтмориллонита
ПТР	показатель текучести расплава
ТГА	термогравиметрический анализ
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
η _{прив}	приведенная вязкость
T _с	температура стеклования
T _{пл}	температура плавления
T _{кр}	температура кристаллизации
T _{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
A_p	ударная вязкость по Изоду
ε	относительное удлинение

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1 Синтез полифениленсульфида	11
1.2 Монтмориллонит как перспективный катализатор в реакциях поликонденсации	24
1.2.1 Структура монтмориллонита	24
1.2.2 Каталитические свойства монтмориллонита	28
1.2.3 Реакции поликонденсации в присутствии монтмориллонита в качестве катализатора	36
1.3 Способы повышения молекулярной массы полифениленсульфида	40
1.4 Заключение по литературному обзору	51
Глава 2. Экспериментальная часть	53
2.1 Реактивы и растворители	53
2.2 Методика синтеза полифениленсульфида	54
2.3 Методика активации глины	55
2.4 Методика модификации монтмориллонита гидроксидом лития	56
2.5 Методика термической обработки полифениленсульфида	56
2.6 Методы исследования	57
2.6.1 Исследование реологических свойств	57
2.6.2 Исследование термических свойств	57
2.6.3 Исследование механических свойств	59
Глава 3. Обсуждение результатов	60
3.1 Исследование синтеза полифениленсульфида при варьировании условий поликонденсации и катализаторов	60
3.2 Влияние катализаторов и температурно-временного режима на процесс поликонденсации	62
3.3 Исследование синтеза полифениленсульфида в присутствии	

каталитических систем на основе монтмориллонита	70
3.3.1 Кислотная активация и модификация монтмориллонита	70
3.3.2 Исследование кинетики поликонденсации ПФС и механизм каталитического действия модифицированного монтмориллонита	75
3.4 Влияние катализаторов различного состава на реологические свойства полифениленсульфида	78
3.5 Влияние катализаторов различного состава на термические свойства полифениленсульфида	79
3.6 Влияние условий термообработки на структуру и физико-химические свойства полифениленсульфида	83
Заключение	98
Список литературы	101

Введение

Актуальность работы. Непрерывное и очень быстрое, особенно в последние годы, расширение сфер применения и использования полифениленсульфида, потребность в нём ракетно-космической отрасли, авиастроения, автомобилестроения, электроники, электротехники, нефтедобывающей промышленности и других стратегически важных отраслей естественно стимулирует и, несомненно, оправдывает возрастающий интерес исследователей к проблеме синтеза и модификации этого полимера.

Несмотря на то, что на мировом рынке спрос на полифениленсульфид с каждым годом возрастает, традиционные технологии его получения, в том числе промышленно освоенные за рубежом, всё ещё имеют ряд технологических, ресурсных, экологических ограничений. Единственным промышленно освоенным методом получения полифениленсульфида является высокотемпературная поликонденсация арилдигалогенидов с сульфидом натрия, который имеет ряд недостатков, связанных со сложностью регулирования молекулярной массы полимера из-за нестабильности серосодержащего мономера, длительностью синтеза (до 20 часов), проблемами с регенерацией катализаторов. Высокая себестоимость существующих методов производства определяет цену полифениленсульфида, которая, к сожалению, ещё велика и также ограничивает широту использования данного полимера.

В Российской Федерации полифениленсульфид в промышленном масштабе не производится.

На совершенствование технологии получения полифениленсульфидов были направлены большие усилия исследователей; было описано множество различных подходов, однако эта проблема и до настоящего времени остаётся актуальной.

Таким образом, на сегодняшний день актуальной задачей является разработка более эффективных методов синтеза полифениленсульфида. Перспективным направлением решения данной задачи является использование более дешевых катализаторов, легко отделяющихся от реакционной массы и

способных повысить скорость реакции поликонденсации, а также выявление условий термической постобработки полимера, позволяющих направленно регулировать его структуру и свойства. В результате таких исследований могут быть найдены оптимальные технологические решения для разработки отечественной технологии получения полифениленсульфида.

Цель работы: совершенствование технологии получения полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе монтмориллонита и различных солей лития и выявление оптимальных условий его термической обработки для получения полимера с улучшенным комплексом свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи:**

- исследование основных закономерностей синтеза полифениленсульфида высокотемпературной поликонденсацией сульфида натрия и 1,4-дихлорбензола при варьировании условий синтеза и катализаторов на основе солей лития;

- получение и исследование структуры монтмориллонита, модифицированного ионами лития;

- исследование кинетики поликонденсации полифениленсульфида в присутствии различных солей лития и каталитических систем на основе монтмориллонита;

- исследование реологических и термических свойств образцов полифениленсульфида, синтезированных в присутствии различных каталитических систем;

- изучение влияния режимов термической постобработки синтезированных образцов полифениленсульфида на его структуру и свойства.

Научная новизна. В работе впервые:

- исследован процесс поликонденсации полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита;

- изучены кинетические закономерности и особенности поликонденсации полифениленсульфида в зависимости от состава применяемой каталитической системы;

- показано, что каталитическая активность монтмориллонита сопоставима с дорогостоящими литиевыми катализаторами, а его модификация катионами лития приводит к формированию более активного катализатора;

- с помощью совокупности физико-химических методов анализа изучены структура и свойства полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита;

- установлена связь формирующейся в процессе синтеза микроструктуры полифениленсульфида с составом катализатора;

- определены оптимальные условия термообработки полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии новых каталитических систем, для получения полимеров с прогнозируемыми реологическими, термическими и физико-механическими свойствами.

Практическая значимость. Выполненные в данной работе исследования позволили:

- предложить новые эффективные и безопасные катализаторы на основе модифицированного монтмориллонита для синтеза полифениленсульфида, обеспечивающие сокращение продолжительности синтеза и обладающие низкой себестоимостью;

- разработать эффективный процесс получения полифениленсульфида с улучшенным комплексом свойств;

- определить оптимальные режимы термообработки полифениленсульфида, позволяющие регулировать реологические, термические и физико-механические свойства.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской

Федерации от 28 ноября 2013 г. №1096 (соглашение № 14.577.21.0240).
Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

Основные положения, выносимые на защиту.

Результаты исследования:

- влияния условий синтеза и состава катализаторов на основе солей лития на синтез полифениленсульфида и его физико-механические свойства;
- модификации монтмориллонита катионами лития;
- сравнительной каталитической активности солей лития, монтмориллонита и его модифицированных форм в процессе синтезе полифениленсульфида;
- реологических и термических свойств полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии катализаторов различного состава;
- морфологии (температура плавления, кристаллизации, кристалличность) полифениленсульфида, синтезированного в присутствии катализаторов различного состава;
- режимов термической обработки полифениленсульфида, синтезированного в присутствии катализатора на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития;
- реологических, термических, деформационно-прочностных свойств термообработанного полифениленсульфида, синтезированного в присутствии каталитической системы на основе модифицированного монтмориллонита;
- зависимости микроструктуры и свойств полифениленсульфида от используемого в процессе синтеза состава катализатора.

Достоверность полученных результатов обеспечивается тщательностью проведения эксперимента и воспроизводимостью экспериментальных результатов, применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Решающая роль в постановке задач научного исследования, а также определении основных методов их решения с описаниями и интерпретациями представленных результатов и формулировками выводов

принадлежит автору. В обсуждении полученных результатов участвовали соавторы работ, опубликованных по теме данной диссертации.

Апробация работы. Все основные результаты были доложены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2017 г., 2018 г., 2019 г.); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива – 2009» (г. Нальчик, 2015 г., 2017 г., 2019 г.); IV и V Международной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2018 г., 2019 г.); III Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (г. Москва, 2018 г.); 14-ой Международной конференции молодых ученых «Modern Problems of Polymer Science» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.).

Публикации результатов. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus зарегистрирована 2 публикация. Имеется 3 патента РФ.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Мурзакановой М.М, к.х.н. Жанситову А.А., к.х.н. Шабаеву А.С., к.т.н. Слонову А.Л., к.х.н. Хакуловой Д.М., отдельно всем сотрудникам «Отдела синтеза» и всему коллективу Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий (ЦПМ и АТ) КБГУ им. Х.М. Бербекова за всестороннюю поддержку при выполнении работы.

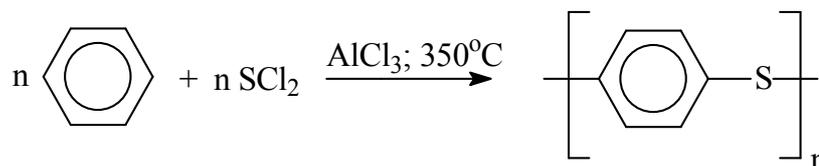
Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы из 164 наименований зарубежных и отечественных авторов. Работа изложена на 116 страницах, содержит 21 рисунок и 11 таблиц.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Синтез полифениленсульфида

Гетероцепные полимеры, такие как полифениленсульфиды, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны и полиэфиримиды, по своей научной и практической значимости занимают особое место среди синтетических полимерных материалов.

Первый направленный синтез полифениленсульфида (ПФС) был осуществлён в конце 1940-х годов методом электрофильного замещения [1], основанном на реакции Фриделя-Крафтса, т.е. методом взаимодействия бензола с дихлоридом серы или серой в присутствии в качестве катализатора хлорида алюминия:

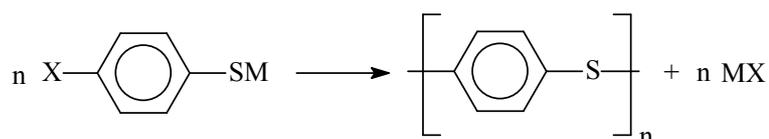


Полученный данным методом полимер имеет температуру плавления 290-305 °С и растворим при высокой температуре (209-216 °С) в 1-хлорнафталине. Существенным недостатком данного способа получения ПФС является низкий выход целевого продукта (ниже 50 %).

Описано [2] получение ПФС методом электрофильного замещения из дифенилсульфида или же любого серосодержащего мономера (бензтиофен, тиантрен, феноксатин) в присутствии хлорида алюминия. Из-за таких недостатков, как дороговизна исходных реагентов, низкий выход полимера вследствие образования побочных продуктов реакции, многократная промывка полимера соляной кислотой, этот метод синтеза не нашёл промышленного применения.

Хилдишем и Бекуртсом [3] был предложен способ получения ПФС гомополиконденсацией бензолсульфоновой кислоты и тиофенола в концентрированной серной кислоте. Синтез тиофенола в присутствии гидроксидов щелочных металлов можно провести и в среде пиридина при 250 °С и высоком давлении. Однако такие полимеры разлагаются при 290-295 °С.

ПФС был синтезирован гомополиконденсацией *n*-галогентиофенолов методом нуклеофильного замещения в растворе пиридина [4].



где X = -Cl, -Br, -I, -F; M -Na, -K, -Li [11].

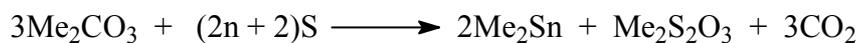
Синтезированный таким способом линейный ПФС обладает термической стабильностью до 400 °С.

Известен метод получения высокоплавких ПФС в расплаве [5]. Температуру синтеза определяют исходя из температуры плавления исходной соли, при этом реакция протекает при высоких скоростях поликонденсации с образованием неплавкого и нерастворимого полимера с нелинейной структурой.

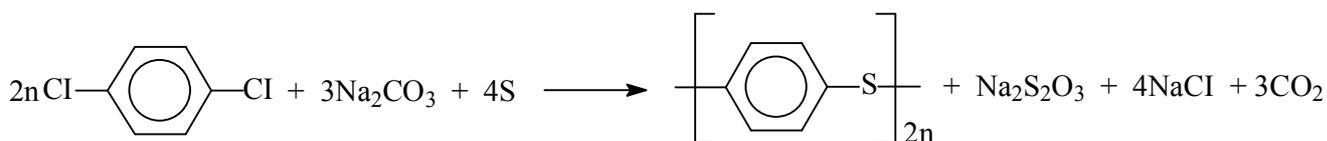
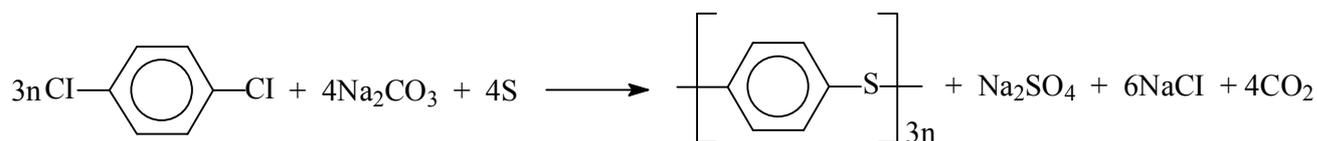
Для получения линейного ПФС гомополиконденсацию *n*-бромтиофенола или *n*-йодтиофенола проводят в растворе пиридина при 250 °С в течение 6 часов [6] с 85-91%-ной конверсией. Согласно этому методу очистка полимера заключается в промывке дистиллированной горячей водой, экстракции толуолом, переосаждении полимера кипящим дифенилоксидом в метанол и экстракции полимера эфиром для удаления остатков дифенилоксида.

ПФС был получен методом высокотемпературной (275-360 °С) поликонденсацией дигалогенбензолов и серы в присутствии карбонатов щелочных металлов [7]. По мнению автора, на первой стадии происходит

взаимодействие серы и карбоната щелочных металлов с образованием сульфидов по реакции:



Затем протекает поликонденсация бензолов и сульфидов щелочных металлов с образованием ПФС. Объединив реакции, общую схему получения ПФС на примере 1,4-дихлорбензола и смеси серы можно представить следующим образом:



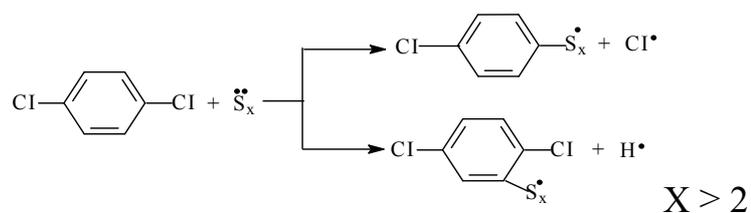
Рассматривая механизм реакции поликонденсации в две стадии, Макаллум [8] предполагал, что первая стадия (образование сульфидов металлов) происходит с гораздо меньшей скоростью, чем вторая стадия (получение ПФС). Поэтому в реакционной массе всегда имеется небольшое количество элементарной серы, способствующей процессу поликонденсации галогенбензолов с сульфидами металлов. Предположения Макаллума были подтверждены экспериментально. В частности, в работе [9] было установлено, что элементарная сера, взятая в небольшом избытке, не только участвует в построении цепи, но и является катализатором, способствующим протеканию процесса до глубоких степеней превращения исходных галогенпроизводных бензолов. В отсутствии избыточной серы галогенароматические соединения и сульфиды щелочных металлов или

вообще не реагируют между собой, или процесс их поликонденсации идёт с малыми скоростями даже при повышенных температурах.

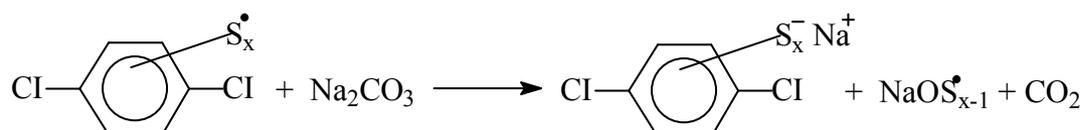
Важно отметить, что количество связанной серы зависит главным образом от исходного мольного соотношения дигалогенбензоила и серы [9]. Так, при поликонденсации 1,4-дихлорбензола и серы в присутствии карбоната натрия при $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, были получены светло-коричневые порошки поли-*n*-фениленсульфида с $T_{\text{пл}} = 215\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$, элементарное звено соответствует приведенной выше общей формуле. В свою очередь сополимер, полученный на основе 1,4-дихлорбензола, серы и дихлордифенилсульфона (ДХДФС) (3 % от общей массы дихлорбензола и серы) обладал небольшими значениями температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 96\text{-}103\text{ }^{\circ}\text{C}$). При этом ДХДФС исполняет роль активатора поликонденсации из-за присутствия в его структуре атомов хлора. Снижение же температуры плавления связано, видимо, с малой скоростью их взаимодействия, вследствие чего образуются низкомолекулярные продукты.

Полученный таким способом полифениленсульфид был исследован методом ИК-спектроскопии. Было выявлено, что основная полимерная молекула состоит из ароматических циклов, скелетным колебаниям связей (-C=C-) которых соответствуют найденные на ИК полосы поглощения в области 1580 , 1480 и 1400 см^{-1} . Также были обнаружены пики полос в области 1080 и 1020 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям (С-Н). Пик, обнаруженный в области 750 см^{-1} , соответствует валентным колебаниям связей фенил-хлор, а пик в области 1095 см^{-1} – валентным колебаниям фенил-серы.

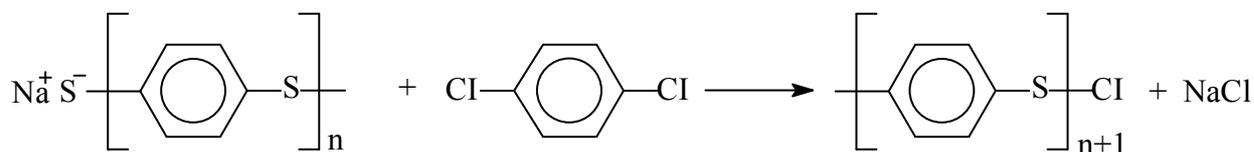
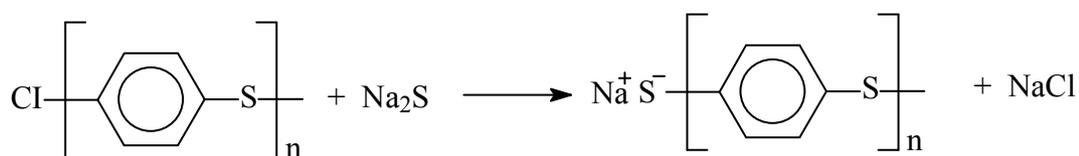
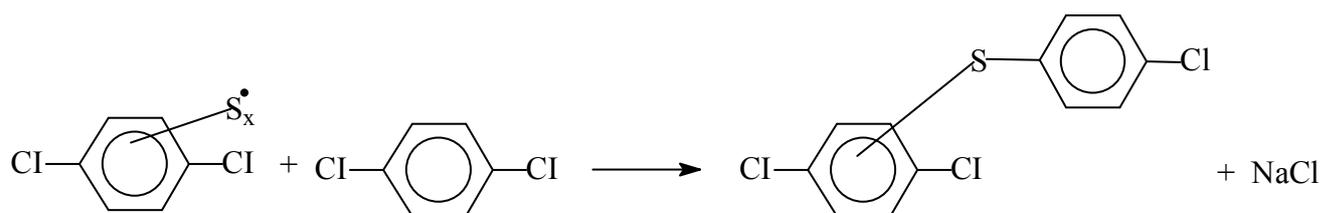
Несколько позже в работе [10] авторы предложили другой механизм образования ПФС. По их мнению, на первой стадии происходит взаимодействие галогенароматического соединения с бирадикалом серы, образующимся в процессе нагревания:



Затем сульфидные заместители у ароматического кольца образуют с карбонатом натрия ионы тиофеноксида,



которые при взаимодействии с дигалогенариллами образуют первичные олигомерные или вторичные полимерные продукты:



Как видно из приведенной схемы, бирадикалы серы могут замещать не только атомы галогена в ароматическом кольце, но и атомы водорода, что может способствовать образованию полиарилсульфидов как разветвленного, так и «сшитого» строения. Действительно, методом ИК-спектроскопии установлено, что полимер на основе 1,4-дихлорбензола имеет разветвленное или частично

сшитое строение. Некоторую упорядоченность структуры авторы [11] объясняют наличием между боковыми ответвлениями полимерной молекулы линейных участков с шестью-семью элементарными звеньями, которые могут образовывать зоны с некоторой упорядоченностью пространственного расположения полимерных цепей. Повышение содержания серы в полимере по сравнению с рассчитанным на элементарное звено объясняется внутримолекулярной циклизацией, в результате которой могут образовываться серосодержащие циклические соединения.

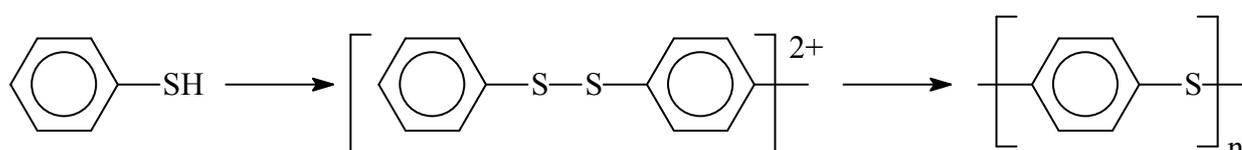
Несмотря на кажущуюся простоту и доступность исходных соединений, способ получения ПФС высокотемпературной поликонденсацией галогенариллов в присутствии смеси серы, карбонатов и сульфидов или оксидов щелочных, щелочноземельных металлов, не нашел широкого применения. Это связано с экспериментальными трудностями, в частности с выделением полимера из расплава, содержащего большое количество низкомолекулярных примесей, и получением сильно разветвленных и частично сшитых продуктов. Этим недостатком в некоторой степени не имеет способ получения ПФС поликонденсацией галогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов в растворе высококипящего полярного органического растворителя [12, 13].

Авторы [14] для подтверждения теории "атаки" водорода в бензольном кольце серой провели ряд исследований. Серу и *n*-дихлорбензол при их эквимольном соотношении запечатывали в ампуле и нагревали до 350 °С. Основными газообразными продуктами реакции являются хлористый водород и в небольших количествах хлор, выделение же сероводорода зафиксировано не было, максимальная степень конверсии хлора составила 50 %. Это наблюдение указывает на то, что реакция между серой и *n*-дихлорбензолом протекает по радикальному механизму.

ПФС получают и в расплаве при взаимодействии *n*-дихлорбензола с

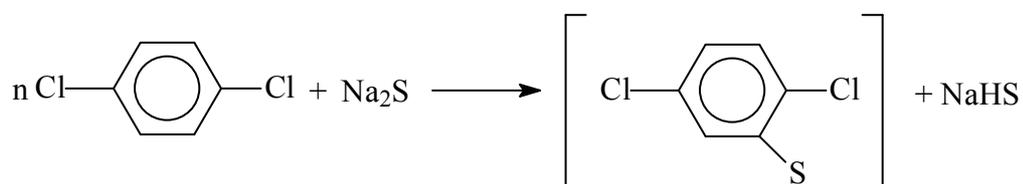
элементарной серой в присутствии оксида кальция [15] в качестве катализатора реакции. Основным недостатком данной реакции является низкий выход целевого продукта.

Известен способ получения ПФС электроокислительной полимеризацией тиофенола. При этом электролиз тиофенола проводят в растворе нитрометана при напряжении 2 В. В качестве катализатора можно использовать трифторуксусную кислоту или хлорное олово. Полученный полимер не содержит хлорида натрия. Реакция протекает по схеме [16-18]:



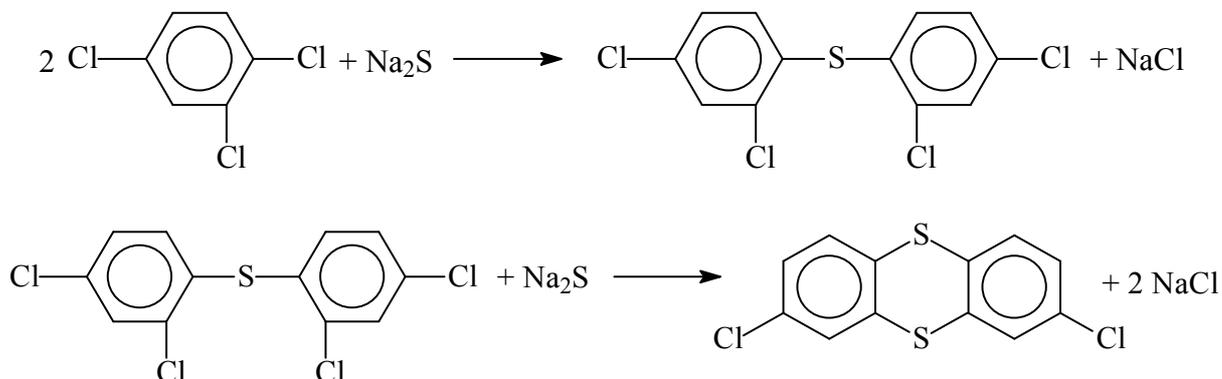
Фирмой Ticona разработан модифицированный способ получения ПФС с $M_w = 10000-200000$ взаимодействием сульфида щелочного металла и ароматического дигалогенного соединения с конверсией 50-80%.

Авторы [19-27] провели серию синтезов, основанных на взаимодействии безводного сульфида натрия с *m*-дихлорбензолом в среде апротонного диполярного растворителя. Так, при проведении реакции в течение 24-120 часов степень конверсии реакции не превышала 45 %. Скорее всего, это было связано с образованием сероводорода как побочного продукта реакции [28]:



Введение 1,2,4-трихлорбензола приводит к образованию полимера с более

высокими молекулярно-массовыми характеристиками, однако в ходе побочной реакции образуется тиантрен по следующей схеме:



Было отмечено, что введение в синтез небольших количеств серы препятствует образованию сероводорода как побочного продукта реакции, снижающего степень конверсии реакции [29, 30]. По мнению авторов, это связано с тем, что сера образует с неорганической солью дисульфид натрия, который является менее щелочным и более устойчивым к гомолитическому расщеплению по сравнению с сульфидом натрия. Образование полимера с дисульфидными мостиковыми группами приводит к лучшей растворимости, а также к увеличению гибкости полимерной цепи. Введение в синтез одновременно сульфида натрия и небольшого количества смеси элементарной серы и карбоната натрия приводит к увеличению степени конверсии до 95-98 %, однако при этом наблюдается небольшой выход сероводорода.

Однако авторы [31] указывают на то, что полученные ПФС в N-метилпирролидоне не отличаются высокими значениями приведенной вязкости (0,1-0,3 дл/г). Для получения более высокомолекулярного полимера полученный олигомер подвергают термообработке при 240-260 °С в течение 12-24 ч. Для очистки от побочных продуктов полученный полимер экстрагируют различными низкокипящими растворителями, такими как дихлорметан, дихлорэтан, хлороформ, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод. Использование хлорсодержащих растворителей позволяет более качественно по сравнению со

спиртами и ацетоном очистить полимер от макроциклических фракций.

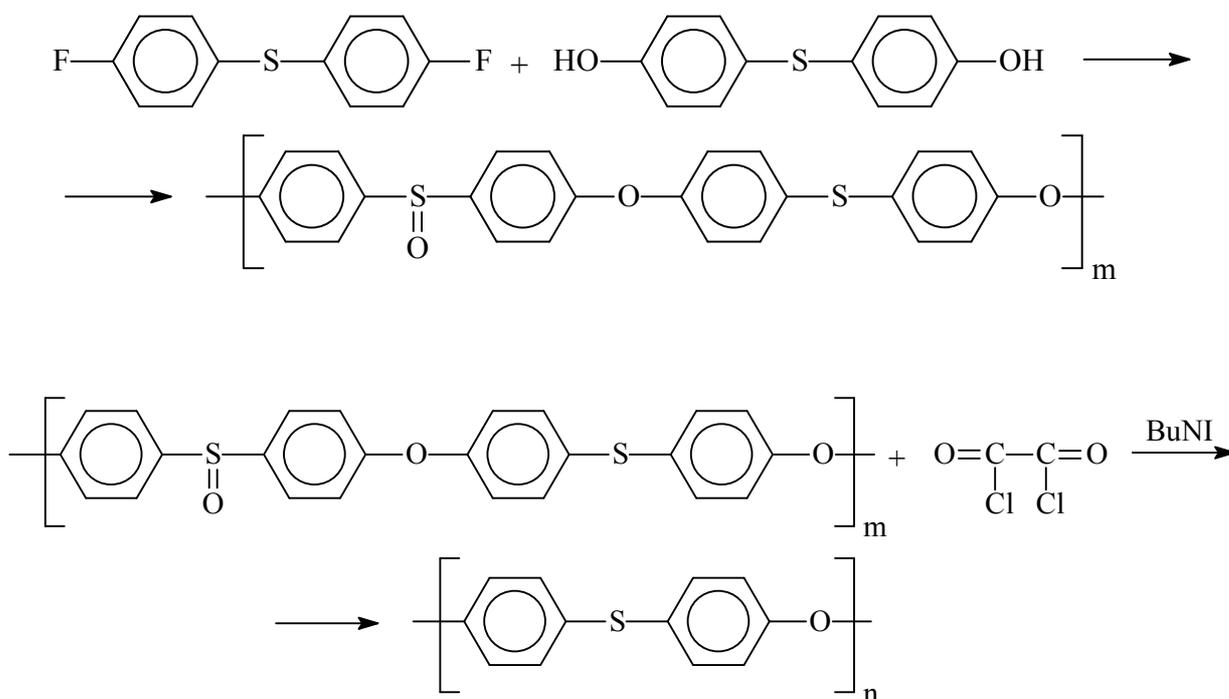
Получение ПФС по классической методике приводит к получению высокоплавкого полимера с ограниченной растворимостью в полярных органических растворителях при комнатной температуре. Для получения полимеров с лучшей растворимостью в процессе поликонденсации используют смесь изомеров дихлорбензолов [32]. На первом этапе синтезируют олигофениленсульфиды на основе *m*-дихлорбензола [33] и *n*-дихлорбензола. На втором этапе для получения полимера смесь олигомеров с галогеновыми концевыми группами загружают в автоклав в присутствии небольших количеств сульфида натрия и *N*-метилпирролидона. Смесь нагревают до 205 °С в токе азота, затем выдерживают при 245 °С под давлением в течение 3 часов и охлаждают до 25 °С, промывают горячей дистиллированной водой. Полученный темно-коричневый полимер является высокоплавким и практически нерастворимым в спиртах, хлорсодержащих алифатических растворителях и ароматических углеводородах, а растворяется лишь в апротонных растворителях при высоких температурах.

Для получения более растворимого полимера, а также упрощения технологии синтеза ПФС авторы [34] предложили заменить дорогостоящий *m*-дихлорбензол на *o*-дихлорбензол. Процесс высокотемпературной поликонденсации проводится при 25-180 °С в среде апротонного диполярного растворителя. В качестве растворителей используют *N*-метилпирролидон, *N,N*-диметилацетамид, диметилсульфоксид, *N*-метилкапролактан, *N,N*-диэтилбензамид. По данным рентгеноструктурного анализа такие полимеры являются аморфными и растворимыми в ряде ароматических и алифатических растворителей.

Для получения полимеров с лучшей растворимостью в процессе поликонденсации используют ароматические соединения с различными заместителями, и в связи с этим авторы [35] провели исследования синтеза

сополифениленсульфидов на основе 1,4-дибромдуrolа и 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола, 1,4-дихлор- и 1,4-дибромбензола. Поликонденсацию проводят в автоклаве в растворе N-МП при 250 °С в течение 8 часов. В результате полученные полимерные продукты на основе 1,4-дибромдуrolа полностью растворимы при нагревании в N-МП, гексаметилфосфортриамиде, дифенилсульфиде, диметилформамиде. Это связывают с тем, что полимер содержит в качестве боковых заместителей у ароматического кольца метильные группы, которые уменьшают межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей, а введение в структуру 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола приводит к разветвлению полимерной цепи и как следствие повышению растворимости.

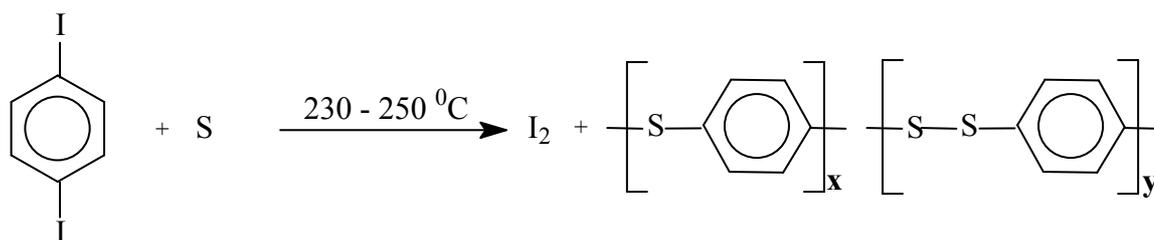
Введения в структуру ПФС простой эфирной связи приводит к получению растворимого полимера. Полифениленэфирсульфид (ПФЭС) успешно синтезируют взаимодействием 4,4'-дифтордифенилсульфооксида с 4,4'-дигидроксидифенилсульфидом в среде апротонного растворителя с последующим восстановлением [36, 37] по схеме:



Более высокая термическая стабильность полукристаллического ПФЭС ($T_{н.д.}$

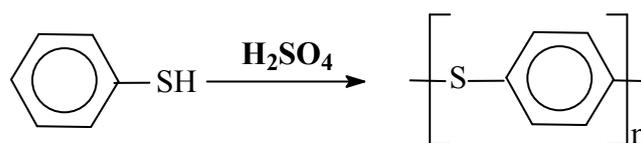
= 470 °С) в сравнении с ПФС обусловлена получением более высокомолекулярного полимера ($\eta_{\text{прив}} = 0,7-1,0$ дл/г).

Авторами [38] предложен новый процесс синтеза полукристаллического полифениленсульфида, основанный на взаимодействии при повышенных температурах (230-250 °С) *p*-дидодбензола и серы, при котором образуется полимерный материал, содержащий пара-замещенные ароматические ядра, связанные сульфидными и дисульфидными связями.



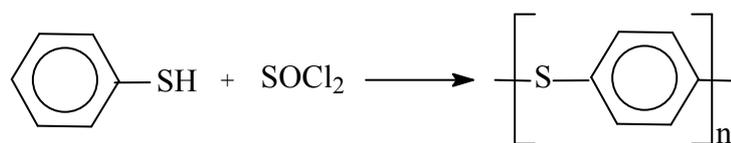
Недостатком данного метода является то, что во время синтеза образуются свободные радикалы серы и бензольного ядра, препятствующие образованию полимера.

Цуком и Висманатханом [39] была проведена гомополимеризация тиофенола в присутствии серной кислоты.



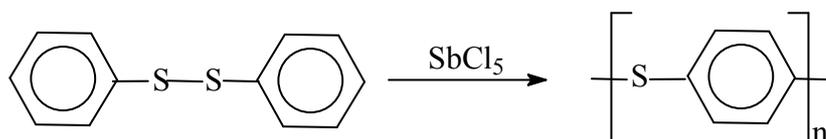
Недостатком данного синтеза является образование дифенилдисульфида, что препятствует образованию полифениленсульфида.

Чуть позже Вейчаном-Джудеком была изучена окислительная конденсация тиофенола с тионилхлоридом в присутствии кислоты Льюиса.

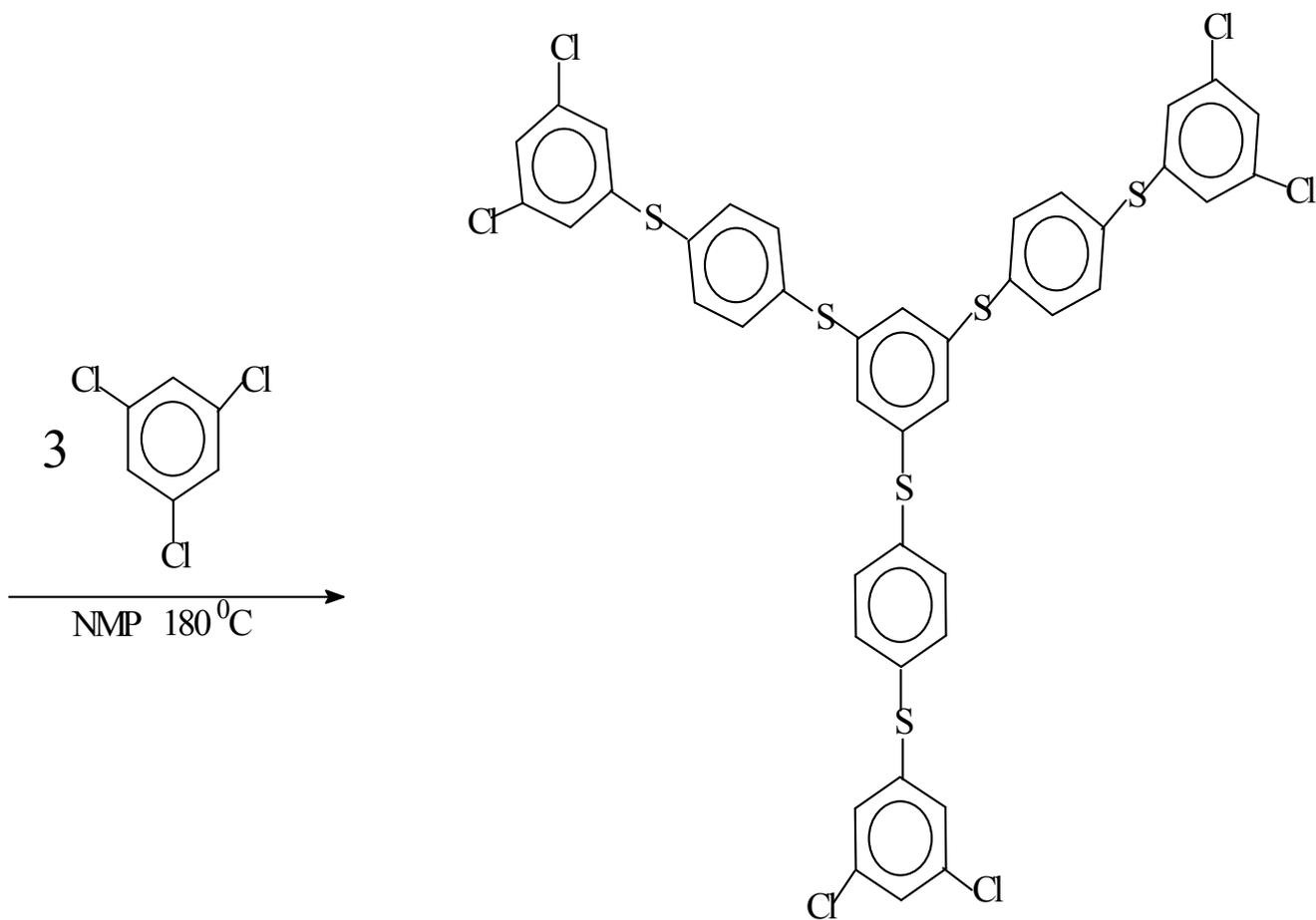
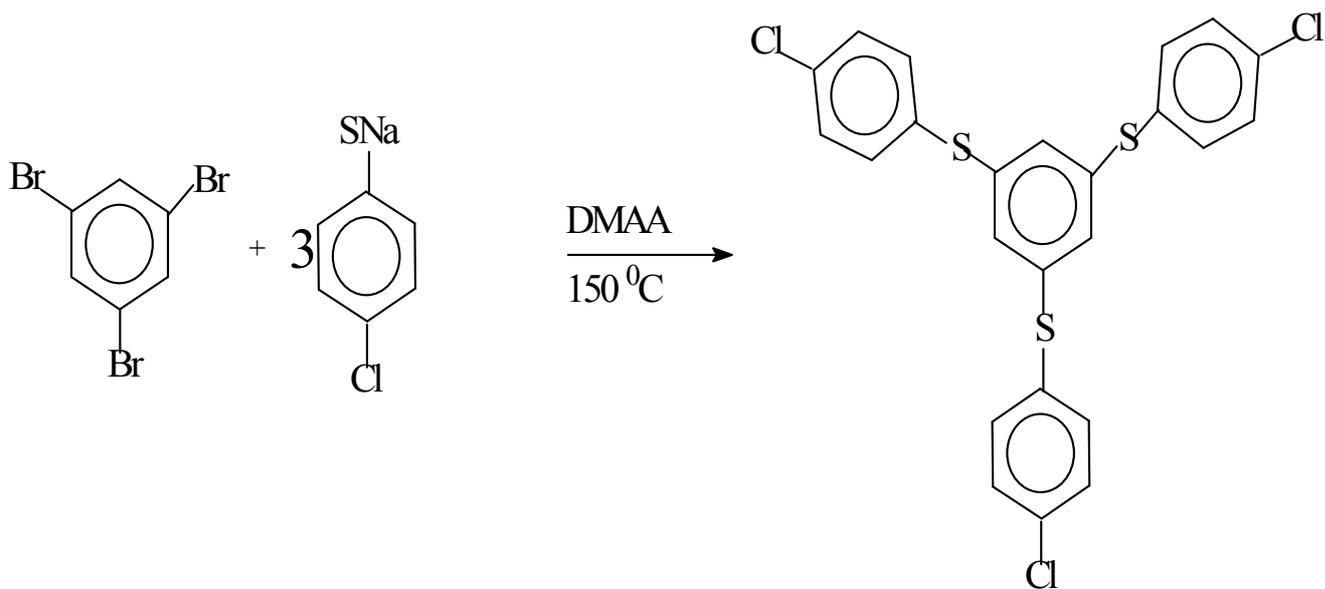


Недостатком данного метода является использование высокотоксичного тионилхлорида.

Сергеевым и его соавторами были проведены исследования по прямому синтезу бензола с серой, высокотемпературной конденсации ароматических галагенидов – дифенилдисульфида в присутствии кислот Льюиса – пентахлорида сурьмы как катализатора при 195 °С в N-МП при нормальном атмосферном давлении.



Авторами [40] был синтезирован полифениленсульфид разветвлённой структуры дивергентным методом из 1,3,5-трис(4-хлорфенилен-1-тио)бензола. На первом этапе синтез поли (фениленсульфидных) дендримеров – 1,3,5-трис(4-хлорфенилен-1-тио)бензола был проведен нуклеофильным замещением из 1,3,5-трибромбензола с *n*-хлортиофенолом натрия в диметилацетамиде при 150 °С. Далее образовавшийся продукт для увеличения разветвленности подвергали воздействию 1,3,5-трихлорбензолом при 180 °С в N-метилпирролидоне в присутствии сульфида лития. Реакцию проводят до достижения нужной степени разветвленности.



Все дендримеры растворимы в полярных органических растворителях при комнатной температуре и имеют полукристаллический характер.

1.2 Монтмориллонит как перспективный катализатор в реакциях поликонденсации

1.2.1 Структура монтмориллонита

Минералы группы смектитов относятся к слоистым силикатам с трехслойным пакетом кристаллической решетки. Самыми распространенными среди группы смектитов являются бентонитовые глины, где главным породообразующим минералом является монтмориллонит (ММТ). Этот минерал стал известен еще в позапрошлом столетии, где впервые был обнаружен во Франции в окрестностях города Монтмориллон [41,42]. После, в 20 годах прошлого столетия, в штате Вайоминг были обнаружены большие месторождения бентонитовой глины, где ему и дали название бентонит [43].

Способность к адсорбции и внешнекристаллическому набуханию вызывает большой интерес к этой группе смектитов. Благодаря сорбционным свойствам и набухаемости бентонитов при введении в структуру ММТ различных молекул воды, кислот и других модификаторов происходит адсорбция на поверхности и беспрепятственное проникновение в межплоскостное пространство этих молекул с последующим увеличением объема слоистого силиката в 10-20 раз.

Монтмориллонит представляет собой двумерный силикат с водным слоем, принадлежащий к семейству филлосиликатов [44]. Основным остовом монтмориллонита являются силикатные слои, образующиеся в результате конденсации чрезвычайно стабильного SiO_4^- тетраэдрических единиц. Тетраэдры SiO_4^- разделяются тремя атомами кислорода, разделяя угол силикатного слоя. При этом атомы кислорода находятся в основании равностороннего треугольника, образуя повторяющиеся структуры из правильных шестиугольников.

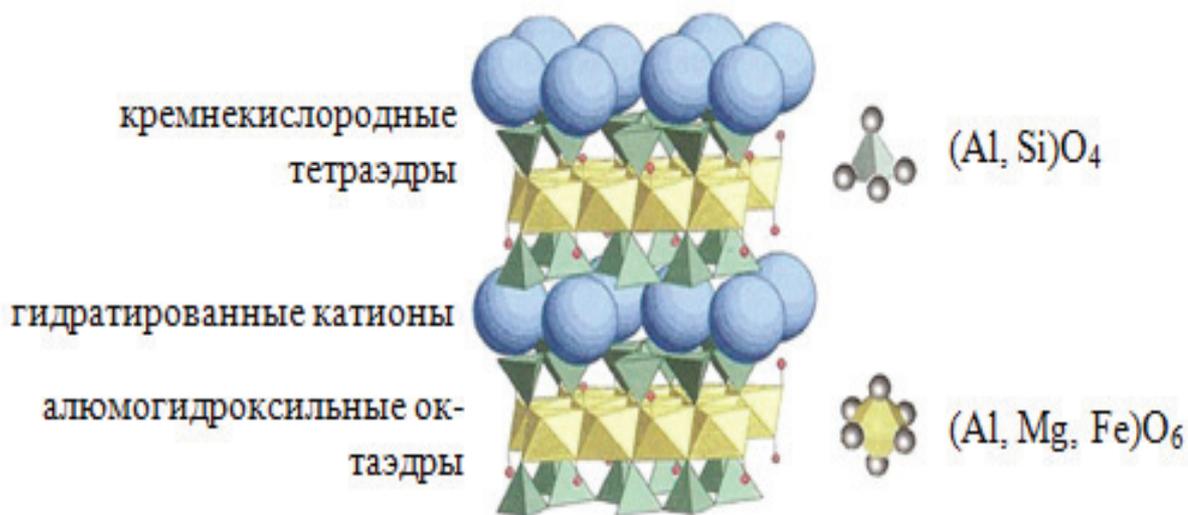


Рисунок 1 – Силикатный лист монтмориллонита, образованного из блока SiO_4^-

Каждый тетраэдр в силикатном слое (рисунок 1) имеет запасной атом кислорода, который не является общим и расположен обычно вдали от тетраэдрического силикатного листа. Эти силикатные плоскости затем конденсируются в различные октаэдрические плоские единицы через атомы кислорода и различные металлы MeO_6^{9+} ($M = Al$, и т.д.) [45]. Каждый октаэдр содержит два атома кислорода, направленных обычно выше или ниже плоскости полимеризации. Трехвалентный алюминий занимает только две трети октаэдра и образует диоктаэдрический монтмориллонит, тогда как магний образует трехоктаэдрический монтмориллонит. Структура глиноземного слоя показана на рисунке 2.

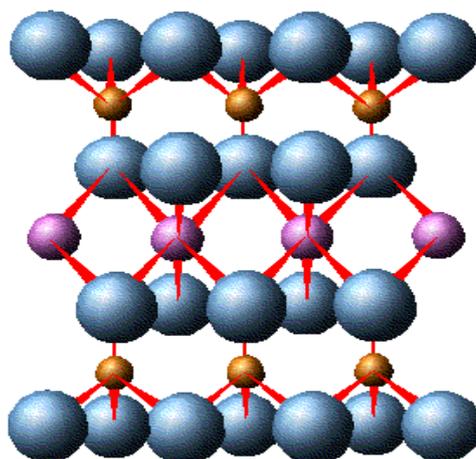


Рисунок 2 – Глиноземные восьмигранные листы в глинистом минерале

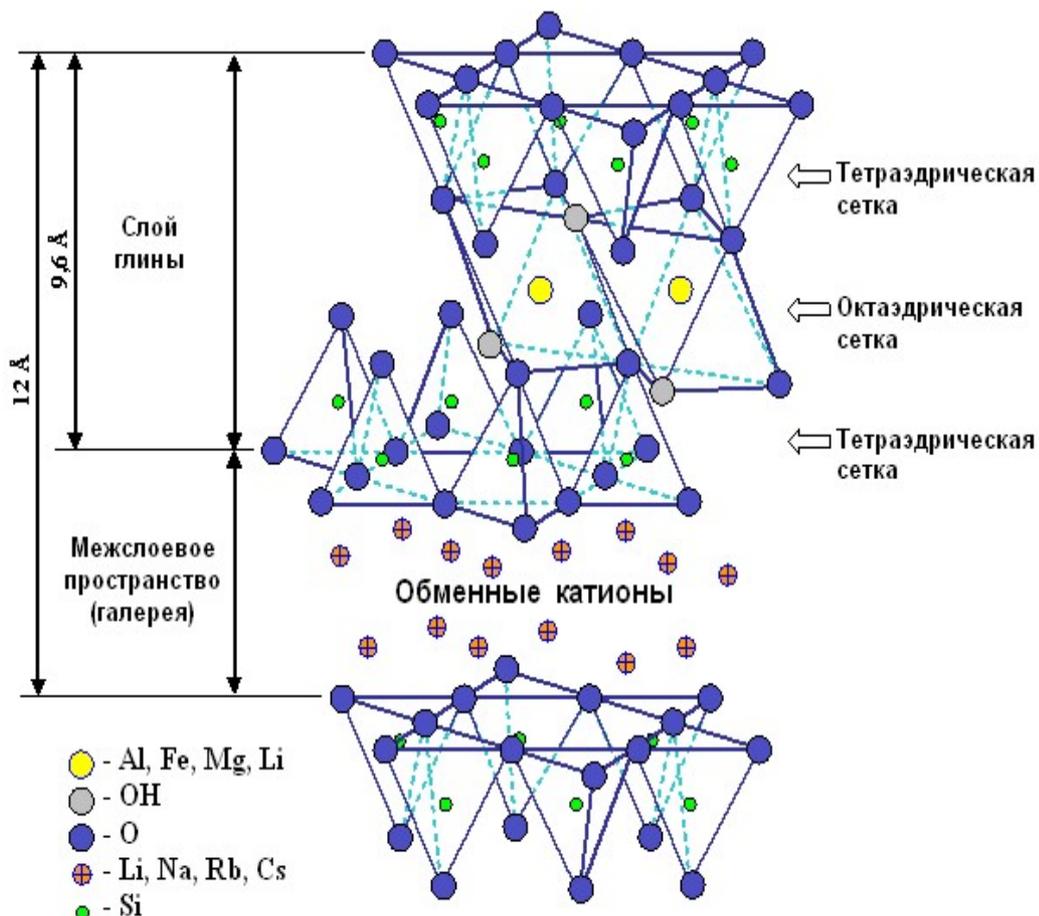


Рисунок 3 – Структура 2:1 глинистого минерала монтмориллонита

Структура монтмориллонита (ММТ) построена из силикатных слоев, отрицательно заряженных; обменных катионов с положительным зарядом, расположенных на поверхности силикатных слоев; и молекулярно связанной воды, которая нейтрализует положительные и отрицательные заряды (рисунок 3) [46].

Структура монтмориллонита приведена ниже, где Al^{3+} частично замещён на Mg^{2+} .

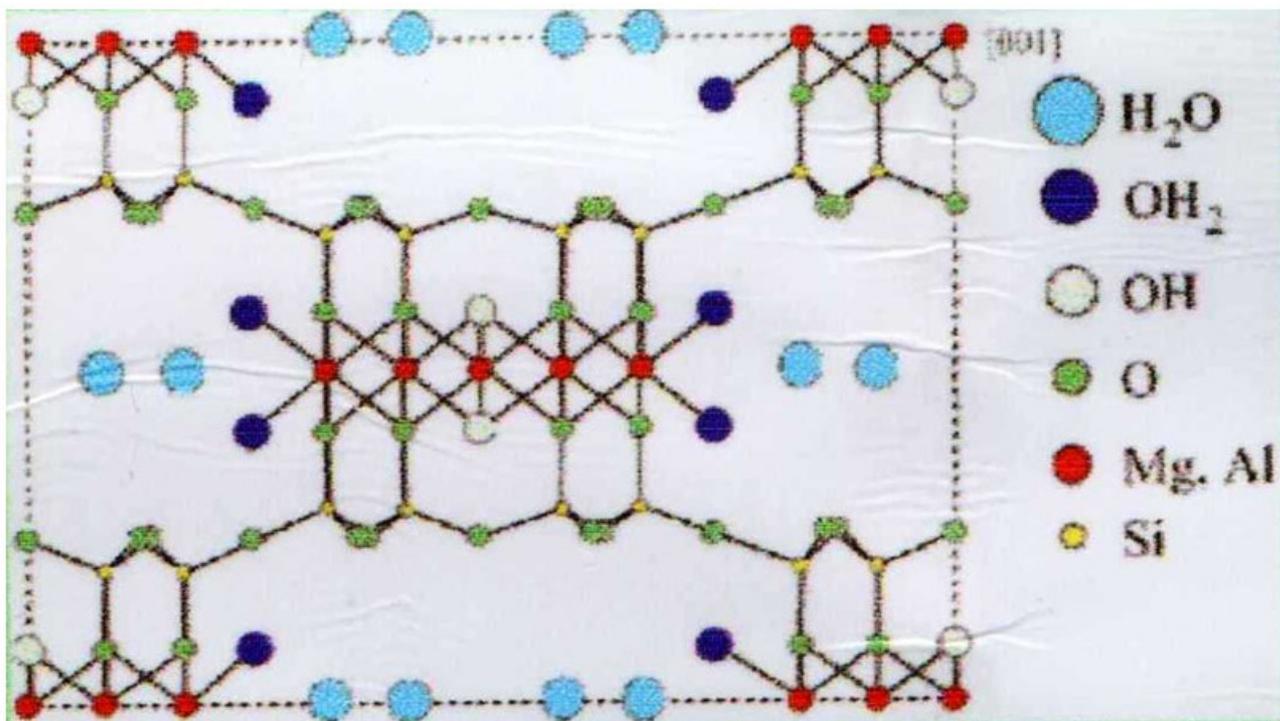


Рисунок 4 – Строение монтмориллонита

Между нижними и верхними слоями кремнекислородных тетраэдров располагается слой алюмогидроксильных октаэдров. Находящийся в тетраэдрах кремний замещается частично алюминием, а в среднем слое алюминий замещается магнием, железом, никелем, цинком и другими элементами. Особенностью данной структуры монтмориллонита является то, что между слоями находятся слабосвязанные молекулы воды (рисунок 4), и благодаря этому кристаллическая решетка подвижна. Это обеспечивает резкое набухание массы монтмориллонитовых глин, которые увеличиваются в объеме почти в 15-20 раз.

Монтмориллонитовые глины представляют собой очень гигроскопичные минералы. На воздухе, где концентрация паров воды высока, монтмориллонит быстро обводняется, меняя в количественном отношении молекулярно связанную воду. При этом стойкую структуру монтмориллониту обеспечивают именно молекулы воды, исполняя роль компенсатора между положительно заряженными катионами и отрицательными силикатными слоями. В структуре ММТ молекулярно связанная вода может быть представлена в трёх формах. Первая

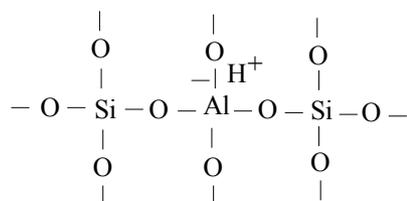
форма, наиболее прочная из всех, образует донорно-акцепторную связь с ионами кислорода гидроксильной группы. Вторая форма связанной воды представляет собой координационно-связанные формы межслоевыми катионами с образованием аквакатионов. Третья форма воды представляет собой пространственные сетки гидратно-ионных слоев при достаточной влажности. Между всеми тремя формами молекул воды образуются водородные связи [47].

1.2.2 Каталитические свойства монтмориллонита

Природные слоистые алюмосиликаты обладают различными каталитическими свойствами по отношению к различным органическим веществам. Как отмечается авторами работ в этой области, у глин разного состава эти свойства проявляются различно. Множество публикаций было посвящено рассмотрению явления катализа и роли различных катализаторов на основе глинистого минерала на примерах реакции полимеризации и поликонденсации.

Как предполагают, на поверхности частиц алюмосиликатов имеется множество активных каталитических (адсорбционные) центров. Так, согласно И. Легмюру, активные центры [48] – это энергетически неоднородные участки на поверхности алюмосиликатов; согласно Г. С. Тейлору [49] – это взаимно некомпенсированные атомы, выступающие в виде пиков; согласно А. Ф. Иоффе [50] – это имеющиеся на поверхности силиката молекулярные трещины и ямы; Я. Х. де-Бур [51] предполагает, что эти ямы – активные центры при ван-дер-ваальсовой адсорбции; согласно Баландину А. [52] – это области кристаллической решетки, которые образуют с молекулами реагентов мультиплетный комплекс; согласно Н. И. Кобозову [53] – это группа атомов, удерживаемая адсорбционной силой на поверхности катализатора.

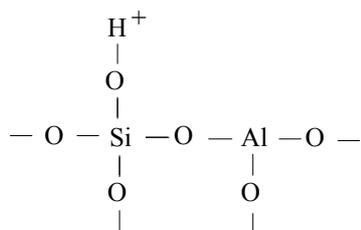
По мнению А.В. Писаржевского [54], образование активных центров катализатора связано с так называемой электронной изоляцией. Это



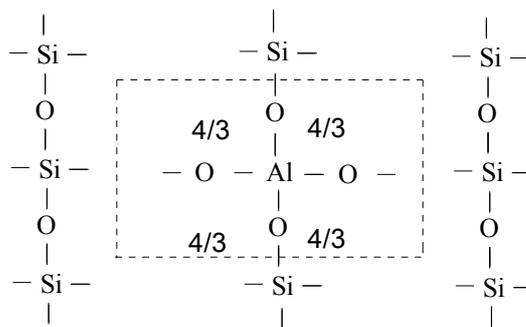
Как указывает О.В. Крылов [59], протон не входит в состав ОН -группы и является высокоподвижным. По мнению М.М. Мортленд и др. [60], наличие протона объясняется большой степенью диссоциации воды, которая адсорбирована на центрах Льюиса. При этом в результате распада воды образуется кислота с подвижным водородом.

По мнению М.Р. Базила и др. [61], на поверхностных атомах алюминия локализованы центры Льюиса. В результате взаимодействия молекул углеводорода, которые хемосорбированы на этих и на соседних поверхностных ОН- группах, образуется кислотность Бренстеда.

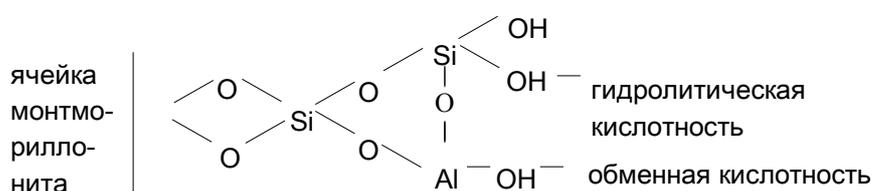
Можно отметить, что подвижный протон может возникнуть не только в четвертой координации алюминия, но также и в результате электронного смещения от поверхности силанальной группы к алюминию [62].



По мнению авторов А.П. Боллод и К.В. Топчиевой [63], кислотность в алюмосиликатах связана с замещением кремния в кремнекислородных тетраэдрах на алюминий. В результате такого замещения образуется комплекс, где трехвалентный алюминий не может насытить все четыре атома кислорода, и как следствие для алюмосиликата характерны достаточно сильные кислотные свойства:

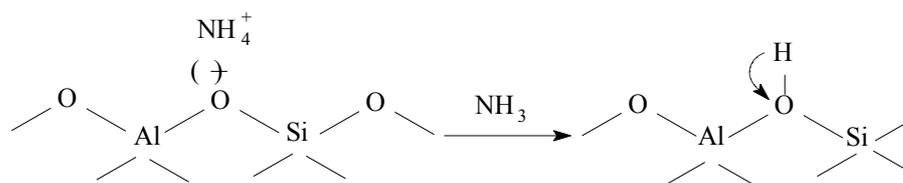


Модель монтмориллонита, активированная кислотой с учетом активных центров, предложена З.Г. Зульфугаровым и соответствует следующей схеме [64]:

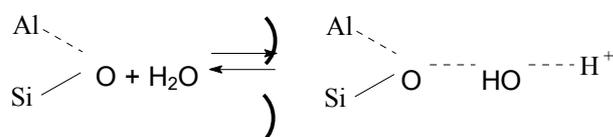


Рассматривая механизм дегидратации активированного монтмориллонита и модель обменной и гидролитической кислотности, можно отметить, что главную роль катализа выполняет атом водорода, находящийся в обменном положении.

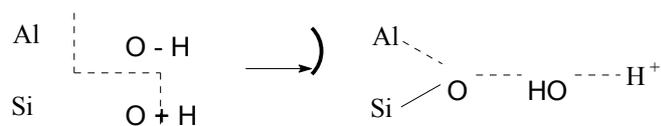
Согласно модели, предложенной А.В. Киселевым и В.И. Лыгиным [65], в результате возникновения парных кислотных центров апротонного и протонного типа и появляется возбужденный протон согласно схеме:



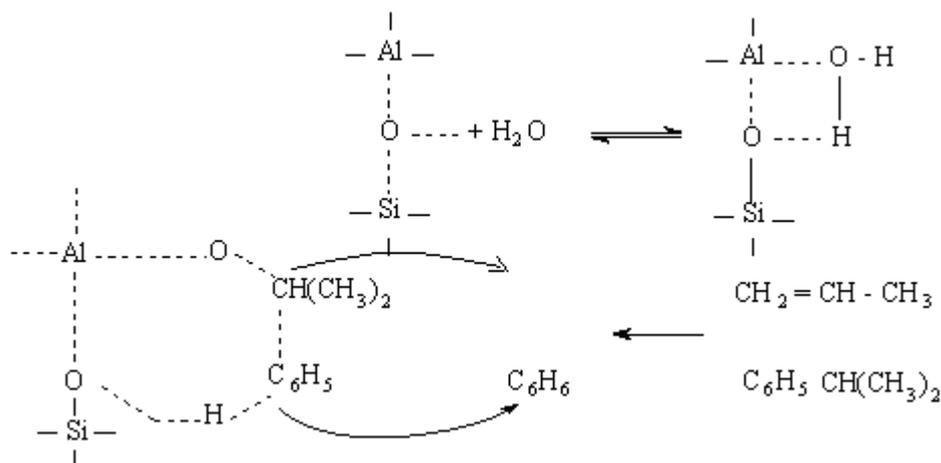
М.А. Калико [66] предположил, что генерация протона может осуществляться при температурах крекинга за счет адсорбированной воды:



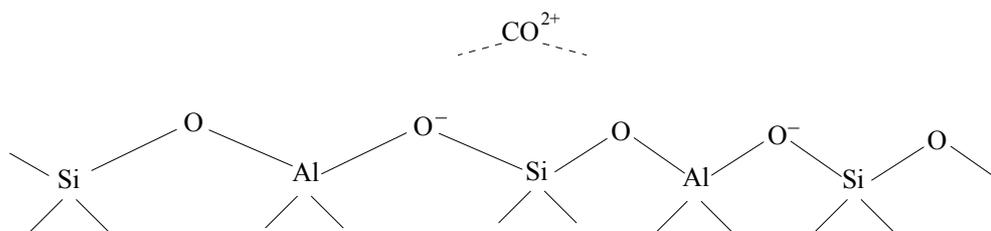
а при перестройке гидроксильных групп возможна генерация в хемосорбированную воду:



в результате образуется молекулярный комплекс, который состоит из молекулы углеводорода и адсорбированных молекул воды в соответствии со схемой:



Отрицательно заряженные тетраэдры AlO_4^- являются кислотными центрами цеолитов, которые возникают в результате изоморфного замещения в тетраэдре Si^{+4} на Al^{+3} . На активность кислотных центров цеолита могут влиять катионы цеолита [67-74]. В случае рассмотрения в качестве катализаторов слоистого алюмосиликата одно- и двухвалентные катионы полностью компенсируют заряд тетраэдра AlO_4^- независимо от молекулярного соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите. При рассмотрении же высококремнистых цеолитов, у которых тетраэдры AlO_4^- расположены не через один, а через два, тетраэдры SiO_4^- , компенсирующие ионы, располагаются асимметрично относительно соседних тетраэдров [67]. В результате чего заряд одного AlO_4^- будет компенсированным, а другого – не компенсированным по схеме:



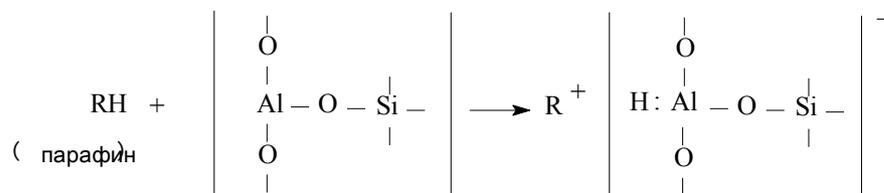
Если рассматривать катализаторы крекинга, то присутствие воды оказывает влияние на установление связи между химической природой кислотных центров катализатора и кислотностью. Прокаливание катализатора (800 °С) приводит к тому, что с поверхности катализатора удаляется адсорбционно связанная вода, а водород присутствует в виде OH- групп, которые связаны с атомами Si или Al. Вероятно, водород находится у атома Si в связи с тем, что энергия связи Al-O (1541,25 кДж/моль) выше энергии связи Si-O (329,0 кДж/моль). При термической обработке происходит удаление водорода из атома алюминия, и компенсация образующегося электронного дефицита происходит за счёт перехода водорода от силановых групп [70, 71]. Выявлено, что катализатор, обладающий большим значением протонной кислотности, является эффективным катализатором в реакциях крекинга углеводородов [72-74].

В работах [75, 76] описано, что алюмосиликатные катализаторы представляют собой смесь частиц окиси алюминия и двуокиси кремния с ионами алюминия и кремния в решетке совместно с ионами кислорода. В этой структуре, по мнению авторов, проявляются химические свойства различных кристаллических форм оксида алюминия, так как кристаллические формы двуокиси кремния вносят второстепенный вклад в свойства катализатора.

Авторы работ [76, 77] предполагают, что в прокаленном слоистосиликатном катализаторе находится кислотный комплекс типа H[OAlO₃], который обладает способностью распадаться с образованием протонов. Такая структура соответствует ангидриду металоллюминиевой кислоты HAlO₂, которая не способна диссоциировать на протоны. Именно поэтому такую структуру лучше считать кислотой Льюиса, а не кислотой Бренстеда.

Согласно выше предполагаемой теории активного центра катализатора, стабилизация кислотного центра заключается в передаче углеводородом, находящимся в газовой фазе, электрона льюисовскому кислотному центру, в результате которого на поверхности катализатора образуется карбониевый ион [68].

В работах [75, 76, 78, 79] отмечено, что атом Al, который обладает координационным числом равным 3, является активным центром в алюмосиликатах. При этом в результате взаимодействия молекул, которые образуют карбоний, с алюмосиликатом координационное число у атома алюминия возрастает до 4 и протекает в соответствии со схемой:

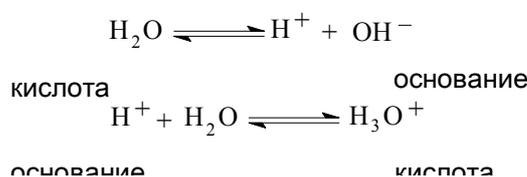


При гидратации в водной среде образуется алюмосиликатный комплекс, при котором выделяется ион водорода [78, 80].

Например, при проведении сернокислой активации глин наблюдается эквивалентный обмен поглощенных катионов твердой фазой на катион дисперсионной среды. Получается так называемая H-форма глины [81-83]. Примечательно, что эта форма глины не устойчива во времени и может переходить в Al-форму, а затем обратно переходить в H-форму по параболическим законам [84]. Именно поэтому при кислотной активации могут образовываться одновременно H и Al-формы глины. В работе [75] авторы отмечают, что при активации глины кислотой, ион водорода соединяется с молекулами воды и занимает место иона алюминия в глине, в результате чего ион H_3O^+ занимает место большего катиона. При такой ассоциации иона водорода с

молекулами воды алюминий меняет свое координационное число от 6 до 4. Такое предположение подтверждают и другие учёные [77].

При рассмотрении слоистосиликатной глины в качестве катализатора нельзя не отметить роль воды в каталитическом процессе. В ряде работ [66, 76] говорится о том, что полностью обезвоженный алюмосиликат теряет свою активность в реакциях крекинга [76]. При этом отмечается, что гидратация глины восстанавливает её активность. Примечательно, что небольшое количество воды способствует десорбции карбоний-ионов в реакциях углеводородов, что приводит к сдвигу равновесия в сторону образования новых ионов, а значительное количество воды снижает активность катализатора в результате возникающей конкуренции между углеводородом и водой за активный центр. В алюмосиликатах вода служит одновременно акцептором и донором протона, а сосуществование их в алюмосиликатах делает их способными для расщепления углеводородов [76] согласно схеме:



При прокаливании с последующим охлаждением алюмосиликатов повышается каталитическая активность глин. Скорее всего, это объясняется тем, что при прокаливании образуется структура с неравномерным распределением ОН-групп и высокой подвижностью протона [85, 86].

В работе [87] авторы предполагают, что активность катализатора зависит от радиуса катиона и уменьшается с его ростом. По их мнению, катализ с помощью глин протекает не на протонных, а на катионных центрах, объясняя это тем, что электростатическое поле на катионах сильнее, чем на протонных центрах, при этом молекула углеводорода более эффективно поляризуется или даже отщепляется с образованием иона карбония на катионах.

Оценку эффективности природных алюмосиликатов (глин и др.) исследовали в реакциях крекинга кумола [64, 79, 88 и др.] исходя из суммарной величины обменных ионов H^+ и Al^{+3} и отрицательного заряда решетки.

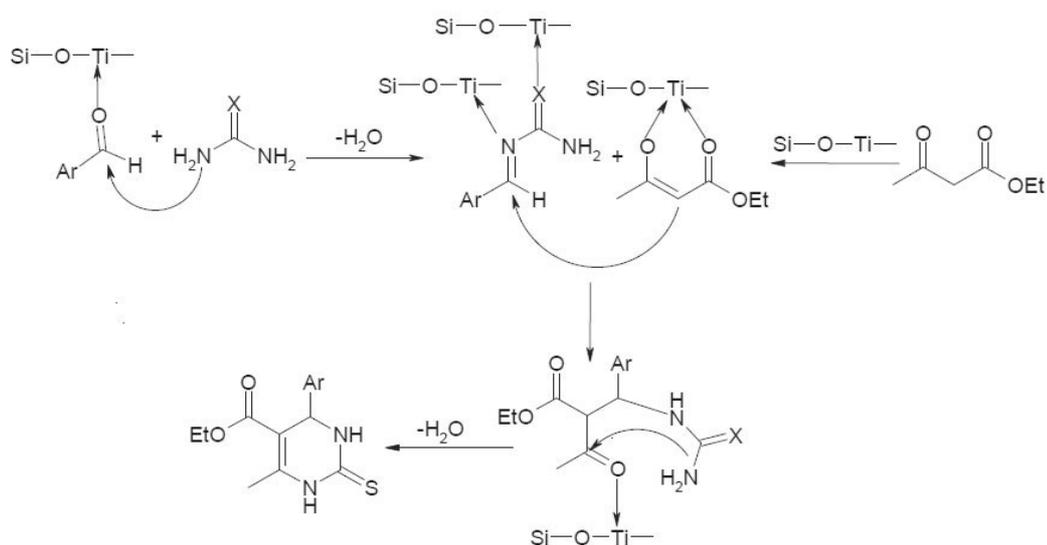
Таким образом, от наличия воды в структуре алюмосиликатных катализаторов зависят каталитические свойства, которые проявляются в основном в процессе катализа, а в зависимости от условий активации и способа активации можно регулировать эти свойства в природных алюмосиликатах.

1.2.3 Реакции поликонденсации в присутствии монтмориллонита в качестве катализатора

С недавнего времени ММТ нашел применение в составе матрицы отечественных промышленных катализаторов поликонденсации и полимеризации. В каталитических системах ММТ не только выполняет свои каталитические функции, но и обеспечивает механическую прочность катализатора. При использовании различных методов активации и модификации можно оптимизировать каталитические свойства монтмориллонита, что делает его уникальным материалом для применения в реакциях поликонденсации в качестве эффективного катализатора.

В работе [89] автор исследовал в процессах пластического пиролиза эффективность модифицированных катализаторов на основе ММТ. Исследуемые катализаторы были разделены на три группы в зависимости от способа их приготовления: механически активированные глины, активированные кислотами формы глины и модифицированные металлсодержащими активаторами. Было проведено каталитическое разложение полиэтилена, который является наиболее распространенным пластиком, обнаруживаемым в отходах с использованием модифицированных глин. Наилучшие результаты по разложению полиэтилена были получены для модифицированных монтмориллонитов.

Авторами [90] был использован модифицированный оксидом титана (IV) монтмориллонит в качестве эффективного экологически чистого катализатора для синтеза 3,4-дигидропиримидина-2 в однокомпонентной и трехкомпонентной реакциях. В качестве мономеров были использованы альдегид, 1,3-дикарбонильные соединения, мочевины или тиомочевина в условиях отсутствия растворителя. Смесь этилацетата или ацетилацетона (2 ммоль), соответствующий альдегид (2 ммоль), мочевины или тиомочевина (3 ммоль) и катализатор (0,54 г) помещали в пробирку и нагревали на масляной бане в течение 50 минут. После охлаждения реакционной смеси к нему добавляли этанол и катализатор удаляли фильтрацией.



В работе [91] описывается селективный синтез С36 димерных жирных кислот путем взаимодействия ненасыщенных жирных кислот при 533 К в течение 6 ч в присутствии монтмориллонита и хлорида лития в качестве катализатора и сокатализатора соответственно. Были исследовано влияние структуры и состава катализатора на его активность. Полученные результаты показывают, что расстояние между слоями и свойство дисперсии кристалла монтмориллонита оказывают существенное влияние на его каталитические свойства и выход продукта. Считается, что большее межслоевое расстояние в монтмориллоните обеспечивает больше пространства для реакции ненасыщенных жирных кислот и

позволяет генерировать большой объем димерных молекул, а также помогает молекулам продукта диффундировать из слоистой структуры.

Также в работе в качестве недорогого твердого кислотного гетерогенного катализатора изучена активированная кислотой каолинистая глина [92]. Твердые кислотные катализаторы из глин были получены путем прокаливания природного каолинита при 600°C с последующей кислотной обработкой с различной концентрацией серной кислоты. Химический анализ и рентгенограмма образца показали, что основным компонентом был каолинит. Результаты показывают, что кислотная модификация каолинита повышает его поверхностную кислотность. Из разных образцов максимальную кислотность показал образец, обработанный серной кислотой. Этот же образец также показал хорошую каталитическую активность при бензилировании бензола. Активность этого катализатора усиливали с помощью хлорида металла, используя FeCl_3 , ZnCl_2 , MnCl_2 , CoCl_3 и SnCl_4 . При этом образец на основе хлорида железа показал максимальную конверсию.

Авторами [93] были разработаны и испытаны Ni^{2+} и Al-столбчатые монтмориллонитовые системы в качестве катализаторов гидрирования бензола. Было установлено, что как от доступности Ni^{2+} , так и от взаимодействия Ni^{2+} носителя со структурой монтмориллонита зависит активность катализатора. При проникновении Ni^{2+} в глиняные листы и нахождение его в межплоскостном пространстве монтмориллонита приводит к его неактивности или же недоступности для реакции.

Предварительная обработка подложки ионом Al^{3+} перед пропиткой Ni^{2+} предотвращает миграцию большей части Ni^{2+} в межплоскостное пространство монтмориллонита, и в то же время это приводит к модификации поверхности глины так, чтобы кислотные участки больше сформировались именно на поверхности, а не в межпакетном пространстве ММТ.

В результате проведенной работы выявлено, что более эффективный катализатор был получен при введении 12 % Ni^{2+} в структуру алюмосиликата, что стало достаточным для образования металлического агрегата с менее выраженным эффектом носителя.

Для полимеризации циклического силоксанового мономера 2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксана были использованы в качестве катализаторов ионообменные монтмориллониты с Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Ni^{2+} , а также активированные кислотой глины [94]. Монтмориллониты с Ni^{2+} и Mg^{2+} в прослойке глины проявляют большую способность к полимеризации силоксана, чем те, которые содержат Li^+ , Na^+ и K^+ . Разница в каталитической способности ионообменного монтмориллонита вызвана количеством кислотных центров Бренстеда из-за поляризации H_2O . Это было подтверждено экспериментально с помощью ИК Фурье спектроскопии образцов, обработанных пиридином. Авторы предполагают, что путем изменения числа кислотных центров Бренстеда и путем замены промежуточного слоя катионов монтмориллонита возможно разработать эффективный катализатор для контроля степени полимеризации, т.е. молекулярной массы полисилаксанов.

С использованием обменной кислоты монтмориллонитовой глины под названием магнит-Н⁺ в качестве эффективного катализатора был проведен синтез поли [(пиррол-2,5-диил)со(бензилиден)] путем поликонденсации пиррола и бензальдегида в 1,2-дихлорэтаноле [95]. Реакция протекала быстро и заканчивалась в течение 35 с, что говорит о существенном влиянии катализатора на время и скорость реакции.

Также исследованы процессы синтеза в присутствии минерального не модифицированного монтмориллонита новолачного типа [96]. Был использован натриевый монтмориллонит (Na-ММТ) или его протонированная форма (H-ММТ), полученная с помощью щавелевой кислоты.

В работе авторами [97] была изучена каталитическая способность глин в поликонденсации пирогаллола и глицина. Результаты исследований показывают, что расщепление кольца пирогаллола, его полимеризация, дезаминирование глицина, поликонденсация с пирогаллолом были усилены катализом глин. Основные превращения пирогаллола и глицина, наблюдаемые в этом исследовании, протекали благодаря каталитическим свойствам слоистых силикатов и оксидов Fe, Al и Mn, присутствующих в глинах.

Авторами [98] было проведено исследование по изучению каталитического эффекта органоглин на основе монтмориллонита (ММТ) в эпоксидной смоле во время отверждения. Каталитическое действие м-ММТ изучалось при варьировании содержания глины до 3 мас.%, при котором наблюдался максимальный каталитический эффект. В случае содержания м-ММТ 5 мас.% каталитический эффект снижается и образуется нанокompозит из-за неправильного отверждения в межслоевом пространстве эпоксидного полимера. Немодифицированный монтмориллонит каталитического эффекта при этом не проявлял.

Таким образом, применение монтмориллонита в качестве катализатора существенно сокращает продолжительность синтеза органических соединений и увеличивают выход конечного продукта.

1.3 Способы повышения молекулярной массы полифениленсульфида

В настоящее время промышленно доступные ненаполненные марки ПФС характеризуются высокими значениями текучести расплава (≥ 700 г/10 мин), что сужает круг его назначения. С целью повышения вязкости расплава, теплостойкости и механических свойств ПФС обычно наполняют стеклянными, углеродными и минеральными наполнителями. Получение же чистой матрицы ПФС с низкой текучестью расплава является трудной задачей, так как в основном

существующими на данный момент методиками синтеза можно получить только олигомерную структуру. В связи с этим многие исследователи со всего мира предлагают различные методы повышения молекулярной массы ПФС, которые можно разделить на две основные группы: термическая обработка олигомерного ПФС и получение сополимеров ПФС различного состава.

В ранних исследованиях ПФС и его композитов Брэдом и Хиллом [99] было обнаружено, что термическая обработка полимера в присутствии кислорода приводит к увеличению средней молекулярной массы полимера через удлинение цепи и сшивание. Авторы этот факт использовали для контроля скорости течения расплава полимера для переработки полимера и его композитов литьем под давлением. В литературе этот процесс называется «отверждением», которое наблюдается при температурах как выше, так и ниже температуры плавления ПФС, т.е. отверждение при термической обработке начинается при 150 °С и повышается с ростом температуры. При температурах, значительно превышающих температуру плавления, через несколько часов нагрева ПФС превращается в неплавкую полимерную массу. В течение короткого периода времени (около 3 ч.) молекулярная масса ПФС повышается до высокого значения.

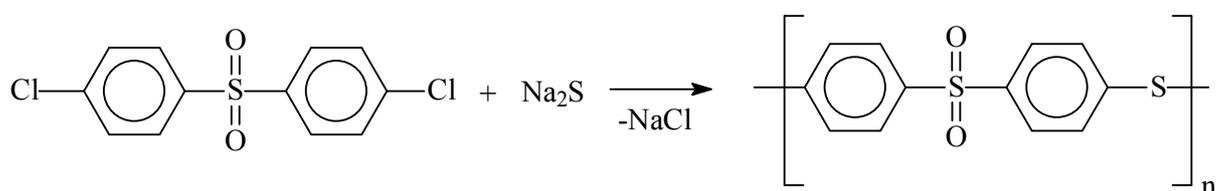
Отмечается, что с увеличением продолжительности термообработки уменьшается теплота плавления кристаллической фазы ПФС, и одновременно с этим наблюдается снижение температуры плавления полимера. Это можно объяснить тем, что увеличивается дефектность кристаллических образований вследствие протекающих процессов структурирования и сшивания и вызванной ими аморфизации полимера. Также на начальных стадиях термообработки происходит образование разветвленных структур, что способствует увеличению молекулярной массы и, следовательно, приводит к повышению механических свойств, при этом полимер проявляет высокоэластические свойства.

Одним из способов повышения молекулярно-массовых характеристик с улучшением прочностных показателей изделий из ПФС является, как упоминалось

выше, синтез сополимеров с введением в структуру полифениленсульфида различных функциональных групп.

Получение ПФС методом нуклеофильного замещения путем ввода таких шарнирных групп, как кетоновые или сульфоновые [100, 101], приводит к получению сополимеров с новыми уникальными свойствами: высокими прочностными показателями, огне-, термо- и теплостойкостью наряду с растворимостью в амидных и хлорированных растворителях [102].

Первые полифениленсульфидсульфоны (ПФСС) были получены и описаны в патентной литературе 1977 года [103]:

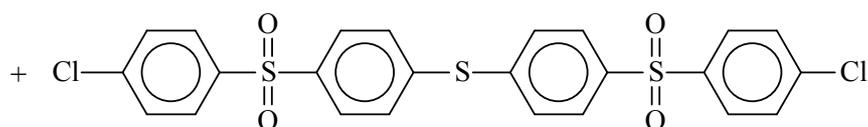
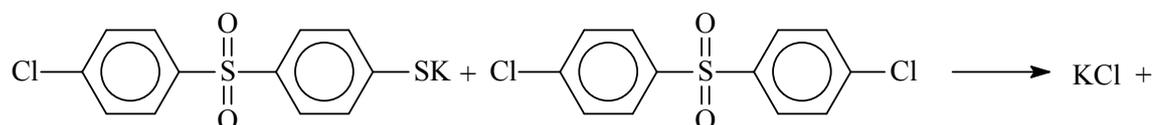
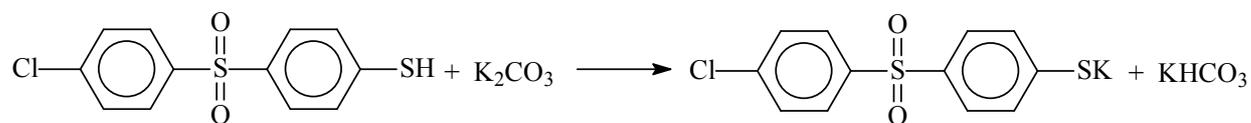
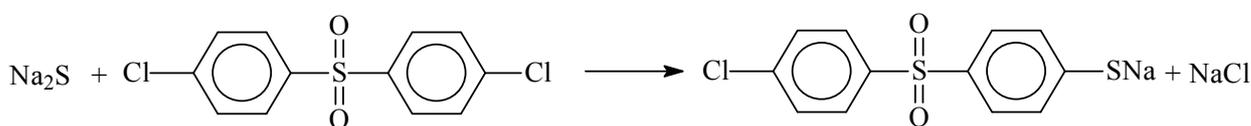
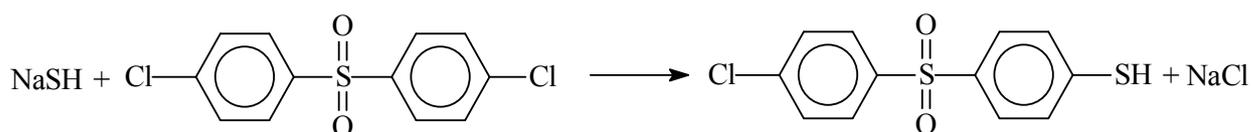
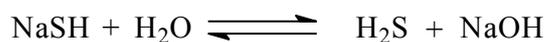
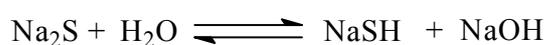


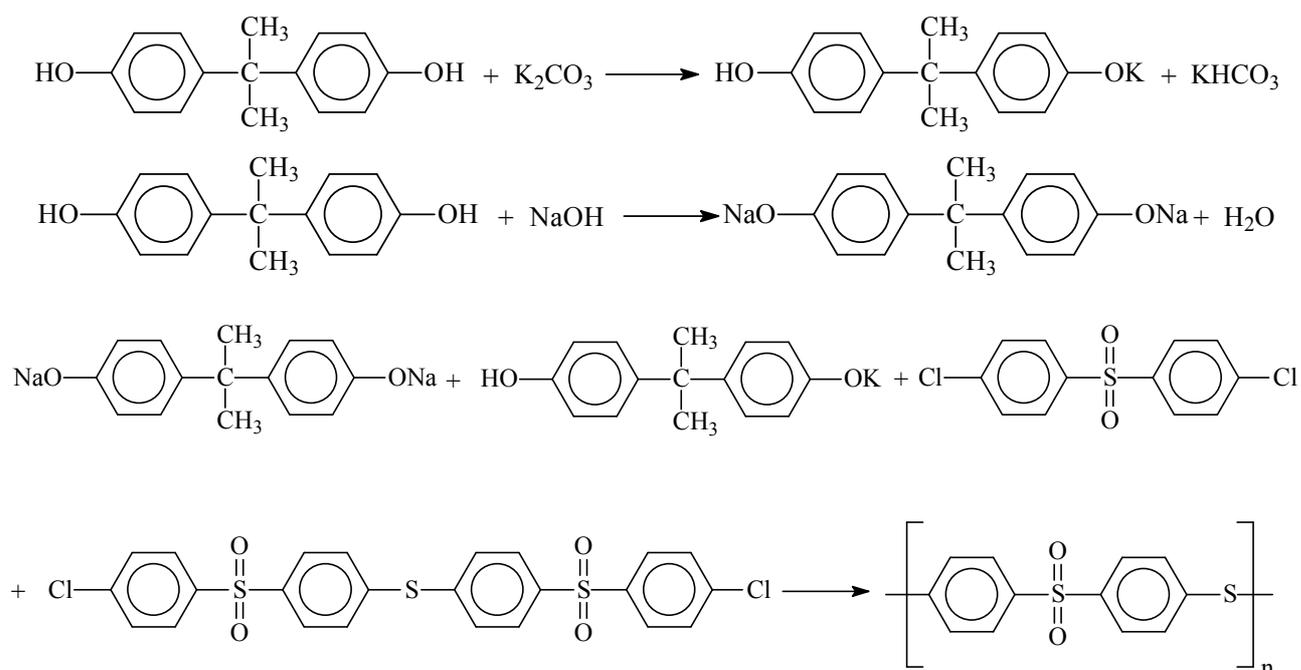
В качестве серосодержащего мономера используют также гидросульфид натрия в смеси с гидроксидом, карбонатом либо ацетатом натрия [104]. Синтез ПФСС, как и синтез ПФС, проводят в среде N-метилпирролидона при 220-275 °С и при высоком давлении.

Проведение синтеза ПФСС в сульфолане и тетраметилмочевине приводит к получению полимеров с относительно низкой молекулярной массой по сравнению с классической методикой [105].

Введение в процессе поликонденсации монофункционального мономера либо избытка одного из мономеров приводит к образованию полимеров со строго заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Для получения более стабильного расплава ПФСС и для улучшения механических свойств полимера авторы [104] блокировали в конце синтеза активные тиофенольные группы 3 %-м избытком 4,4'-дихлордифенилсульфона.

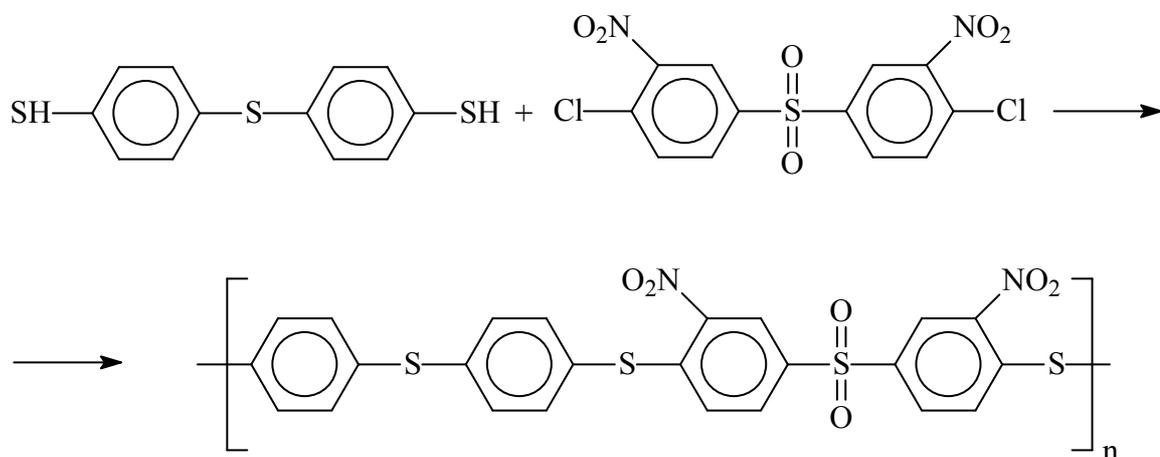
Авторы [106-108] разработали новый метод получения ПФСС. Согласно этому методу синтез ПФСС осуществляли в среде N,N-диметилацетамида путем взаимодействия 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-дигидроксидифенилпропана и сульфида натрия в присутствии карбоната калия. При изучении протекающих на первой стадии синтеза процессов было выявлено, что с ростом температуры реакционной смеси наблюдаются цветовые переходы от бирюзового до желтого цветов, что говорит об образовании различных промежуточных соединений согласно схеме:





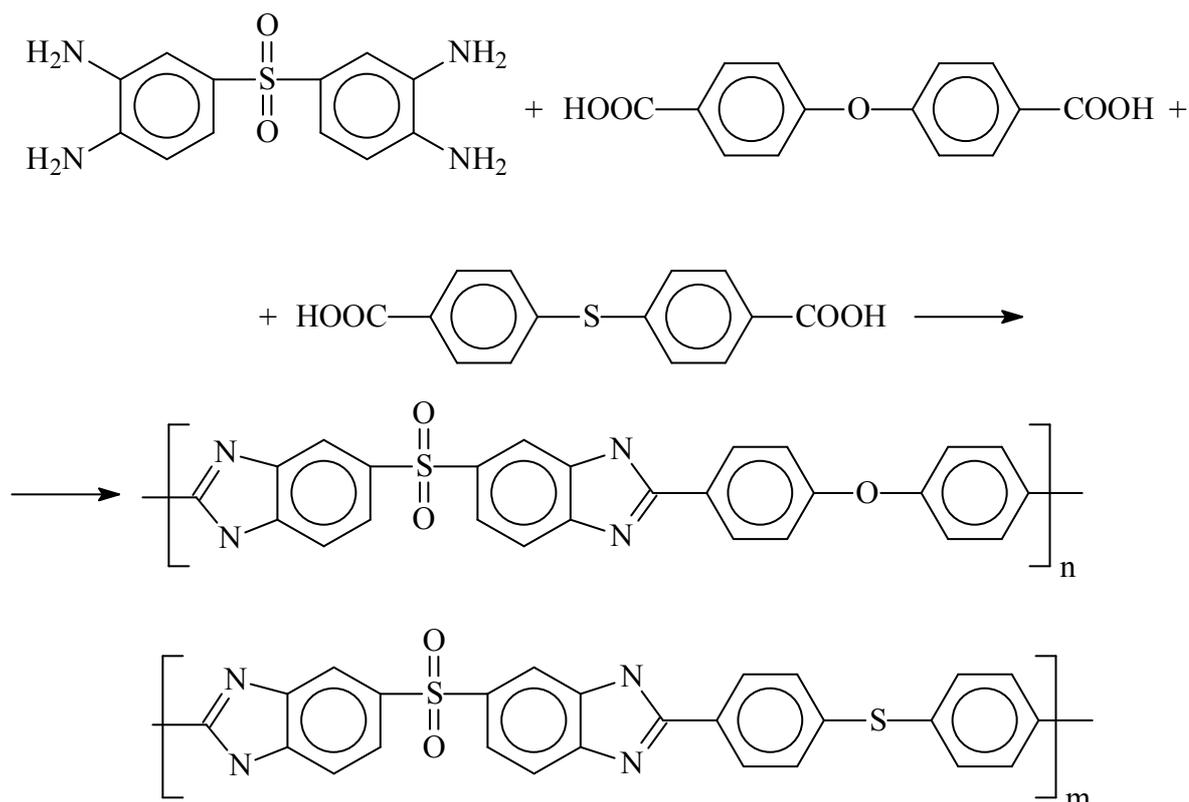
Синтезированные согласно этому методу полимеры являются аморфными, температура их стеклования увеличивается с содержанием мольной доли сульфоновых групп от 190 до 215 °С.

Поликонденсацией бис (4-меркаптофенил)сульфида с бис(4-хлор-3-нитрофенил)сульфоном получены новые полифениленсульфидсульфоны в среде N-метилпирролидона (N-МП) в смеси с водой или в воде как в растворителе [109]. Реакции проводились в течение 48 часов при 60 °С. Полученные полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением.



Полибензимидазолы являются одними из представителей класса

ароматических гетероциклических соединений, обладающих превосходными термическими свойствами, химической стойкостью и высокими прочностными характеристиками [110-115]. Поликонденсацию ПФСС с бензимидазольными группами [116] в основной цепи проводят путем взаимодействия смеси 4,4'-дикарбонидифенилового эфира и 4,4'-дикарбонидифенилсульфида с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона в полифосфорной кислоте.

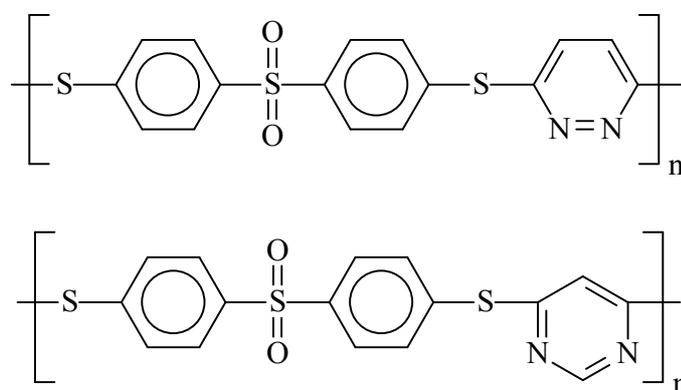


Такие сополимеры отличаются высокими показателями температуры стеклования (386-393 °С) и температуры начала деструкции 512-525 °С, они также хорошо растворимы в ряде апротонных растворителей, таких как N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, 1,3-диметил-2-имидозолидон и могут образовывать прозрачные, прочные и гибкие плёнки и мембраны.

Новые диаминовые мономеры, содержащие сульфоновые, сульфидные и амидные звенья были синтезированы реакцией нуклеофильного замещения 4-аминотиофенола с 4-нитробензоилхлоридом в присутствии пропиленоксида [117,

118]. Полученный N-(4-меркаптофенил)-4'-нитробензамид восстанавливали до 4-амино- N-(4-меркаптофенил)бензамида, который при взаимодействии с бис-(4-хлорфенил)сульфоном образует новый диаминовый мономер. Синтез полимера на основе нового мономера проводят в две стадии: на первой стадии при взаимодействии сульфидсульфонамиддиамина с диангидридом в среде N-метилпирролидона при комнатной температуре образуется полиамидокислота; на второй – образовавшийся полимер смешивают с диангидридом уксусной кислоты и пиридином в среде диметилацетамида для химической имидизации полимера. Синтезированные полисульфонсульфидамидимиды (ПССАИ) имеют температуру стеклования 214-245 °С и температуру начала деструкции 287-312 °С.

ПФСС, содержащие в повторяющемся звене пиримидиновые циклы [119], были синтезированы в N-метилпирролидоне при 160 °С в течение 6 часов с последующим осаждением в воду:



Белый волокнистый полимер промывают дистиллированной водой и экстрагируют горячим этанолом.

Синтезируемые по такой методике полимеры являются аморфными и растворимыми в N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и диметилацетамиде и отличаются высокими показателями преломления ($n_D = 1,74$ при $\lambda = 633$ нм), что вызвано сочетанием в полимерной цепи серы и пиримидинового цикла.

Кристаллические полифениленсульфидкетоны (ПФСК) можно получить с содержанием кетогруппы до 30 %. Синтезировать ПФСК можно в две стадии: на первой при взаимодействии анилина, 4,4'-дифторбензофенона получают N-фенил(4,4'-дифторфенил)кетимин, который на второй стадии вступает в реакцию с 4,4'-дифторбензофеноном и сульфидом натрия с образованием полимера при атмосферном давлении в среде гексаметилфосфорамида при 220 °С в течение 12 часов [120].

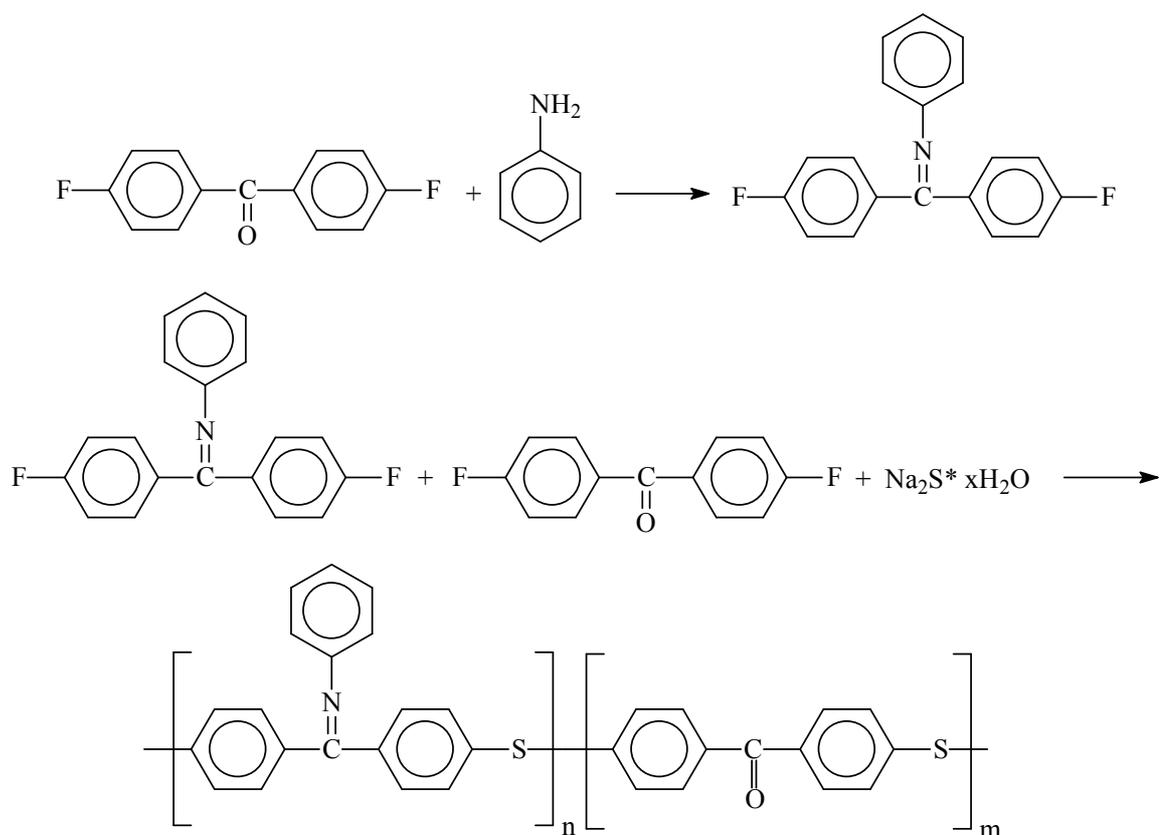
ПФСК синтезируют методом нуклеофильного замещения. Синтез проводят в среде растворителя N-метилпирролидона при взаимодействии ДХБ и 3-х водного сульфида натрия, а также в присутствии 4,4'-дихлорбензофенона. Реакцию проводят в реакторе при нормальных условиях и при температуре кипения растворителя.

Одностадийный синтез ПФСК проводят в смеси растворителей, где используется диметилсульфон и 1,3-диметил-4,2-имидазолидинон в соотношениях один к трем при взаимодействии 4,4'-дифтор-бензофенона с сульфидом. Это смесь была использована в связи с ограниченной растворимостью сульфида натрия в дифенилсульфоне, а использование в синтезе второго растворителя приводит к образованию высокомолекулярного полимера [121].

ПФСК синтезируют в диметилформамиде при взаимодействии 4,4'-диоксибензентиола с 4,4'-дифторбензофеноном либо 4,4'-дихлорбензофеноном в присутствии карбоната натрия в течение 16 часов. Раствор полимера осаждают в подкисленную воду и промывают [122]. Макроциклические олигомеры сушат в вакуумной печи при 80 °С в течение 24 часов. Высокомолекулярный полимер получают в расплаве циклического олигомера с 2,2'-добензтиазолом при 285 °С с выдержкой в течение 30 мин в инертной среде [123].

Синтез ПФСК в апротонных растворителях приводит к преждевременному осаждению полимера из реакционной среды, что препятствует увеличению молекулярной массы, поэтому характеристическая вязкость обычно не превышает

0,2 дл/г. Кроме того, ПФСК нерастворимы в органических растворителях, а растворяются лишь в концентрированных кислотах при комнатной температуре. Дополнительное введение в полимерную цепь шарнирных групп приводит к увеличению температуры стеклования и лучшей растворимости в полярных растворителях. Так авторы [124] синтезировали аморфные ПФСК на основе N-фенил-(4,4'-дифтордифенил)-кетимина, дифторбензофенона и сульфида натрия в среде гексаметиленфосфорамида.

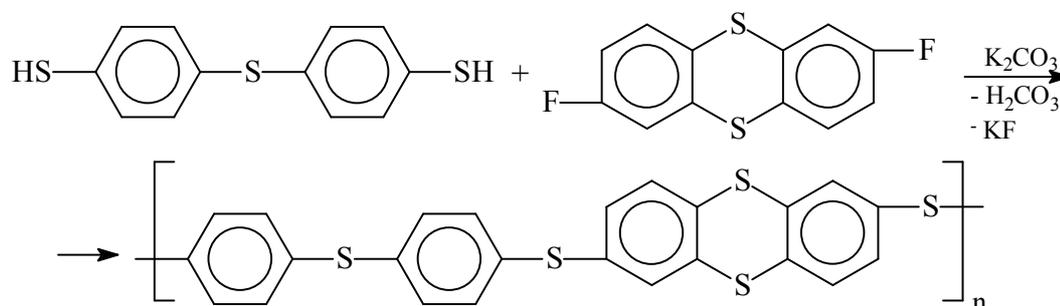


Сополимеры с 0-25 % содержания N-фенил-(4,4'-дифтордифенил)-кетимина продемонстрировали высокую температуру стеклования и хорошую термостойкость, в частности, температура плавления уменьшилась с 344 до 298 °С, что привело к лучшей перерабатываемости полимера. Кроме того, из полученных сополимеров, в отличие от классической методики путем гидролиза, можно получить ПФСК с приведенной вязкостью 0,605 дл/г.

При введении в ПФСК от 5 до 30 % сульфогрупп температура стеклования

смещается с 197 °С в область более высоких температур (210 °С), а температура начала деструкции снижается с 486 до 465 °С [125- 127].

С целью увеличения термостабильности ПФС синтезируют полимеры с чередующимися фенильными и циклическими звеньями. Авторы [128] синтезировали ПФС с триантеновыми циклами с использованием в качестве растворителя 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона взаимодействием 2,7-дифтортиантрена, 4,4'-тиобисбензентиола и сульфида натрия при температуре синтеза 185-190 °С в течение 39 часов:



Триантеновые ПФС отличаются высокими значениями термической стабильности ($T_{н.д.} = 500$ °С) и температурой стеклования 210 °С. Полимер является аморфным и растворимым в ряде органических растворителей.

Разветвленные ПФС получают взаимодействием 3,4-дихлор-бензолтиола с 1,3,5-трихлорбензолом в диметилформамиде или N-метилпирролидоне [129]. Ввиду плохой растворимости разветвленного полимера в апротонных растворителях при длительном синтезе и его преждевременном осаждении из раствора синтез прекращают после 24 ч. при 100 °С в диметилформамиде и через 8,5 ч в N-метилпирролидоне. Неочищенный полимер выделяют путем осаждения в подкисленную воду с последующим растворением в тетрагидрофуране и переосаждением в гексан в виде порошка. Разветвленный ПФС в отличие от линейного является аморфным, с температурой стеклования 60-90 °С. Термогравиметрический анализ показал, что разветвленный ПФС также является

термически стабильным до 480 °С, как и линейный аналог.

В последние годы особое внимание получили синтезы макроциклических олигомеров с последующим раскрытием цикла и образованием полимерной цепи [130-134]. Макроциклические олигомеры могут быть переработаны в расплаве при более низких температурах, чем соответствующие высокомолекулярные аналоги из-за более низкой вязкости расплава. Более того, при дальнейшем окислении олигомеров происходит раскрытие цикла и образование линейного полимера с высокими значениями молекулярной массы. Макроциклические олигофениленсульфиды нашли применение в качестве термостойких и коррозионных адгезивов, покрывающих агентов для различных наполнителей, термоплавких клеев и в качестве матрицы для композиционных материалов [135-138].

Большинство синтезированных циклических ПФС были получены из дитиолов с использованием йода в качестве окислителя [139], тетрамеры также могут быть получены в диметилсульфоксиде окислением *n*-тетрафторбензенодитиола. Авторы [140] синтезировали циклические ароматические дисульфидные олигомеры на основе 4,4'-тиобис-(бензолтиола) в диметилацетамиде. В качестве катализатора в синтезе использовали хлорид меди, а в качестве аминного лиганда – N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин.

1.4 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что совершенствование методов синтеза полифениленсульфида и сополимеров на его основе является актуальным научным направлением. За последние 15 лет в мировой литературе накоплен достаточно большой массив данных, касающихся как технологических, так и фундаментальных проблем синтеза ПФС. Из анализа отечественной и зарубежной литературы выявлено, что на сегодняшний день нуклеофильная поликонденсация *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии карбонатов щелочных металлов является основным и единственным промышленно доступным способом получения линейного кристаллического ПФС.

Общими химическими и технологическими принципами, используемыми при получении полифениленсульфидов и его сополимеров, являются выбор оптимального соотношения мономеров, температуры, давления в реакционной смеси и способов повышения молекулярной массы за счет процессов сополимеризации и термической обработки синтезированных реакционных олигомеров ПФС. Показано, что для повышения эффективности протекания поликонденсационных процессов при синтезе ПФС важную роль играют катализаторы. В качестве катализаторов при синтезе полифениленсульфида и его сополимеров в основном применяют карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. И хотя с их помощью получены достаточно убедительные результаты, использование карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов при синтезе ПФС имеет ряд существенных недостатков, таких как высокая стоимость, неустойчивость к влаге и воздуху, сложность регенерации.

Из анализа литературы выявлено, что в мировой практике в качестве каталитических систем в поликонденсационных процессах находят всё более широкое применение различные формы монтмориллонита. Отмечается, что у

алюмосиликатных катализаторов имеются каталитические центры, активность которых в основном зависит от структуры алюмосиликата и наличия в нем воды. Свойства природных алюмосиликатов регулируются физическими и химическими способами активации.

При этом, как показано, катализаторы на основе монтмориллонита обладают высокой реакционной способностью, сопоставимой с катализаторами на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов, но значительно дешевле и нетоксичны. Однако промышленное внедрение каталитических систем на основе монтмориллонита сдерживается из-за ограниченности научных и практических сведений о влиянии таких катализаторов как на процесс поликонденсации, так и на свойства образующегося полимера. Что касается полифениленсульфида, в литературе отсутствуют сведения о применении катализаторов на основе монтмориллонита в процессах его получения.

В этом аспекте следует отметить важность исследований основных закономерностей процесса поликонденсации ПФС в присутствии новых каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита, которые открывают большие возможности для решения одной из важнейших проблем современной химии полимеров – направленного синтеза полифениленсульфида.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и растворители

1,4-дихлорбензол (*n*-ДХБ) 99% степени чистоты, предварительно перекристаллизовывали из этилового спирта с последующей сушкой в вакууме при 30 °С, $T_{пл} = 53,5$ °С.

Девятиводный сульфид натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$ марки «ЧДА» предварительно перекристаллизовывали из дистиллированной воды в присутствии гидроксида бария и оксида цинка с последующей сушкой в вакууме при 30 °С, $T_{пл} = 50$ °С.

Оксалат лития марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки.

$T_{разл} = 400$ °С.

Ацетат лития марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки.

$T_{разл} = 286$ °С.

Карбонат лития (Li_2CO_3) марки «ЧДА» предварительно измельчали и сушили в вакууме при 100 °С.

Соляная кислота марки «ОСЧ» использовали без дополнительной очистки.

N-метилпирролидон (N-МП) марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки $T_{кип} = 202$ °С, $n_D^{20} = 1,4684$.

Диметилсульфоксид (ДМСО) марки «ХЧ» использовали без дополнительной очистки $T_{кип} = 189$ °С, $n_D^{20} = 1,4783$.

Хлористый метилен марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки.

$T_{кип} = 40$ °С, $n_{D20} = 1,4242$.

Ацетон марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки. $T_{кип} = 56$ °С, $n_D^{20} = 1,3588$.

1-Хлорнафталин марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки.

$T_{кип} = 269$ °С.

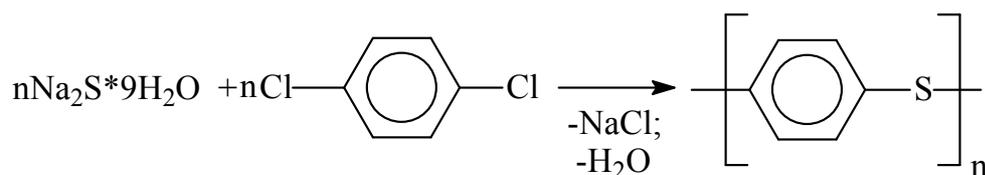
Концентрированную серную кислоту марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки. $T_{\text{кип}}=377\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

Монтмориллонит месторождения КБР (Герпегеж), с катионообменной емкостью 75 мг-экв/100 г, предварительно очищали от механических примесей на гидроциклоне.

Гидроксид лития (ОСЧ) марки «ОСЧ» 18-2 ТУ 6-09-2557-83 использовали без предварительной очистки. $T_{\text{пл}} = 462\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}}=925\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2 Методика синтеза полифениленсульфида



Высокотемпературную поликонденсацию проводили в автоклаве емкостью 2 литра, куда предварительно заливали 460 мл N-метилпирролидона и нагревали до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. В нагретый растворитель добавляли 220 г девятиводного сульфида натрия и 2,6 г ацетата лития (0,025 моль), а полученную смесь подогревали до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ при перемешивании в токе азота в течение 2 часов. При этой температуре отгоняли воду из реакционной массы. После отгона воды реакционную смесь охлаждали до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавляли 136,11 г *n*-дихлорбензола и далее реакцию поликонденсации проводили при $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 часов под давлением 9-10 атм. Полученный по данной методике олигофениленсульфид высаждали в дистиллированную воду, подкисленную соляной кислотой, а затем отфильтровывали и промывали полученный порошок. Порошок промывали трижды ацетоном, дважды хлористым метиленом, один раз изопропиловым

спиртом, а затем несколько раз горячей дистиллированной водой. После очистки полимер сушили в вакуумном шкафу в течении 6 часов при температуре 130 °С.

2.3 Методика активации глины

Активацию монтмориллонита проводили после предварительной очистки нативной глины по следующей методике: 100 г нативной глины распускали в 1 литре дистиллированной воды, заливали полученную суспензию в систему батареи гидроциклонов и очищали 1 час от примесей. Очищенную суспензию отстаивали сутки и отделяли мелкую фракцию на центрифуге. Полученный мелкодисперсный порошок монтмориллонита высушивали сначала на воздухе, а затем в вакууме при 70 °С в течение 4-5 часов.

В двухлитровую колбу, снабженную мешалкой и холодильником помещали 100 г мелкодисперсного порошка очищенного монтмориллонита и распускали его в 1 литре дистиллированной воды, затем суспензию нагревали до температуры 60-70 °С и прикапывали при перемешивании в течение 2 часов 10 % раствор серной кислоты. Затем полученный реакционный раствор охлаждали при комнатной температуре. После охлаждения раствор разбавляли 500 мл воды и многократно декантировали дистиллированной водой, центрифугировали для отделения активированного монтмориллонита, полученный продукт сушили 12 часов в вакуумном шкафу при 65 °С.

2.4 Методика модификации монтмориллонита гидроксидом лития

Для получения, модифицированного катионами лития монтмориллонита, использовали заранее активированную Н-форму монтмориллонита, выделенную из глины Герпегежского месторождения (далее, ММТ).

Предварительно приготовленную Н-форму монтмориллонита модифицировали гидроксидом лития. В колбу емкостью 2 литра загружали 100 г ММТ и прилили 1 литр дистиллированной воды. В готовый 10 % раствор суспензии приливали рассчитанное количество заранее приготовленного раствора LiOH. Перемешивали приготовленную смесь 30 минут при температуре 85 °С. Затем прикапывали медленно раствор гидроксида лития. После того как добавили весь раствор гидроксида лития, смесь еще перемешивали в течение одного часа. После модификации гидроксидом лития полученный раствор промывали многократно дистиллированной водой и отфильтровывали, сушили в вакуумном шкафу при 70 °С в течение 48 часов.

2.5 Методика термической обработки полифениленсульфида

Термическую обработку проводили в приборе ИИРТ 5-М при режимах 290, 310, 330, 350, 370, 390 °С, куда загружали порошок полифениленсульфида и на воздухе отверждали в течении 5 часов при различных температурных режимах. Для отверждения большего количества порошка (до 100 г) использовали автоклав. Так же, как и в приборе ИИРТ-5М, полифениленсульфид отверждали на воздухе при режимах 330, 350, 370 °С в течение 5 часов. После отверждения полученный расплав охладили и измельчили до размеров 0,5-1,5 мм.

2.6 Методы исследования

2.6.1 Исследование реологических свойств

Исследование структуры ПФС, полученных в результате синтеза и термообработки проводили с использованием *ИК спектроскопии* в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹ на приборе «Spectrum Two» (Perkin Elmer).

Приведенную вязкость полученных образцов определяли в растворе 1-хлорнафталина при нагревании до 216 °С с использованием вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0,34 мм. Растворы готовили следующим образом: на 0,1 г полимера 20 мл растворителя. Расчет $\eta_{\text{прив}}$ [дл/г] производили по следующей формуле:

$$\eta_{\text{прив}} = (\tau_1 / \tau_0 - 1) / c, \text{ где}$$

τ_0 – время истечения растворителя, сек, среднее значение трех измерений;

τ_1 – время истечения раствора полимера, сек, среднее значение трех измерений;

c – концентрация раствора.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ГОСТ 11645-83 на приборе для измерения индекса расплава ИИРТ-М при температуре 320 °С и нагрузке 5 кг.

2.6.2 Исследование термических свойств

Термогравиметрический анализ полученных полимеров проводили по ГОСТу 29127-91 с помощью прибора TGA 4000 фирмы «Perkin Elmer». Подъем температуры осуществлялся со скоростью 10 °С/мин. Испытания проводились на воздухе и в атмосфере азота в температурном диапазоне от 30 до 750 °С.

Анализ полученных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили по ГОСТу Р 55135-2012 с помощью прибора DSC 4000 фирмы Perkin Elmer. Испытания проводились в температурном диапазоне от 25 до

310 °С в воздушной среде, со скоростью нагревания 10 °С/мин. Результатом анализа принимали значения температуры плавления, полученные на втором круге нагрева.

Методом газовой хроматографии исследовали процессы сшивания и термической деструкции полифениленсульфидов на хроматографе фирмы «ЦВЕТ-800» со специальной приставкой для изучения термической деструкции термостойких полимеров (рисунок 5) [141].

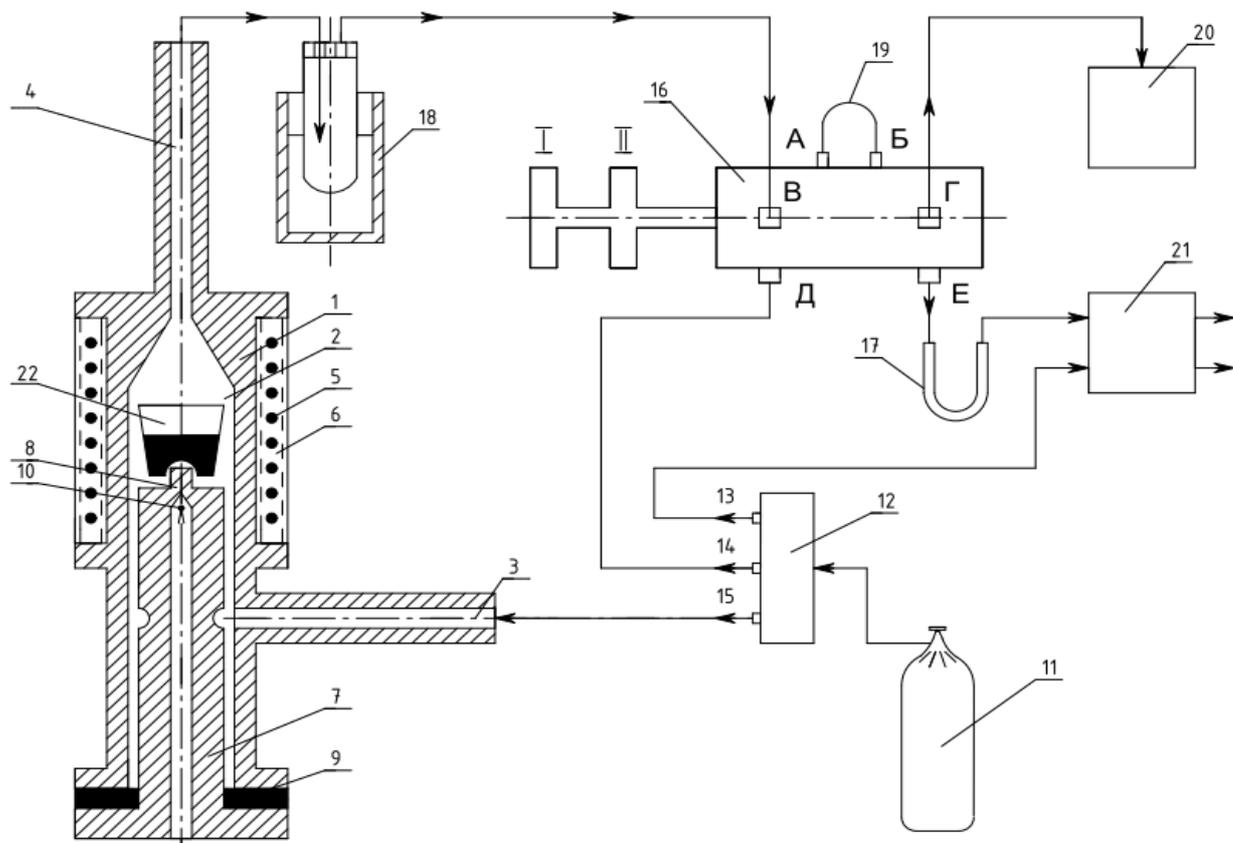


Рисунок 5 – Схема специальной приставки для газового хроматографа:

1 – пиролитическая 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 термопара; 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.

Анализ содержания газообразных продуктов (H_2 , H_2O , CO_2 и SO_2) термической и термоокислительной деструкции проводили при следующих режимах хроматографирования:

объемный расход газа-носителя (воздух) – 25 мл/мин;

температура детектора – 140 °С;

температура испарителя – 120 °С;

температура термостата колонок – 100 °С;

ток детектора – 80 мА.

Образцы исследовали при закрытом гидрозатворе с нагревом 50 °С/мин.

2.6.3 Исследование механических свойств

Литьевые образцы полифениленсульфида для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 (Китай). Условия литья: температура материального цилиндра 335-350 °С, формы 80 °С. Форма и размеры образцов для испытаний соответствовали ГОСТ 19109-84.

Ударную вязкость по Изоду полученных образцов ПФС определяли на приборе Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника составляла 11 Дж.

Модуль упругости при изгибе измеряли по ГОСТ 4648-71 на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань).

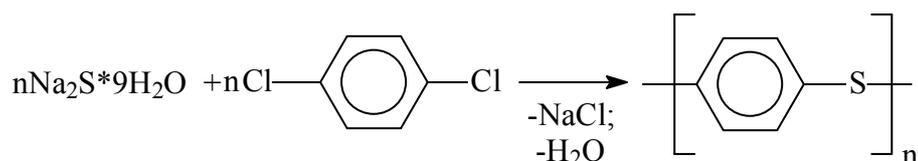
Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 с использованием универсальной испытательной машины фирмы Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань).

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Исследование синтеза полифениленсульфида при варьировании условий поликонденсации и катализаторов

Как известно, синтез полимеров в промышленном масштабе предполагает достижение максимально возможных конверсий мономеров в полимер, т.е. проведение реакции с достижением высоких степеней превращения с получением высококачественных полимеров. В случае синтеза полифениленсульфида на скорость основной реакции и конечные свойства получаемого полимера существенное влияние оказывают условия синтеза и катализатор, именно поэтому перспективным в этом направлении является подбор оптимальных условий синтеза и выбор эффективных катализаторов, позволяющих получить полимер с улучшенным комплексом свойств.

Синтез полифениленсульфида проводили высокотемпературной поликонденсацией сульфида натрия и *n*-дихлорбензола (*n*-ДХБ) по механизму нуклеофильного замещения при эквимольном соотношении в среде *N*-метилпирролидона при варьировании различных экспериментальных режимов в токе азота по следующей схеме:



Кристаллизационную воду из кристаллогидрата сульфида натрия удаляли путем предварительной отгонки из реакционной массы. В качестве катализатора использовались соли лития: карбонат, ацетат и оксалат и их смеси.

ПФС получали в несколько стадий:

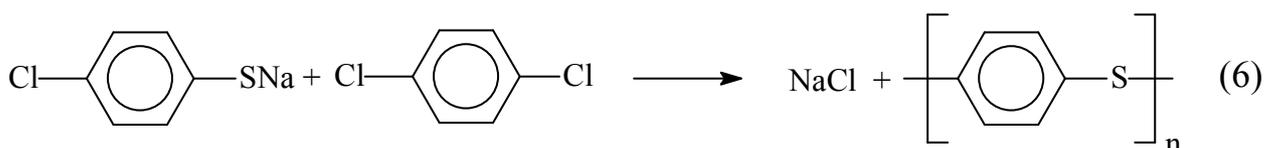
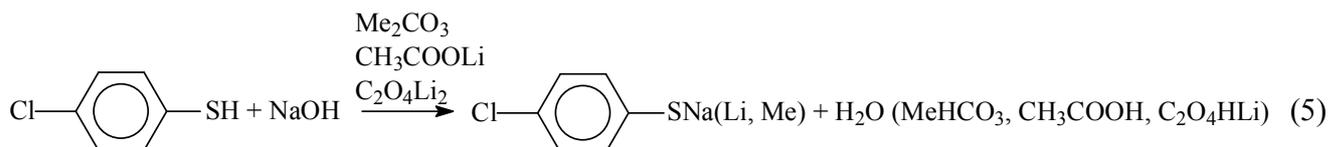
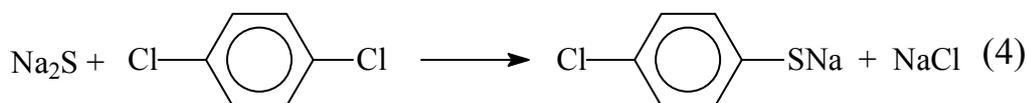
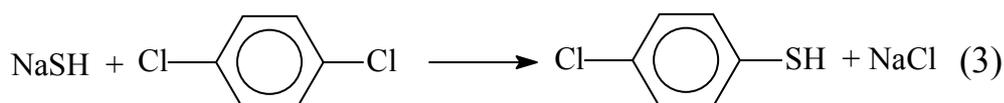
1. загрузка 9-ти водного сульфида натрия, катализатора и *N*-МП в автоклав с мешалкой;
2. обезвоживание реакционной смеси при 180 °С в течение 2 часов;
3. охлаждение до 80 °С и ввод *n*-дихлорбензола;
4. выдержка в течение 7-8 часов при температуре 260 °С;

5. охлаждение, фильтрация, отмывка полимера и сушка.

Процесс обезвоживания реакционной смеси является одним из важных этапов, так как остаточная вода влияет на температурный режим реакции. При этом даже наличие небольшого её количества препятствует созданию благоприятного условия в герметичной системе для повышения температуры кипения растворителя. И наоборот, отсутствие воды способствует быстрому установлению избыточного давления паров растворителя над раствором, в результате чего повышается температура реакционной среды и увеличивается скорость поликонденсации. Помимо этого, обезвоживание среды позволяет исключить побочные процессы деструкции, следовательно, получить ПФС с большим выходом.

По мнению авторов [144-145], процесс синтеза ПФС с отгоном воды на первой стадии сопровождается двумя одновременно протекающими механизмами по следующей схеме:

Авторы предполагают, что процесс поликонденсации ПФС протекает по следующему механизму [145]:



Как видно из приведенного механизма, на первых этапах (уравнения (1), (2)) происходит частичный гидролиз сульфида натрия с образованием гидросульфида, который легче вступает во взаимодействие с *n*-дихлорбензолом с образованием 4-хлор-4'-тиофенила (уравнение (3)). Параллельно растворенный Na₂S также реагирует с *n*-ДХБ, приводя к накоплению 4-хлор-4'-тиофенил натрия (уравнение (4)), который ввиду его высокой реакционной способности активно реагирует с еще одним молекул *n*-ДХБ, приводя к росту цепи – образованию димеров, тримеров и полимеров (уравнение (5, 6)).

В работе [146] показано, что при нагревании реакционной смеси до 80-150 °С наблюдаются цветовые переходы от интенсивной зеленовато-голубой (свидетельствует об образовании раствора H₂S) окраски до черной, а затем до резкого перехода в красную (исчерпание Na₂S и образование монотиолята) при повышении температуры до 140 °С. Красная окраска быстро (в течение 1 минуты) переходит в жёлтую и необратима в процессе последующего нагрева. При температуре выше 140 °С окраска реакционной смеси остается жёлтой некоторое время, что скорее всего обусловлено началом поликонденсации.

Аналогичная картина цветовых переходов наблюдалась и в нашем случае.

Также следует отметить, что в процессе отгона воды можно наблюдать азеотропы зеленовато-голубого оттенка — вероятно, идёт частичное выведение H₂S из реакционной смеси.

Проведенные в работе исследования направлены на выявление влияния растворителя, температурного режима, типа и количества катализатора, а также продолжительности реакции поликонденсации на эффективность синтеза ПФС.

3.2 Влияние катализаторов и температурно-временного режима на процесс поликонденсации

Получение ПФС является длительным технологическим процессом, в связи, с чем одним из наиболее перспективных подходов для ускорения реакции поликонденсации представляется поиск эффективных катализаторов.

Чаще всего в синтезе ПФС в качестве катализаторов применяются соли щелочных металлов, которые ускоряют процесс поликонденсации и стимулируют

линейный рост олигомера [147]. Однако следует отметить, что получить высокомолекулярный полимер с приведенной вязкостью выше 0,3 дл/г даже с участием эффективного катализатора практически невозможно, ввиду своей кристаллической структуры ПФС выпадает из раствора. Именно поэтому в ходе работ представляло интерес исследовать различные традиционно используемые катализаторы и их смеси с целью выявления влияния типа катализатора на ускорение процесса поликонденсации и получение ПФС с большей молекулярной массой и большим выходом продукта.

В неравновесных поликонденсационных процессах обычно повышение температуры положительно влияет на скорость процесса, и как следствие, на молекулярную массу образующегося полимера. Это обусловлено ускорением основной реакции образования макромолекулы и сдвигом поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера. В связи с этим, проведена серия синтезов ПФС при варьировании температурных режимов.

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 1

Таблица 1 – Зависимость продолжительности синтеза ПФС от температурного режима и сопутствующего избыточного давления

Режимы	Температура °С	Продолжительность синтеза, ч.*	Обороты мешалки, об/мин.	Давление, атм.
1	195-205	20	250	н.у.
2	205-215	12	250	6-7
3	215-235	10	250	7
4	235-250	9	250	8-9
5	255-260	8	250	9-10

*Примечание. Выход продукта 65-70 %

При исследовании влияния температуры на продолжительность синтеза ПФС установлено, что оптимальной температурой синтеза является 260 °С (таблица 1). Выявлено, что при более низких температурах сульфид натрия

малорастворим в N-МП, и реакция идет длительное время с меньшим выходом продукта. Проведение реакции при температуре выше температуры кипения растворителя (206 °С) и герметизация системы обеспечивает повышение эффективности синтеза полифениленсульфида. Избыточное давление, (9-10 атм.), устанавливаемое внутри реакционной емкости, при этих условиях подавляет процесс кипения растворителя и способствует увеличению реакционной активности исходных реагентов.

В качестве катализаторов были протестированы следующие соли лития: карбонат лития – Li_2CO_3 , ацетат лития – CH_3COOLi , оксалат лития – $\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$.

Таблица 2 – Зависимость вязкости и выхода ПФС от типа катализатора

Катализатор	Кол-во, моль	Температура/Давления, °С/атм.	τ , час	$\eta_{\text{прив}}$, дл/Г	Выход, %
–	0,025	260/10	8	0,14	65,8
CH_3COOLi				0,18	71,7
$\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$				0,27	87,9
Li_2CO_3				0,17	69,0
$\text{CH}_3\text{COOLi-C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$				0,21	80,4

Как видно из таблицы 2, из всех используемых в синтезе катализаторов, взятых в одинаковых количествах и протестированных в одинаковых условиях, наиболее эффективно проявили себя оксалат и ацетат лития. Использование их смеси не дало, ожидаемого синергического эффекта.

Представляло интерес выявить оптимальное количество катализатора для синтеза ПФС. С этой целью проведен ряд синтезов при варьировании содержания наиболее эффективного, как показали предыдущие исследования, катализатора – оксалата лития. Зависимость приведенной вязкости ПФС от количества оксалата лития приведена на рисунке 6.

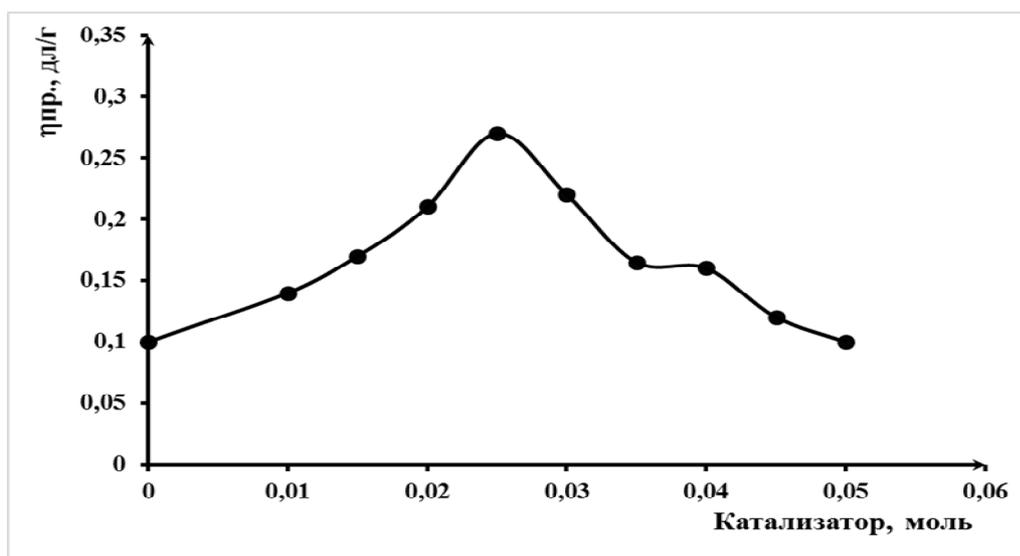
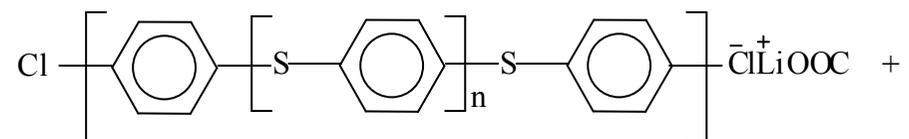
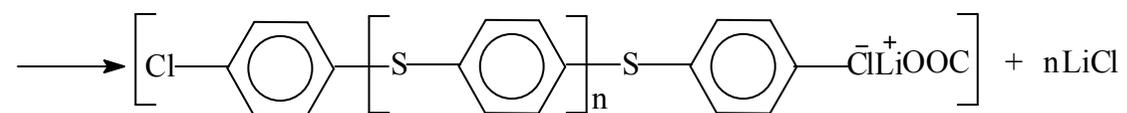
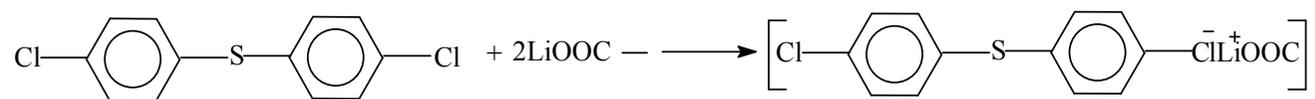


Рисунок 6 – Зависимость приведенной вязкости ПФС от количества оксалата лития

Как видно из рисунка 6, оптимум приведенной вязкости наблюдается при использовании оксалата лития в количестве 0,025 моль. При этом количестве наблюдались не только лучшие реологические свойства полученных образцов, но и большой выход конечного продукта за меньшее время проведения реакции поликонденсации.

В результате проведенных синтезов по получению ПФС в присутствии различных катализаторов был обнаружен положительный эффект от добавок карбоната, ацетата и оксалата лития в сторону увеличения приведенной вязкости конечного продукта. Очевидно, это связано с тем, что в ходе реакции окисления щелочной металл в солях претерпевает циклические превращения между состояниями оксидов и карбонатов. В присутствии солей щелочного металла промежуточный продукт реакции рассматривается как комплекс, способный облегчить нуклеофильную атаку и ускорить процесс синтеза в целом [148, 149]. Так, например, введение ацетата и оксалата лития привело к получению ПФС с улучшенными молекулярно-массовыми характеристиками. Как известно, эти катализаторы под действием высоких температур распадаются с образованием двух ионов $LiOOC$. При участии указанных выше катализаторов с учетом их разложения под действием температуры поликонденсации синтез ПФС будет протекать, предположительно, по следующему механизму:



Как видно из приведенного механизма, катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами. При этом образуются более реакционноспособные промежуточные частицы (ионы) по сравнению с исходными веществами. Это взаимодействие не очень сильное и не слишком слабое, чтобы в первом случае катализатор не прореагировал с исходным веществом, а во втором случае, чтобы обязательно произошла активация исходного вещества. Активирующее действие солей щелочного металла осуществляется путем образования промежуточного реакционноспособного комплекса со структурными единицами коротких олигомерных цепей, на концах которых имеются атомы хлора, что облегчает нуклеофильную атаку и в конечном итоге ускоряет процесс поликонденсации.

Установленные оптимальные условия синтеза ПФС (температура реакционной среды, давление внутри реактора, тип катализатора и т.д.) способствуют сокращению длительности процесса поликонденсации до 8 часов, что подтверждено анализом отобранных проб методом ДСК в ходе синтеза. Именно за этот промежуток времени достигаются максимальный выход продукта и лучшие реологические свойства. Для сравнения можно отметить, что для получения полифениленсульфида с хорошим комплексом свойств, с выходом продукта 65-70 % без присутствия катализатора при нормальных условиях процесс поликонденсации необходимо проводить 20 и более часов.

Структуру полученного полифениленсульфида подтверждали с помощью данных ИК-спектроскопии. Так пики (рисунок 7) в области 1572, 1471 и 1386 см^{-1} относятся к валентным колебаниям скелета бензольного кольца, т.е. колебаниям связей (-C=C-) в ароматическом кольце. Пик 1092 см^{-1} относится к поглощению валентных колебаний связи C-S. Пик поглощения в области 817 см^{-1} является характерным пиком *n*-дизамещенного бензольного кольца [150]. Изучение ИК спектров синтезированного ПФС позволило полностью подтвердить его структуру.

Методика получения полифениленсульфида приведена в экспериментальной части.

Синтезированные ПФС представляют собой вещества светло-серого цвета, нерастворимые в органических растворителях при комнатной температуре и растворимые только в 1-хлорнафталине при 210-216 °С.

В таблице 3 приведены физико-химические свойства образца ПФС, синтезированного в оптимальных условиях с использованием в качестве катализатора оксалата лития.

Таблица 3 – Физико-механические свойства ПФС

Наименование показателя□	ПФС□
Модуль упругости при изгибе, ГПа□	3,3□
Модуль упругости при растяжении, ГПа□	2,9□
Прочность при изгибе, МПа□	83,9□
Прочность при разрыве, МПа□	46,1□
Относительное удлинение, %□	1,9□
ПТР, г/10·мин□	130□

Как видно из таблицы 3, синтезированный образец ПФС обладает достаточно высокими упруго-прочностными свойствами.

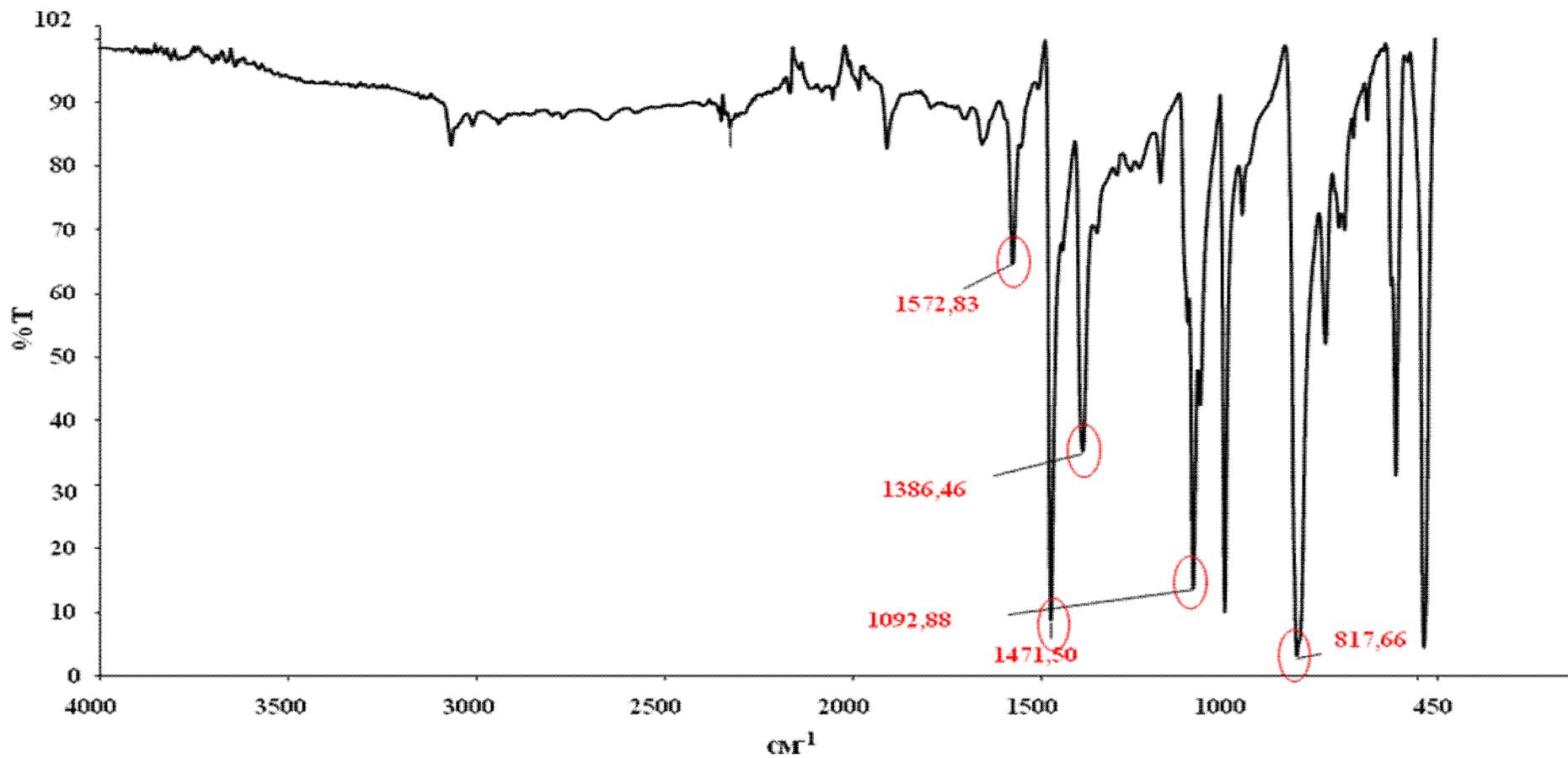


Рисунок 7 – ИК-спектр полифениленсульфида

3.3. Исследование синтеза полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе монтмориллонита

В связи с существующими проблемами, связанными с высокой стоимостью, малоактивностью и сложностью регенерации традиционно применяемых при синтезе полифениленсульфида катализаторов, представляло интерес оценить каталитические возможности природного, легкодоступного и дешевого монтмориллонита и его модифицированных форм при получении ПФС высокотемпературной поликонденсацией в растворе.

Известно [151], что монтмориллонит используется в качестве эффективного катализатора в ряде химических технологий. Монтмориллонит не только выполняет свои каталитические функции, но и обеспечивает механическую прочность катализатора. При этом использование различных методов модифицирования монтмориллонита позволяет оптимизировать его каталитические свойства. Известно, [152] что активность катализатора при синтезе гетероцепных полимеров находится в прямой зависимости от полярности иона металла, а в реакциях синтеза полифениленсульфидов наибольшую активность проявляют катализаторы на основе солей лития. Предположительно, включение в структуру ММТ катиона лития может дать положительный эффект, для выяснения этого была проведена кислотная активация с последующей модификацией ММТ гидроксидом лития.

3.3.1 Кислотная активация и модификация монтмориллонита

Предварительно до активации и модификации природная исходная форма глины обогащается, то есть выделяется мелкодисперсная фракция размером менее 1 мкм. Для этого глина пропускается через батарею гидроциклонов, где глиняная суспензия проходит многократно через ижекторную трубку, в которой разбиваются частицы слоистосиликатной глины, и после обогащения выделяется наиболее мелкая фракция монтмориллонита [153, 154].

На диаграммах представлены диапазоны размеров частиц в глиняной суспензии, полученные с использованием лазерного дифракционного анализатора «Fritsch Analyzette-22 Nanotech».

Как видно, в суспензии исходной глины не наблюдаются наноразмерные частицы глины, основная доля состоит из размерностей от 1 до 10 мкм, а после обогащения с помощью гидроциклона доля тонкодисперсной фракции (рисунок 8,9), составляет 30-35 % от общей массы глины в суспензии.

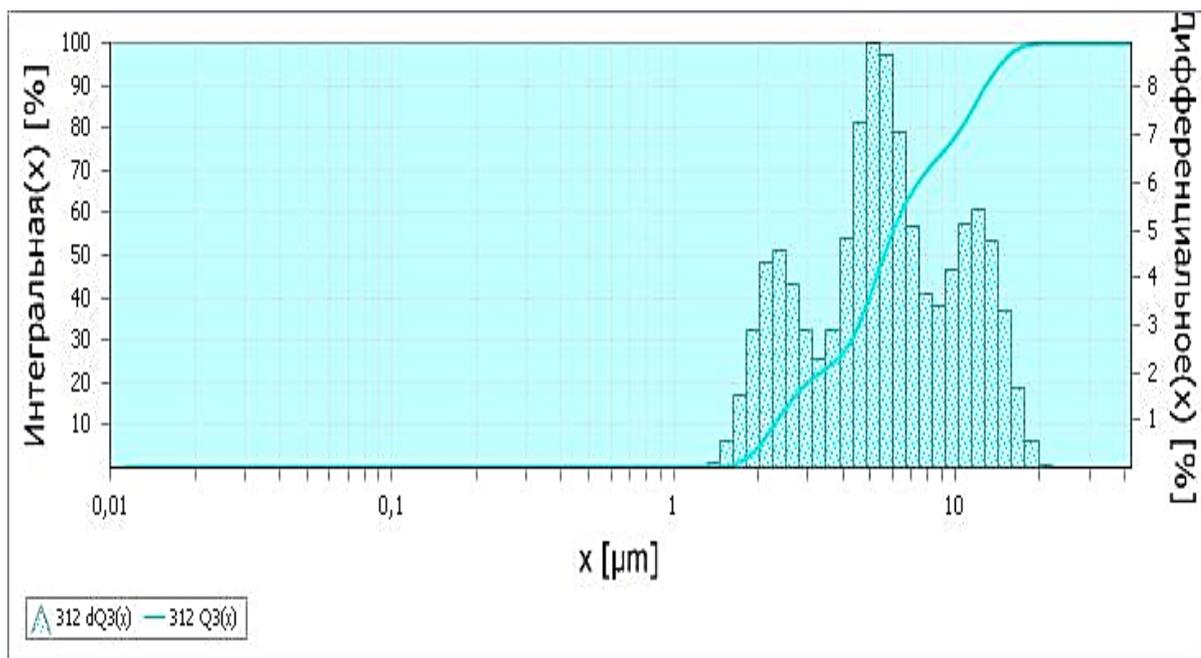


Рисунок 8 – Диапазон размеров частиц исходной глины

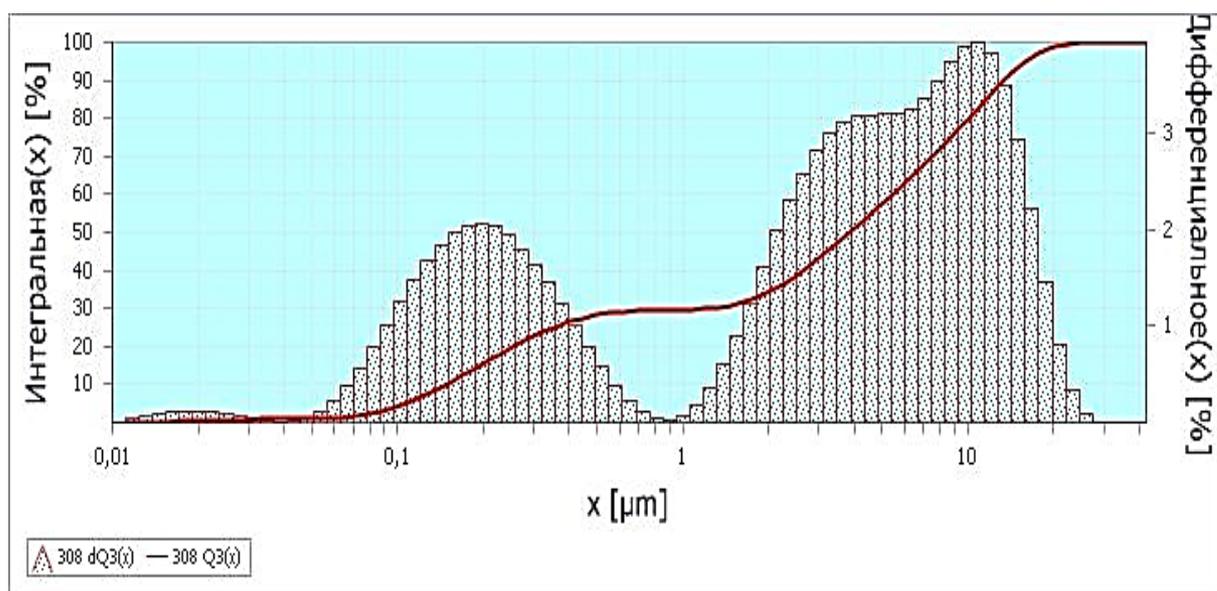


Рисунок 9 – Диапазон размеров частиц обогащенной глины

Лучшим способом повышения каталитических свойств ММТ является катионный обмен (активация), проводимый в растворах минеральных кислот с образованием Н-формы алюмосиликата с возможностью последующей модификации. Процесс активации глины включает следующие основные операции (рисунок 10,11):

- обогащение и отбор мелкой фракции;
- активация серной кислотой;
- центрифугирование полученной суспензии;
- промывка активированной глины;
- фильтрация;
- сушка.



Рисунок 10 – Схема активации и модификации ММТ

Кислотная активация монтмориллонита является необходимым начальным этапом химического модифицирования слоистого силиката. В результате этой активации в структуре монтмориллонита происходят некоторые изменения, связанные с замещением положительно заряженных обменных катионов на ионы водорода, что приводит к получению водородной формы монтмориллонита. Следует отметить, что в зависимости от концентрации активатора можно достигнуть максимального вымывания обменных катионов. Таким образом, в результате активации ММТ

серной кислотой можно добиться более полного замещения катионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на ионы H^+ , в результате чего увеличиваются удельная площадь поверхности, а также радиус и объем пор ММТ [155]. Это необходимо для дальнейшего модифицирования и обогащения катионами наиболее предпочтительного щелочного металла. Активацию ММТ проводили 10 % серной кислотой, а модификацию – гидроксидом лития.

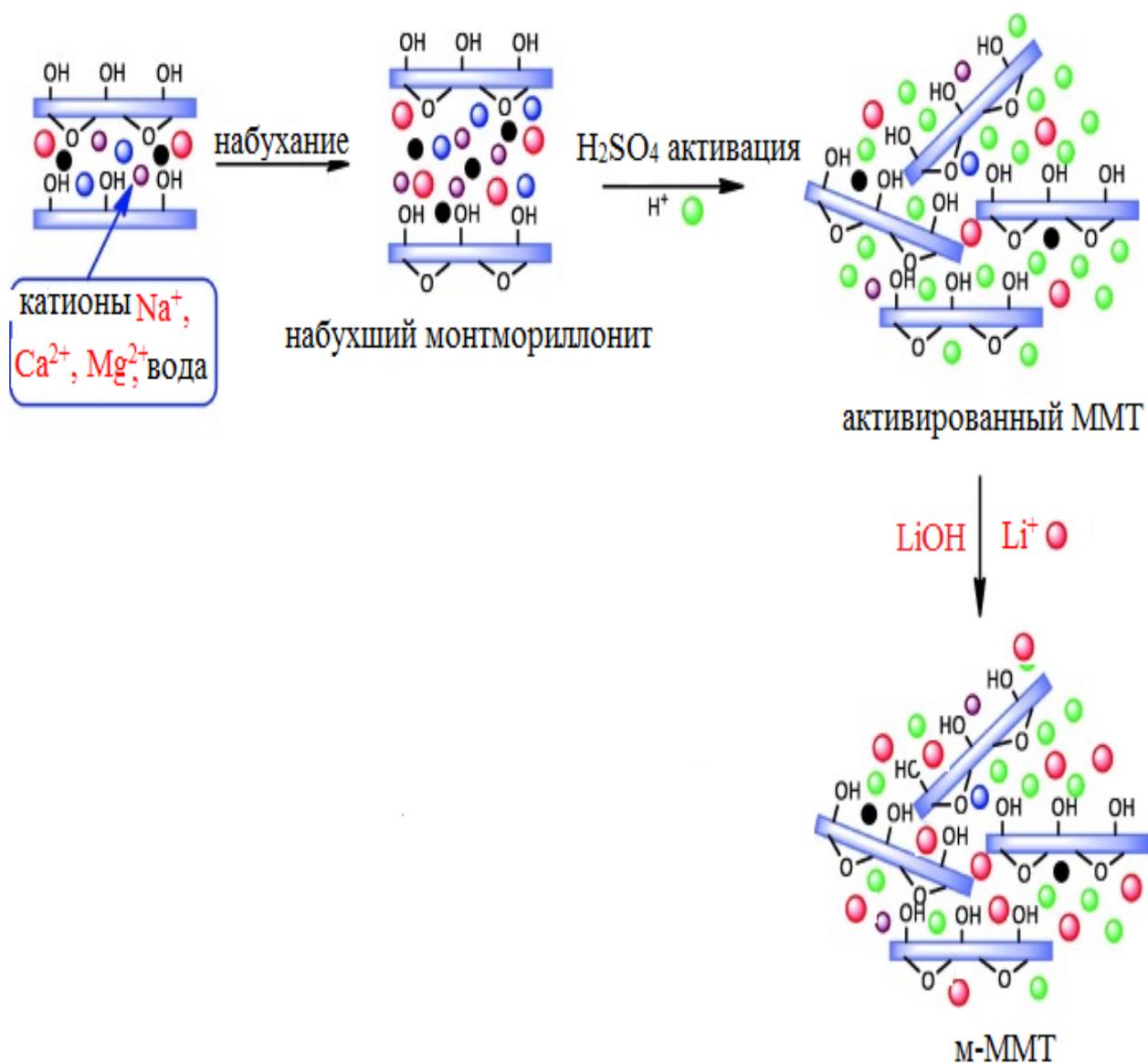


Рисунок 11 – Механизм активации и модификации ММТ

В таблице 4 представлен химический состав исходной, активированной и модифицированной форм ММТ.

Таблица 4 – Химический состав исходной, активированной и модифицированной глины

Наименование	Содержание оксидов, (масс.%)								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
Исходная глина	58,00	1,10	12,5	5,04	3,00	3,30	1,20	3,00	-
Активированная глина (H ₂ SO ₄)	63,21	0,21	10,5	2,04	0,65	0,30	0,21	2,24	-
Модифицированная глина (LiOH)	60,55	0,22	11,2	2,45	0,76	0,45	0,35	2,56	2,71

Анализ данных таблицы 4 показал, что кислотная активация ММТ раствором серной кислоты приводит к вымыванию таких катионов, как Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. Ионы калия количественно при этом практически не изменяются [156, 157]. В целом активации ММТ приводит к образованию дополнительных пор в структуре монтмориллонита, повышая общую пористость и удельную площадь поверхности, тем самым увеличиваются вакантные позиции для оксида лития при модифицировании ММТ. При модифицировании на поверхности и в межплоскостном расстоянии происходит обогащение катионами Li⁺, обменная способность которых выше, чем у катионов Na⁺, K⁺ и Mg²⁺. Модифицированная таким образом глина обладает лучшими каталитическими свойствами.

ИК спектры исходного и модифицированного монтмориллонита представлены на рисунке 12.

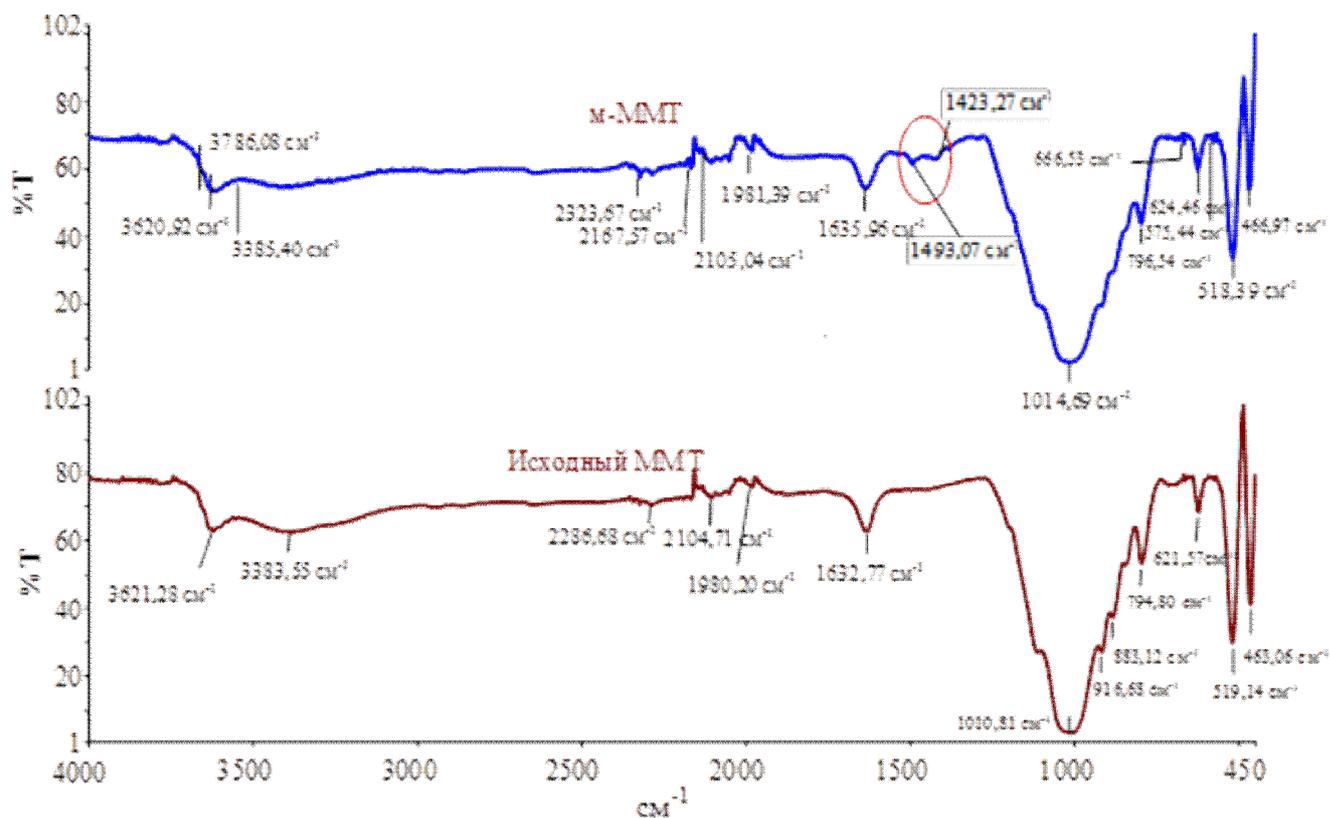


Рисунок 12 – ИК-спектры исходного и модифицированного ММТ

3.3.2 Исследование кинетики поликонденсации ПФС и механизм каталитического действия модифицированного монтмориллонита

С целью выявления кинетики поликонденсации ПФС в присутствии различных катализаторов и каталитических систем на основе м-ММТ были проведены синтезы и методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы анализы проб из реакционного раствора, что отбирались через каждые 2 часа начала реакции поликонденсации.

В таблице 5 приведены температуры плавления всех отобранных проб при синтезе ПФС с отсутствием и в присутствии исследованных катализаторов.

Таблица 5 – Кинетика поликонденсации ПФС в присутствии различных катализаторов и каталитических систем

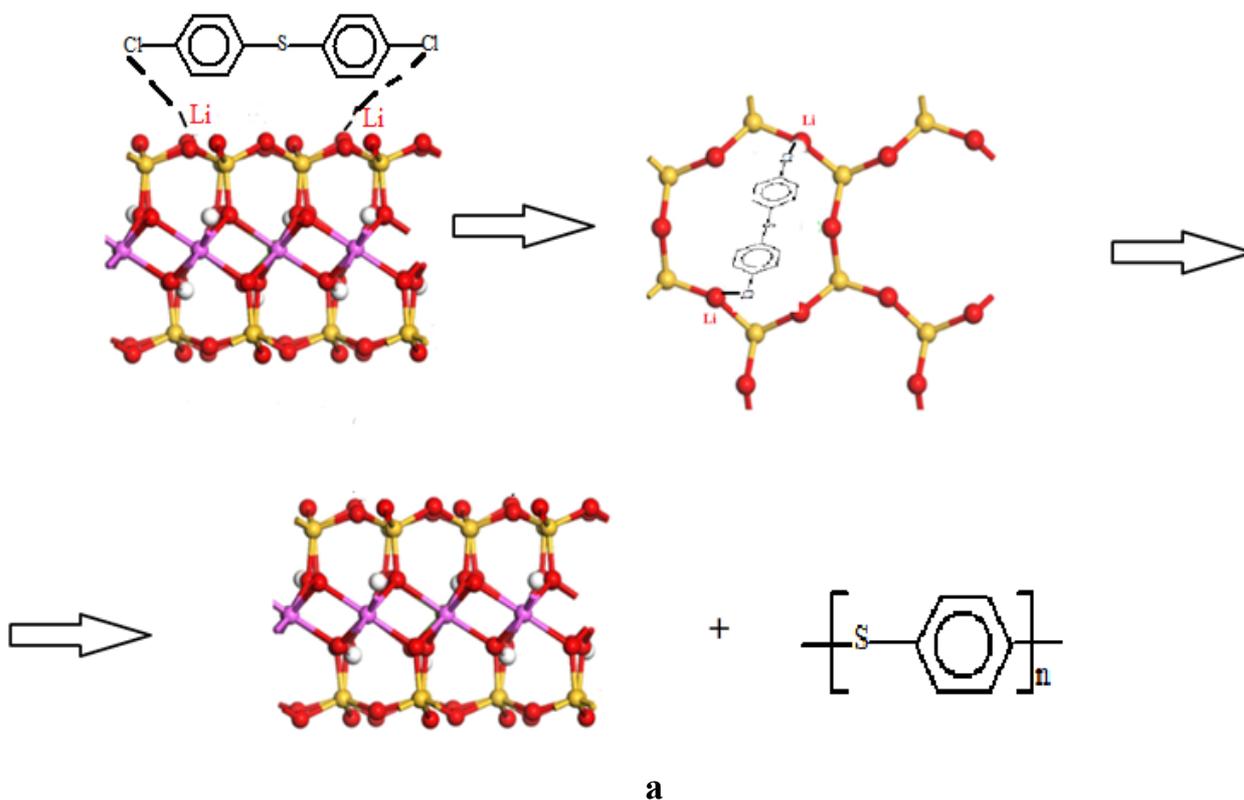
№	Полимер	Катализатор	Время, ч	Температура плавления, °С				Выход, %
				3	5	7	8	
1	ПФС	–		250	255	265	271	65,8
2	ПФС	CH ₃ COOLi		257	262	278	288	71,7
3	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂		261	267	283	291	87,9
4	ПФС	Li ₂ CO ₃		254	260	271	282	69,0
6	ПФС	MMT		253	267	275	280	78,7
7	ПФС	м-ММТ		265	267	279	288	81,5
8	ПФС	м-ММТ – Li ₂ CO ₃		264	279	285	290	81,4
9	ПФС	м-ММТ – CH ₃ COOLi		266	279	288	292	83,4
10	ПФС	м-ММТ – C ₂ O ₄ Li ₂		269	274	291	296	88,2

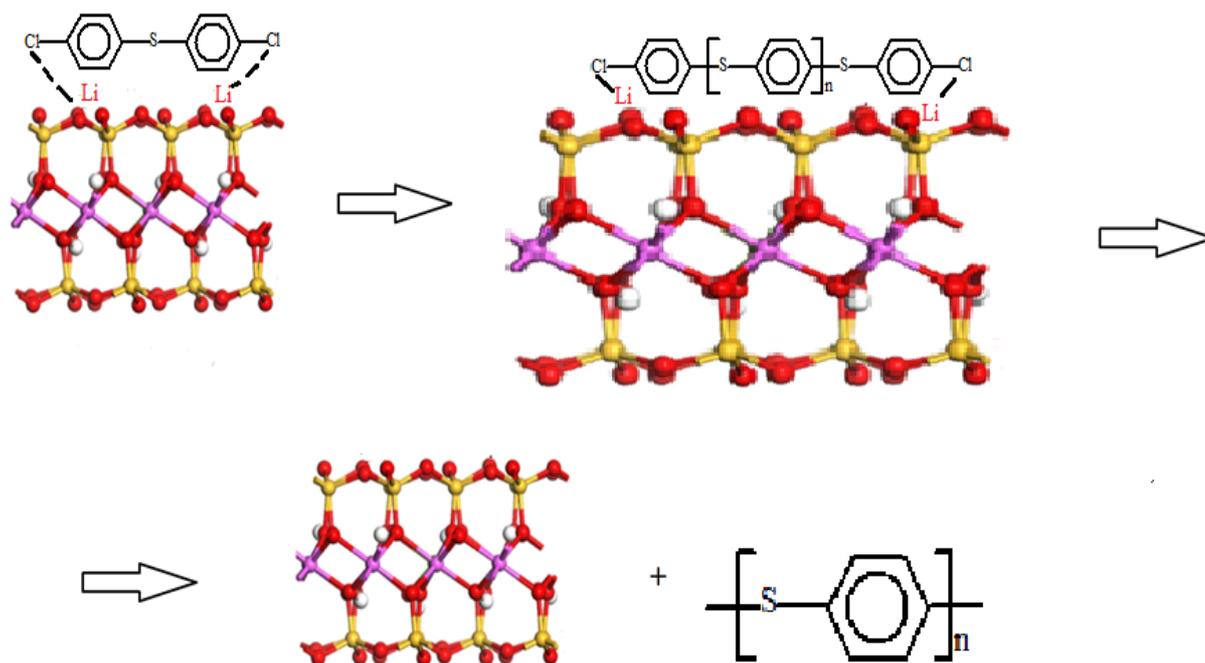
Как видно из таблицы 5, температура плавления всех отобранных проб в ходе синтезов ПФС закономерно увеличивается с течением времени поликонденсации, но заметно скорость реакции возрастает при использовании катализирующих систем на основе м-ММТ и различных солей лития. Наиболее эффективной в поликонденсации полифениленсульфида является каталитическая система на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития.

При этом нельзя не отметить, что каталитическая активность монтмориллонита и его модифицированной формы сопоставима с дорогостоящими литиевыми катализаторами. Наряду с этим модификация монтмориллонита катионами лития приводит к формированию более активного катализатора. Очевидно, при переводе монтмориллонита в водородную форму происходит увеличение поровых пространств за счет вымывания обменнспособных катионов кальция, натрия и магния. Это, в свою очередь, способствует облегчению адсорбции на поверхности и в межпакетном

пространстве более активных обменных катионов лития. При этом образуется обогащенная каталитическая система, которая способна ускорить реакцию поликонденсации.

В случае синтеза полифениленсульфида на поверхности и в галереях модифицированного монтмориллонита происходит взаимодействие активных катионов лития со структурными единицами коротких олигомерных цепей, на концах которых имеются атомы хлора, образующие при этом промежуточный реакционноспособный комплекс. Далее происходит постепенный рост макромолекулярной цепи олигофениленсульфида на развитой и обогащенной катионами лития поверхности модифицированного слоистого силиката (рисунок 13).





б

Рисунок 13 – Механизм каталитического действия м-ММТ а) в межплоскостном пространстве, б) на поверхности м-ММТ

По завершении реакции поликонденсации катализатор высвобождается из реакционной среды без изменения его массы и структуры.

По сравнению с традиционно используемыми катализаторами использование каталитических систем на основе м-ММТ позволяет сократить время реакции до 7 часов. Важно, что такой эффект достигается с использованием недорогого природного катализатора.

3.4 Влияние катализаторов различного состава на реологические свойства полифениленсульфида

О реологических свойствах ПФС, синтезированного в отсутствие и присутствии исследованных катализаторов, судили по приведенной вязкости растворов и показателю текучести расплава. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Некоторые реологические свойства полученных ПФС

№	Полимер	Катализатор	ПТР, г/10мин	Вязкость, $\eta_{\text{прив}}$, дл/г
1	ПФС	–	вытек	0,14
2	ПФС	CH ₃ COOLi	вытек	0,18
3	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	378	0,27
4	ПФС	Li ₂ CO ₃	вытек	0,17
5	ПФС	м-ММТ	425	0,19
6	ПФС	CH ₃ COOLi – C ₂ O ₄ Li ₂	376	0,21
7	ПФС	м-ММТ – Li ₂ CO ₃	324	0,21
8	ПФС	м-ММТ – CH ₃ COOLi	334	0,23
9	ПФС	м-ММТ – C ₂ O ₄ Li ₂	256	0,31

Как видно из таблицы 6, показатель текучести расплава всех полученных ПФС имеет высокие значения, что свойственно олигофениленсульфидам. Вместе с тем можно отметить, что образцы, полученные при использовании катализирующих систем на основе м-ММТ, проявляют более высокую вязкость расплава, что, на наш взгляд, связано с продуктивностью предложенных каталитических систем.

3.5 Влияние катализаторов различного состава на термические свойства полифениленсульфида

Термостойкость полученных ПФС исследовали на воздухе при скорости подъёма температуры 10 °С в минуту. Результаты сравнительного исследования приведены в таблице 7. Как видно, все синтезированные образцы ПФС являются термостойкими и не уступают зарубежному аналогу ПФС Z 200.

Таблица 7 – Термогравиметрический анализ ПФС

№	Полимер	Катализатор	Температура потеря массы на воздухе, °С			
			2 %	5 %	10 %	50 %
1	ПФС Z 200	промышленный образец	421	451	497	578
2	ПФС	–	356	403	488	591
3	ПФС	CH ₃ COOLi	404	470	487	610
4	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	415	468	486	615
5	ПФС	Li ₂ CO ₃	386	463	486	592
6	ПФС	м-ММТ	400	446	481	614
7	ПФС	CH ₃ COOLi – C ₂ O ₄ Li ₂	457	480	493	610
8	ПФС	м-ММТ – Li ₂ CO ₃	445	475	491	594
9	ПФС	м-ММТ – CH ₃ COOLi	424	470	487	610
10	ПФС	м-ММТ – C ₂ O ₄ Li ₂	457	482	496	594

Потеря массы полученных ПФС, где в качестве катализатора использовали соли щелочных металлов, начинается с 380 °С, тогда как у ПФС, полученных с использованием каталитических систем на основе м-ММТ и солей лития, термостойкость выше и даже превосходит зарубежную марку, потеря их массы начинается свыше 420 °С. Между тем можно заметить, что термостойкость образца, полученного без использования катализатора, значительно хуже, температура начала деструкции этого образца находится ниже 400 °С, что дает возможность уверенно говорить о положительном эффекте использования катализатора.

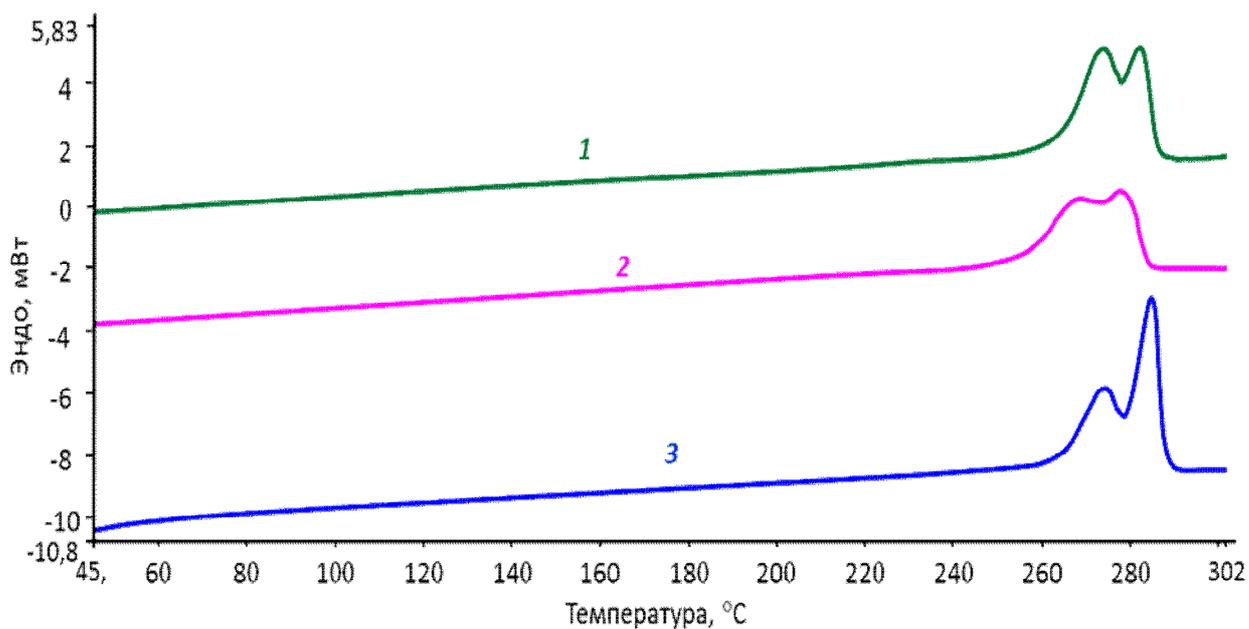
Результаты ДСК анализа (таблица 8) показали, что температура плавления синтезированных образцов ПФС также зависит от состава применяемого катализатора, который оказывает влияние на надмолекулярную структуру образующегося полимера.

Таблица 8 – ДСК ПФС в зависимости от типа катализатора ПФС

№	Полимер	Катализатор	T _{пл.} , °C	T _{крист.} , °C	Степень крист., %
1	ПФС Z 200		281	236	35,03
2	ПФС	–	284	249	53,90
3	ПФС	CH ₃ COOLi	285	249	44,65
4	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	284	249	42,50
5	ПФС	Li ₂ CO ₃	283	247	48,65
6	ПФС	м-ММТ	285	249	40,82
7	ПФС	CH ₃ COOLi – C ₂ O ₄ Li ₂	287	254	33,45
8	ПФС	м-ММТ – Li ₂ CO ₃	285	246	32,04
9	ПФС	м-ММТ – CH ₃ COOLi	278	247	39,79
10	ПФС	м-ММТ – C ₂ O ₄ Li ₂	286	248	41,54

Для определения степени кристалличности использовались данные, полученные методом ДСК, искомую величину определяли по площади пика плавления. Для расчетов в качестве эталонного значения брали величину 112 Дж/г. Это значения энтальпии плавления (для 100 % кристаллического ПФС) [158, 159].

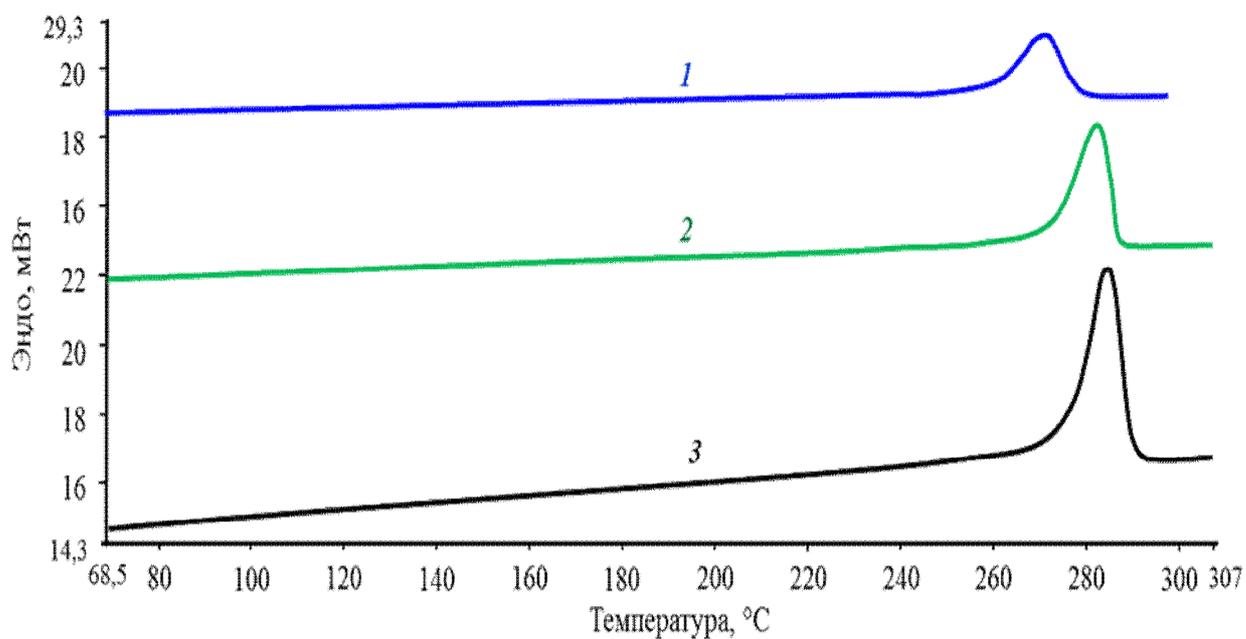
Для образцов ПФС, синтезированных с использованием каталитических систем на основе м-ММТ, на термограммах ДСК наблюдается 2 максимума плавления, связанных с формированием более разветвленной полиморфной структуры (рисунок 14 а). Наиболее упорядоченной структурой (один пик на кривых ДСК) обладают полимеры, синтезированные с использованием индивидуальных катализаторов (рисунок 14 б).



а)

1- м-ММТ + ацетат лития; 2- м-ММТ + оксалат лития;

3- м-ММТ + карбонат лития



б)

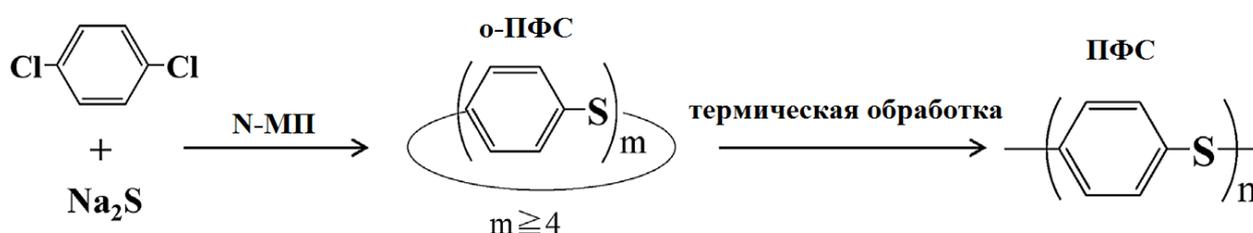
Рисунок 14 – Термограммы ДСК синтезированных образцов ПФС

1-ацетат лития; 2- оксалат лития; 3-карбонат лития

Сопоставление характеристик процесса изотермической кристаллизации образцов ПФС, синтезированных в присутствии различных катализаторов (таблица 7), показало, что они различаются лишь степенью кристалличности, в то время как температура кристаллизации остается практически неизменной. Степень кристалличности ПФС, полученных с использованием смеси катализаторов, кроме системы м-ММТ – оксалат лития, уменьшается, и наоборот, у ПФС, синтезированных с использованием индивидуальных катализаторов, эта величина растет по сравнению с промышленным образцом, что подтверждает сделанное предположение о влиянии состава катализатора на упорядоченность структуры ПФС.

3.6 Влияние условий термообработки на структуру и физико-химические свойства полифениленсульфида

Как видно из приведенных выше результатов, полученные образцы полифениленсульфида линейной структуры являются олигомерами с низкой вязкостью расплава. Предположительно, полученные образцы ПФС состоят из смеси макроциклов с 4 и более повторяющимися единицами, в связи с этим молекулярная масса полимера невысокая.



Для повышения молекулярно-массовых характеристик и прочностных показателей изделий из ПФС обычно проводят дополимеризацию, т.е.

термическую обработку (ТО). Механизм ТО состоит в следующем: макромолекулы полифениленсульфида с 4 и более повторяющимися единицами, образующиеся на первой стадии, циклизуются в короткие замкнутые цепи, которые под действием высокой температуры вступают во взаимодействие друг с другом. По достижении температуры плавления эти цепи раскрывают свой цикл и соединяются с другой цепью, образуя макроцикл с большим числом повторяющихся звеньев, т.е. происходит постепенный рост цепи внутри одного цикла. В какой-то момент из-за наличия большого количества повторяющихся звеньев макроцикл может раскрыться и образовать линейную структуру с включенными разветвленными группировками (рисунок 15).

С целью повышения молекулярно-массовых характеристик ПФС и улучшения его свойств, изучен процесс термообработки (ТО) при различных режимах. Исходя из анализа полученных данных ДСК (температуры плавления образцов), термическую обработку ПФС проводили при следующих температурах: 310, 330, 350, 370 и 390 °С. Для всех температур время термообработки – 5 часов.

Методом ИК-спектроскопии исследованы структурные изменения ПФС, синтезированного в присутствии наиболее эффективной каталитической системы м-ММТ – оксалат лития, прошедшего термическую обработку при различных режимах. На рисунках 16 и 17 приведены ИК-спектры исходного и термообработанных ПФС.

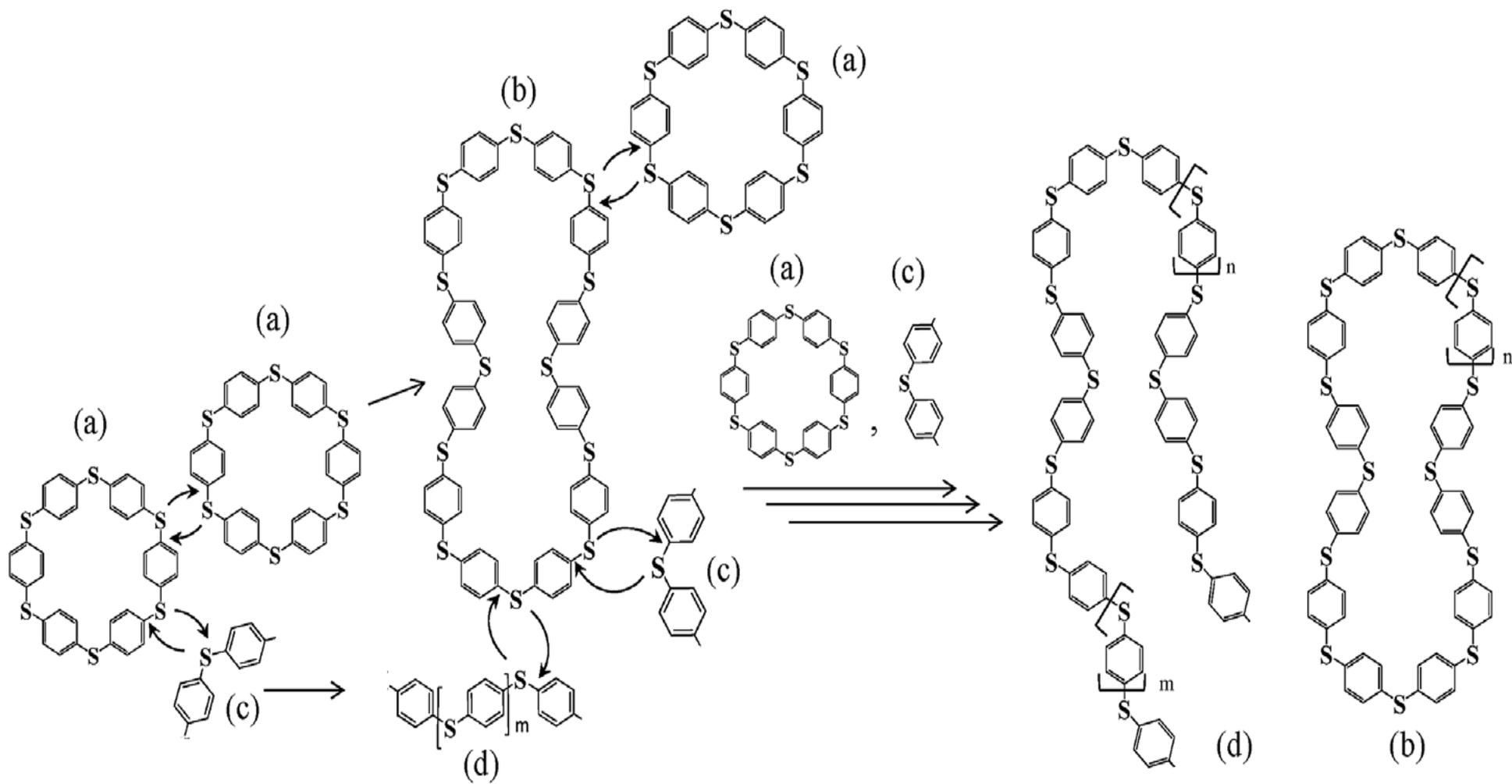


Рисунок 15 – Схема превращения олигомерного ПФС в высокомолекулярный ПФС

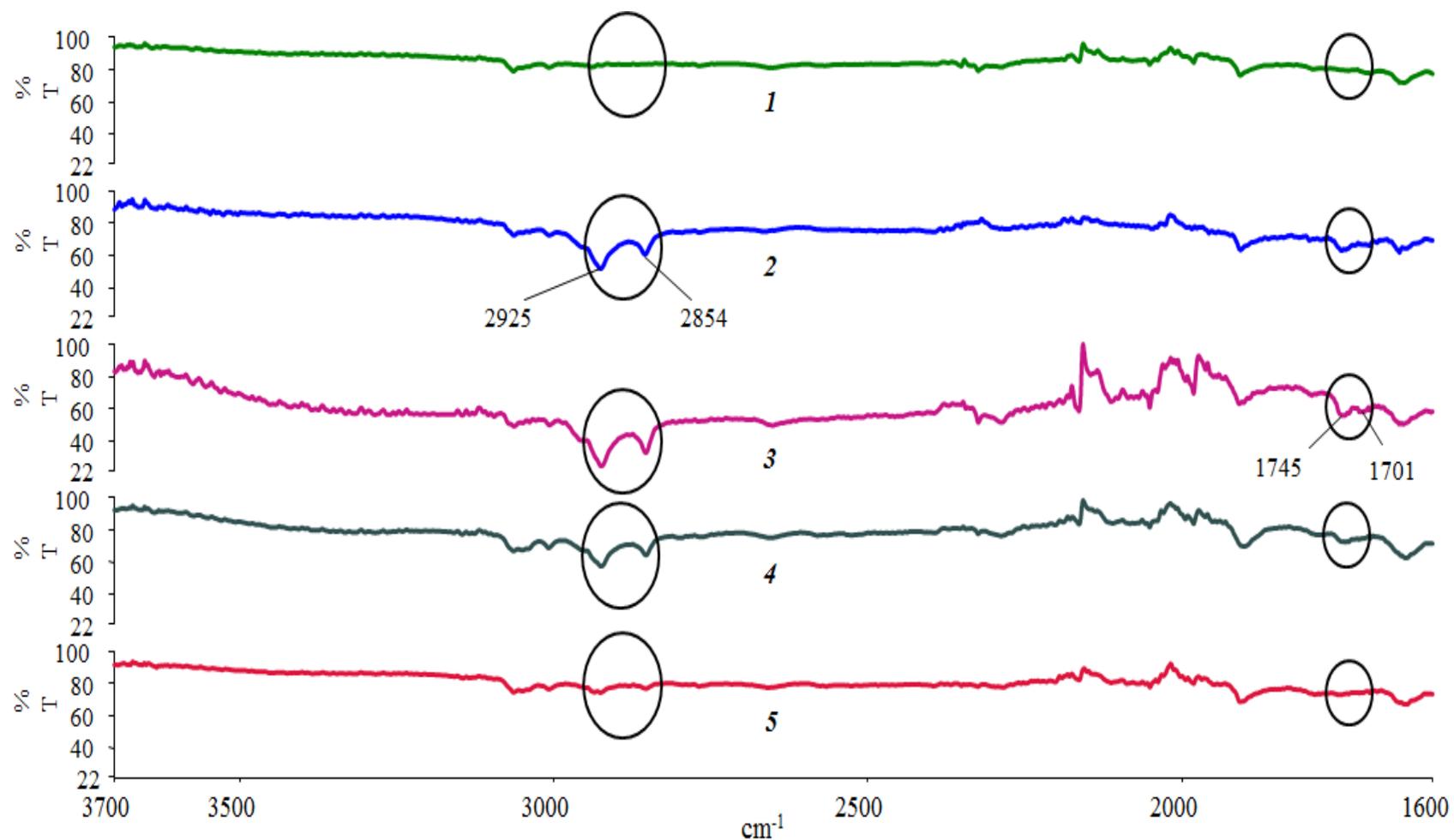


Рисунок 16 – ИК-спектры исходного и термообработанных ПФС (область 3700-1600 cm^{-1}): 1 – исходный ПФС, 2 – ТО 300/290 $^{\circ}\text{C}$, 3 – ТО 300/330 $^{\circ}\text{C}$, 4 – ТО 300/370 $^{\circ}\text{C}$, 5 – ТО 300/390 $^{\circ}\text{C}$

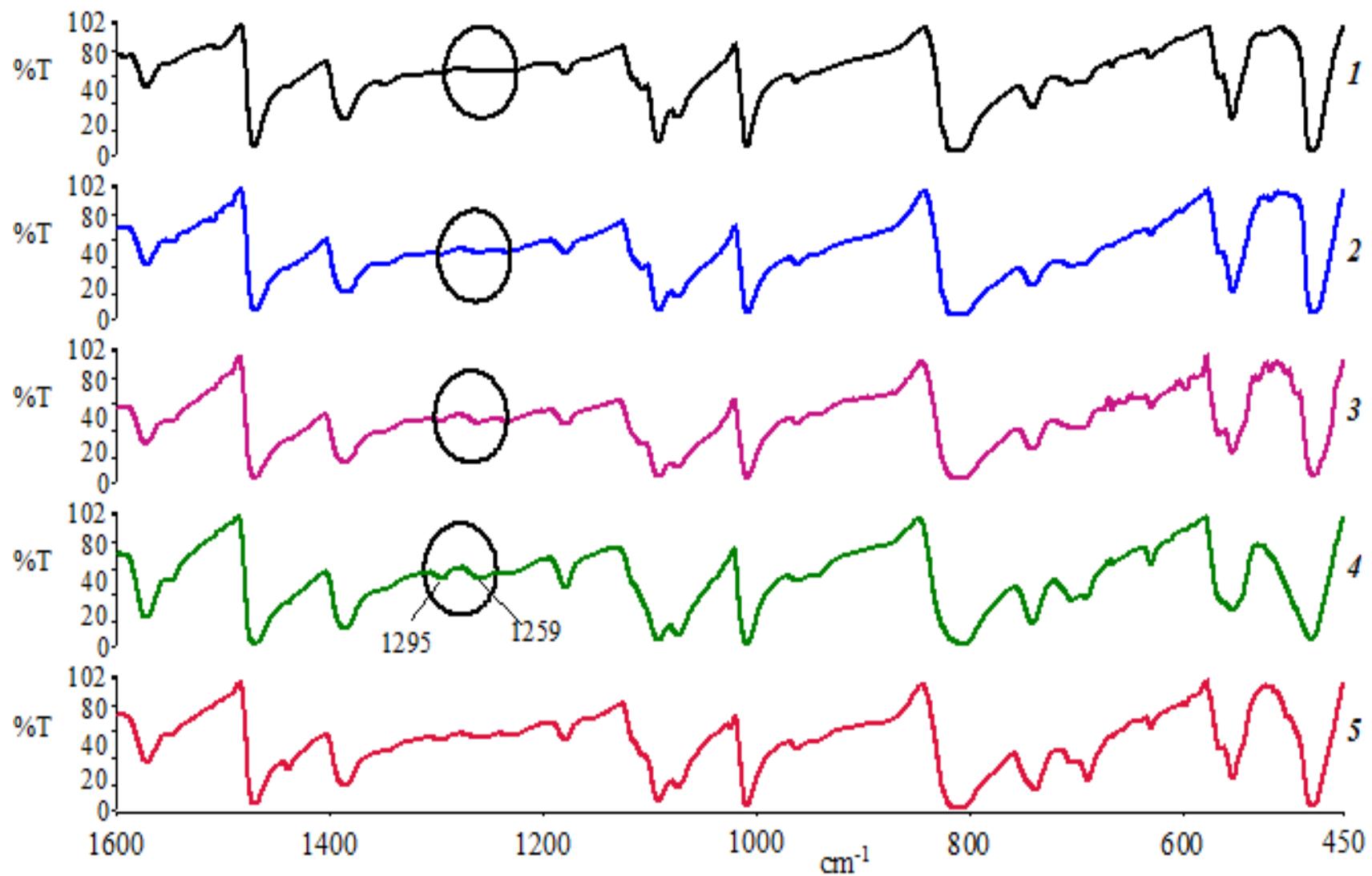


Рисунок 17 – ИК-спектры исходного и термообработанных ПЭС (область 1600-450 cm^{-1}): 1 – исходный ПЭС, 2 – ТО 300/290 °С, 3 – ТО 300/330 °С, 4 – ТО 300/370 °С, 5 – ТО 300/390 °С

На приведенных ИК-спектрах во всех термообработанных образцах помимо характерных пиков поглощения ПФС: 1572, 1471, 1386, 1092 и 817 см^{-1} наблюдаются очевидные структурные изменения: появляются новые пики поглощения при 2925, 2854, 1744, 1700, 1295 и 1261 см^{-1} .

Полосы с максимумами 2925 см^{-1} , 2854 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям алифатических групп, что, вероятнее всего, указывает на то, что во время термообработки происходит частичная деструкция. Пики 1744 см^{-1} , 1700 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп, указывают также на частичную термоокислительную деструкцию ПФС, однако интенсивность этих пиков небольшая. Пики 1295 см^{-1} и 1261 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям простых эфирных связей, что объясняется образованием поперечных связей между фенильными группами, соединенными кислородным мостиком, и образованием сшивок во время термической обработки. Полоса поглощения в области 1178 см^{-1} , соответствующая $-\text{SO}_2-$, значительно увеличивается, что указывает на окисление ПФС. Полоса поглощения $-\text{SO}-$ при 1091 см^{-1} уменьшается. Снижение $-\text{SO}-$ можно объяснить тем фактом, что порядок связи $\text{S}=\text{O}$ в $-\text{SO}-$ ниже, чем в $-\text{SO}_2-$, что свидетельствует о большей вероятности образования $-\text{SO}-$ в ПФС после термообработки. Однако S в $-\text{SO}-$ имеет нестабильную валентность, и ее легко снова окислить с образованием $-\text{SO}_2-$ в условиях термической обработки. Кроме того, полоса поглощения *n*-дизамещенного бензольного кольца при 807 см^{-1} выше, чем у ПФС до обработки, что подтверждает образование в структуре ПФС простых эфирных связей, именно сшивания [160].

Сравнение ИК спектров исходного и термообработанных ПФС показывает, что с повышением температуры обработки появляются некоторые структурные изменения в синтезируемых образцах.

Как известно, в зависимости от условий синтеза и термообработки ПФС имеет три различных типа макромолекулярных цепей: линейную, разветвленную и сшитую [161, 162]. При термообработке ПФС возможно удлинение цепи за счёт теплового или окислительного сшивания согласно схеме (рисунок 18).

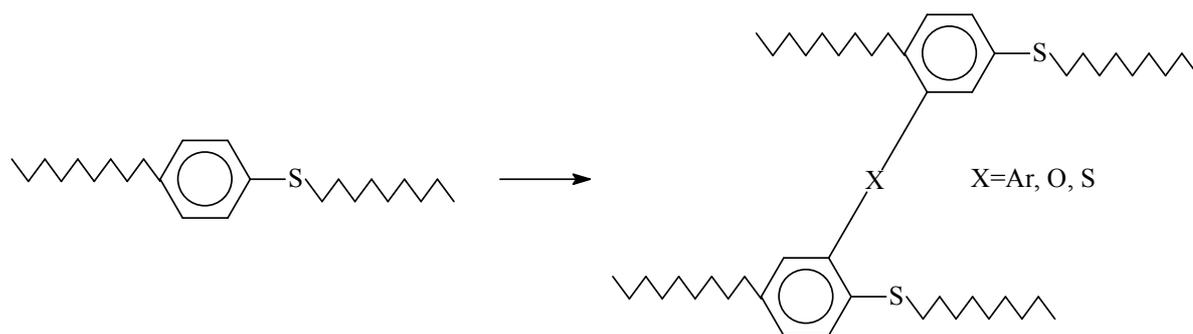
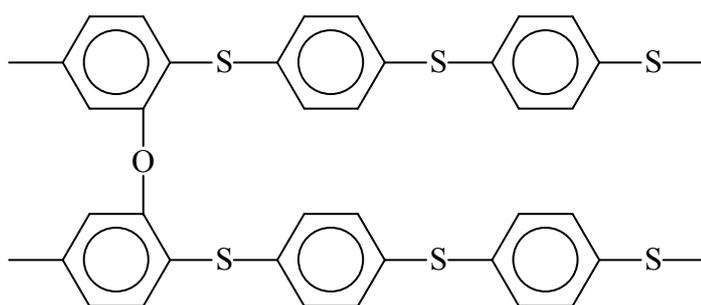


Рисунок 18 – Механизм сшивания ПФС во время термообработки

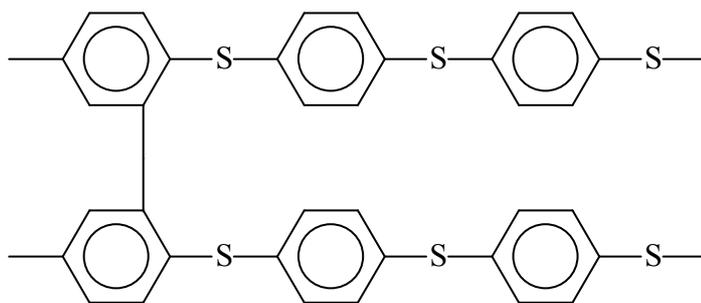
Возможные структурные изменения отвержденных ПФС включают: удлинение цепи, термическое сшивание и окислительное сшивание [162].

В нашем случае, очевидно, формируется сшитая структура путём термического отверждения, так как постобработка проводилась в присутствии кислорода, т.е. происходило окислительное сшивание.

Как показывают данные ИК-спектроскопии, термическая обработка ниже 320 °С приводит к частичной сшивке с образованием арилового эфира: две макромолекулярные цепи ПФС связываются атомом кислорода, как показано на приведенной ниже схеме, в связи с чем показатель текучести расплава незначительно снижается.



При термической обработке ПФС выше 320 °С в структуре полимера образуются не только ариловые эфиры, но и связи между фенильными группировками [163, 164]:



Происходящее структурирование в макромолекуле подтверждается снижением показателя текучести расплава. Все полученные высокотекучие ПФС после термической обработки при выбранных температурных и временных режимах становятся вязкотекучими и значения их ПТР значительно снижаются (таблица 9).

Таблица 9 – ДСК анализы ТО образцов ПФС

ПФС Время выдерж., мин / Темп. ТО, °С	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	χ , %	ПТР, г/10мин
Без ТО	284,5	251,6	44,60	вытек
300/290	288,2	255,3	39,49	не течет
300/310	287,8	251,7	42,00	221,0
300/330	284,4	242,2	37,78	210,0
300/350	282,3	240,6	40,35	131,7
300/370	278,8	243,8	34,04	39,6
300/390	250,0	174,7	33,28	вытек

Увеличение времени термической обработки ПФС приводит к постепенному снижению температур плавления и кристаллизации. Также наблюдается тенденция к снижению степени кристалличности. Данные изменения свойств обусловлены проходящим процессом структурирования ПФС. Известно, что полукристаллический ПФС при нагревании обнаруживает свойства реактопласта. Таким образом, сшивка приводит к затруднению процессов

Таблица 10 – Влияние режимов термической обработки на термические свойства ПФС

Режимы ТО мин/°С	Температура потеря массы на воздухе, °С			
	2 %	5 %	10 %	50 %
Без ТО	420	476	490	590
300/290	467	483	495	592
300/310	468	483	495	595
300/330	477	497	509	610
300/350	464	495	508	575
300/370	468	494	508	625
300/390	400	461	488	617

В таблице 11 приведены механические показатели образца ПФС до и после термообработки.

Таблица 11 – Механические характеристики ТО ПФС

Режимы ТО, мин/°С	ПТР, г/10 мин	A _p , кДж/м ²		E _{изг} , МПа	σ _{изг} , МПа	E _{раст} , МПа	σ _{разр} , МПа	σ _{тек} , МПа	ε, %
		б/н	с/н						
Без ТО	334	3,9	-	3930	24,6	2910	7,0	-	0,5
300/330	294	3,2	-	3750	56,5	3090	33,4	-	1,3
300/350	85	6,3	1,6	3630	81,4	3030	46,0	-	1,7
300/370	7	8,5	1,7	3590	97,1	3590	73,3	77,2	6,4

Как видно из таблицы 11, термическая обработка в течение 5 часов при 330 °С приводит к снижению ПТР, хотя механические свойства остаются достаточно низкими. При этом можно отметить значительное повышение предела прочности при изгибе и растяжении, а также относительное удлинение при

разрыве. Дальнейшее повышение температуры термической обработки до 350 °С приводит к более значительному снижению ПТР и повышению прочности.

Наиболее высокие механические свойства достигаются при термообработке в течение 5 часов при температуре 370 °С. При данном режиме заметно происходит значительное снижение ПТР, повышение ударной вязкости и относительного удлинения. Также повышаются прочности при изгибе и растяжении на 395 и 1050 % соответственно по сравнению с образцом, не прошедшим термическую обработку. При этом наблюдается появление предела текучести при растяжении, что свидетельствует о возможности пластической деформации данного образца.

Таким образом, наблюдаемые изменения свойств, свидетельствуют о прохождении процесса структурирования, что приводит к повышению упруго-прочностных и пластических свойств ПФС.

Для оценки степени сшивки полифениленсульфидов в выбранных условиях термообработки использовалась газовая хроматография.

По данным ТГА, все термообработанные ПФС начинают терять массу в интервале температур 390 – 410 °С. В связи с этим для определения оптимальных режимов термообработки были проанализированы основные газообразные продукты, образующиеся при термоокислительной деструкции данных полимеров при температуре 400 °С. Анализ выделяющихся газообразных продуктов при термообработке ПФС проводился на газовом хроматографе «ЦВЕТ-800» с использованием специально сконструированной ячейки для изучения высокотермостойких полимеров. Навеска образцов составляла 60 мг, время пиролиза – от 0 до 60 минут.

Среди газообразных продуктов были обнаружены водород, диоксид углерода, вода и незначительное количество оксида углерода и метана.

Известно, что при отверждении сульфидов выделяются водород и вода. По их количествам можно судить о степени отверждения полимеров, а по количествам образовавшихся CO, CO₂, CH₄, поглощению кислорода выявить начало деструктивных процессов.

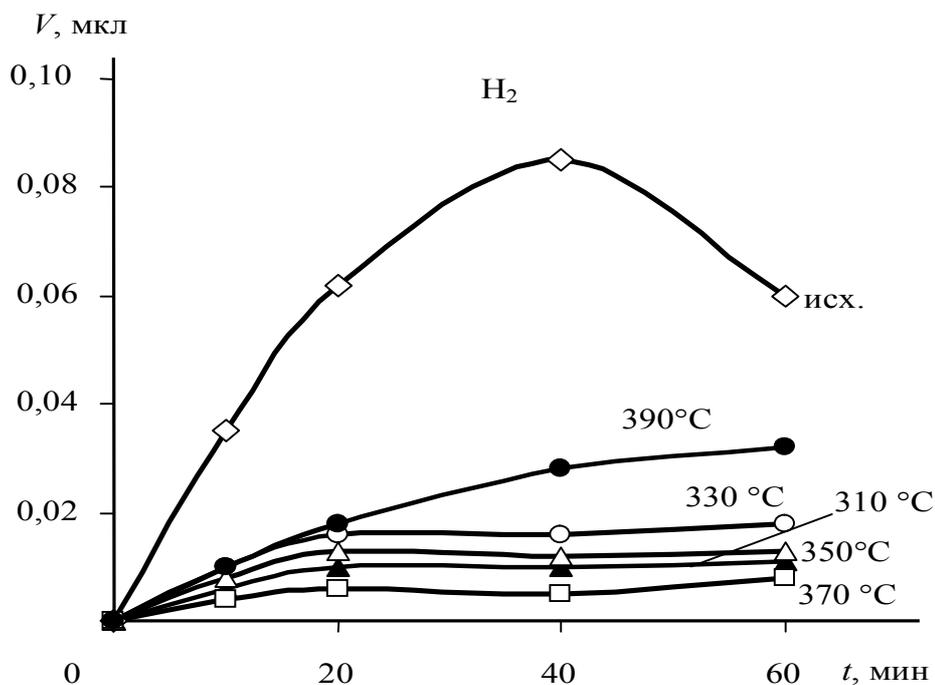


Рисунок 19 – Кинетические кривые выделения водорода из исходного и термообработанного при различных температурах ПФС

Представленные на рисунке 19 кривые выделения водорода позволяют заметить некоторые закономерности. Четко прослеживается отверждение исходного ПФС с течением времени. До 40 минуты пиролиза выход водорода увеличивается. Дальнейшее увеличение времени пиролиза приводит к уменьшению выхода водорода, что свидетельствует о взаимодействии активного атома водорода с основной полимерной цепью полимера и начале деструкционных процессов.

Для термообработанных образцов ПФС количество выделяемого водорода незначительно, что свидетельствует о довольно высокой степени отверждения образцов при выбранных режимах.

Увеличение выхода водорода для образца, отвержденного при 390 °C, вероятней всего, свидетельствует о начале деструктивных процессов, конкурирующих с процессами сшивки.

Подтверждением последнего служат кинетические кривые выделения диоксида углерода (рисунок 20). Помимо исходного образца, больше всего диоксида углерода образуется для ПФС, отвержденного при 390 °С. Наилучший результат у образца ПФС, отвержденного при 370 °С.

Влияние режимов отверждения ПФС на их термоокислительную устойчивость более наглядно можно проследить на кинетических кривых выделениях воды (рисунок 21).

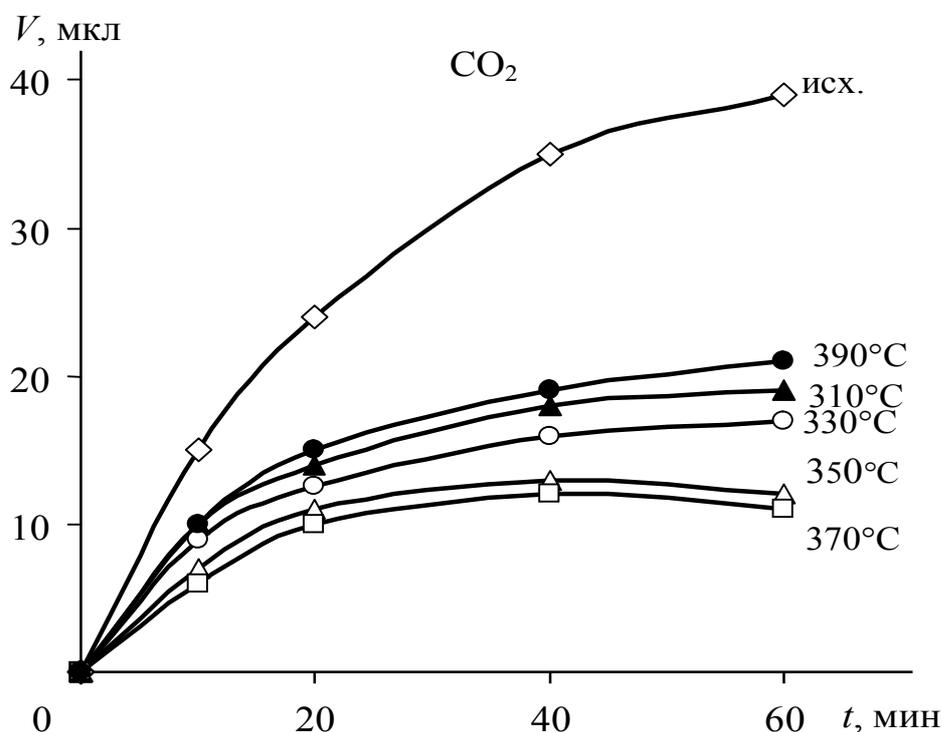


Рисунок 20 – Кинетические кривые выделения диоксида углерода из исходного и термообработанного при различных температурах ПФС

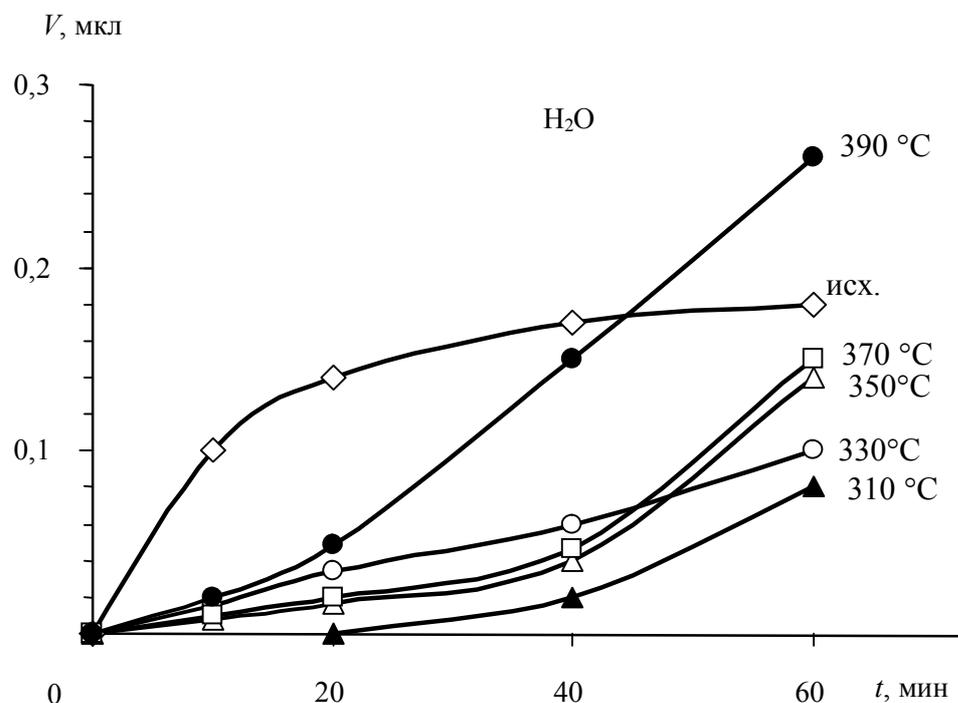


Рисунок 21 – Кинетические кривые выделения воды из исходного и термообработанного при различных температурах ПФС

Выход воды для образца, обработанного при 390 °C, даже больше, чем у исходного, при времени пиролиза, составляющем 60 минут. Это подтверждает сделанное выше предположение о начале деструктивных процессов при этой температуре.

На основе рассмотренных выше данных можно сделать заключение, что наиболее приемлемыми режимами термоотверждения ПФС являются температуры 310 и 370 °C. При температуре 390 °C одновременно происходят как процессы отверждения, так и процессы деструкции. Для образца ПФС, термообработанного при 310 °C, перспективным представляется увеличение времени до 10-15 часов, что позволит повысить степень отверждения, практически исключив деструктивные процессы.

Можно отметить, что образцы, синтезированные с использованием предложенных каталитических систем, по сравнению с исходным образцом ПФС при термообработке меньше подвергаются процессам деструкции и быстрее сшиваются.

Таким образом, термическая обработка благоприятно влияет на текучесть полимерного материала, уменьшая ее вследствие образования поперечных связей. Это, в свою очередь, создаёт возможность регулирования параметров переработки полимера, в частности, литья под давлением, а также получения конечных изделий с хорошими прочностными свойствами. Оптимизированный режим термической обработки обеспечивает высокую эффективность удаления летучих веществ. Подбирая оптимальные режимы термической обработки, можно создавать марочный ассортимент ПФС для множества сфер применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью совершенствования технологии получения полифениленсульфида исследован процесс поликонденсации девятиводного сульфида натрия и 1,4-дихлорбензола в среде N-метилпирролидона в присутствии новых каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита. В ходе работы разработан процесс получения полифениленсульфида с улучшенным комплексом свойств, перспективный для масштабирования. В отличие от существующей технологии, предложенный процесс является более экономичным за счёт снижения себестоимости катализатора и сокращения времени синтеза.

В результате проведенных исследований показано, что роль состава катализаторов в реакции поликонденсации при синтезе полифениленсульфидов является весьма существенной, выявлены перспективы, которые открывают возможность снижения стоимости катализаторов и повышения их эффективности. На основе проведенного исследования можно сделать следующие **выводы**:

1. Впервые проведено исследование синтеза полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе монтмориллонита и различных солей лития и выявлены условия, позволяющие ускорить процесс и получить полимер с заданной микроструктурой. Определены оптимальные условия термообработки полифениленсульфидов для получения полимеров с заданными реологическими, термическими и физико-механическими свойствами. Изучены реологические, термические и физико-механические свойства полученных полимеров.
2. Установлены оптимальные температура (260 °С) и давление (9-10 атм.) при получении полифениленсульфида высокотемпературной поликонденсацией сульфида натрия и 1,4-дихлорбензола в растворе N-метилпирролидона, обеспечивающие повышение эффективности его синтеза.

3. Исследовано влияние типа катализатора на реологические и термические свойства полученных образцов полифениленсульфида и показано, что предложенные катализирующие системы на основе модифицированного монтмориллонита и солей лития позволяют повысить выход продукта и ускорить процесс поликонденсации. Установлено, что оптимальное количество катализатора в синтезе ПФС составляет 0,025 моль.
4. Показано, что каталитическая активность монтмориллонита и его модифицированной формы сопоставима с дорогостоящими литиевыми катализаторами. При этом модификация монтмориллонита катионами лития приводит к формированию более активного катализатора.
5. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучена сравнительная активность катализаторов синтеза полифениленсульфида и установлено, что составы на основе модифицированного монтмориллонита и различных солей лития обладают выраженными каталитическими свойствами. При этом наиболее эффективной в поликонденсации полифениленсульфида является каталитическая система на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития.
6. Установлено, что все синтезированные образцы полифениленсульфида являются термостойкими и не уступают зарубежному аналогу PPS Z 200. При этом термостойкость зависит от состава катализатора, в случае использования солей щелочных металлов потеря массы на воздухе начинается с 380 °С, при использовании каталитических систем на основе м-ММТ и солей лития – свыше 420 °С, что превосходит зарубежную марку.
7. Выявлено, что состав катализатора оказывает влияние на микроструктуру образующего в процессе синтеза полифениленсульфида, полимеры, синтезированные в присутствии индивидуальных катализаторов, обладают большей упорядоченностью структуры по сравнению с применением

каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита, что доказано методом дифференциально сканирующей калориметрии.

8. Изучено влияние режимов термообработки полифениленсульфида на структурные изменения и свойства синтезированных образцов ПФС. Установлены: оптимальная температура, (370 °С) время выдержки, (5 ч) термообработки полифениленсульфида, которые позволяют повысить термическую устойчивость на 44-57 °С, улучшить реологические и физико-механические характеристики. При этом степень сшивки и уровень достигаемых свойств зависит от состава применяемого при синтезе катализатора.

9. Впервые предложены новые каталитические системы на основе модифицированного монтмориллонита для повышения эффективности синтеза полифениленсульфида и его эксплуатационных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory, P.J. Principles of polymer chemistry / P.J.Flory // Cornell University press. – 1953. – P. 672.
2. Tasker, H.S. The action of mercaptans on acide chlorides. Part II. The acide chlorides of phosphorus, sulphur, and nitrogen / H.S.Tasker // Journal of the chemical society. – 1909. – V. 95. – P. 1910-1918.
3. Hilditch, T.P. The intermolecular condensation of aromatic sulfonic acids / T.P.Hilditch // Journal of the Chemical Society. Transactions. Part I. – 1910. – V. 97. – P. 2579-2591.
4. Lenz, R.W. Phenylene sulfide polymers. III. The Synthesis of Linear Polyphenylene Sulfide / R.W.Lenz, C.E.Handlovits, H.A.Smith // Journal of polymer science. – 1962. – V. 58. – P. 351-367.
5. Beckurts, H.R. Synthese aromatischer sulfide / H.R.Beckurts //European Journal of inorganic chemistry. – 1978. – V. 5. – P. 2066-2070.
6. Пат. США № 3274165 / Method for preparing linear polyarylene sulfide / Carrington W.K., Handlovits C.E., Lenz R.W. 1966.
7. Macallum, A.D. A dry synthesis of aromatic sulfides: phenylene sulfide resins / A.D.Macallum // The Journal of Organic Chemistry. – 1948. – V. 13. – № 1. – P. 154-159.
8. Hawkins, R. T. Chemistry of the Cure of Poly(p-phenylene sulfide) / R.T.Hawkins // Macromolekules. – 1976. – V. 9. – P. 189-194.
9. Пат. Великобритания № 0240016 / Process for preparation of polyphenylene-sulfide resins / Y.Nakamura, K.Nagaki, Y.Shiro, K.Kawamata. 1989.
10. Lenz, R.W. Phenylene sulfide polymers. I. Mechanism of the Macallum polymerization / R.W.Lenz, W.K.Carrington // Journal of Polymer Science. – 1959. – V. 41. – № 138. P. 333–358.
11. Lenz, R.W. Phenylene sulfide polymers. II. Structure of polymers obtained by the Macallum polymerization / R.W.Lenz, C.E.Handlovits // Journal of Polymer Science. – 1960. – V. 43. – № 141. – P. 167–181.

12. Пат. США № 3354129 / Production of polymers from aromatic compounds / Jr. James Edmonds T., Jr. Harold Wayne Hill. 1968.
13. Пат. США № 3524835 / Heat treatment of poly(arylene sulfide) resins / Jr. James Edmonds T., Jr. Harold Wayne Hill. 1970.
14. Pearson, T.G. The polysulphides of the alkali metals. Part II. Lithium / T.G.Pearson, P.L.Robinson // Journal of the chemical society. – 1931. – P. 413-420.
15. Пат. США № 4495332 / Process for producing aromatic sulfide polymers / Shiiki Z., Lizuka Y., Kawakami Y. 1985.
16. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А.Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006.
17. Jog, J.P. Crystallization kinetics of polyphenylene sulfide / J.P.Jog, V.M.Nadkarni // Journal of Applied Polymer Science. – 1985. – V. 30. – № 3. – P. 997-1009.
18. Hill, H.W. A New High Molecular Weight Polyphenylene Sulfide / H.W.Hill // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1979. – V. 18. – № 4. – P. 252-253.
19. Roberts, J. D. Rearrangement in the reaction of chlorobenzene-1-C¹⁴ with potassium amide / J.D.Roberts, H.E.Simmons, L.A.Carlsmith, C.W.Vaughan // Journal of the American chemical society. – 1953. – V. 75. – № 13. – P. 3290-3291.
20. Lenz, R.W. Phenylene sulfide polymers. II. Structure of polymers obtained by the Macallum polymerization / R.W.Lenz, C.E.Handlovits // Journal of Polymer Science. – 1960. – V. 43. – № 141. – P. 167-181.
21. Пат. США № 3354129 / Production of polymers from aromatic compounds / Edmonds J.J., Hill H.H. 1967.
22. Пат. США № 3487454 / Poly(arylene sulfide) resins / Edmonds J.J., Oates A.N. 1969.
23. Пат. США № 5393865 / Poly(arylene sulfide) fibril particles and process for their preparation / Carlton E. A., Harold D., Owen H. Decker, Jon F. 1995.
24. Пат. США № 3867356 / Arylene sulfide polymers / Campbell Robert W. 1975.
25. Пат. США № 4038260 / Production of p-phenylene sulfide polymers / Campbell Robert W. 1977.

26. Пат. США № 4024118 / Phenylene sulfide polymers // Campbell Robert W., Harold D. Yeltone. 1977.
27. Пат. США № 4038263 James T. Edmonds, Campbell Robert W. Production of p-phenylene sulfide polymers. 1977.
28. Мурзаканова, М.М. Разработка эффективного способа получения полифениленсульфида / М.М.Мурзаканова, Т.А.Борукаев, А.К.Микитаев // Материаловедение. – 2017. – № 11. – С. 32-36.
29. Lenz, R.W. Phenylene sulfide polymers. III. The synthesis of linear polyphenylene sulfide / R.W.Lenz, C.E.Handlovits, H.A.Smith // Journal of Polymer Science. – 1962. – V. 58. – № 166. – P. 351-367.
30. Bunnett, J.F. Aromatic nucleophilic substitution reactions / J.F.Bunnett, R.E.Zahler // Chemical Reviews. – 1951. – V. 49. – P. 273-412.
31. Авторское свидетельство СССР № 1429547. / Способ получения полифениленсульфида / Сергеев В.А., Неделькин В.И., Астанков А.В., Джаши Л.В., Корган А.С., Ткаченко А.С., Юнников В.В., Ерж Б.В., Назаров П.А., Дьякова Т.А., Саморядов А.В., Гаврилин Г.Ф. 1986.
32. Авт. Свид-во СССР № 816134. / Способ получения полифениленсульфидов / Сергеев В.А., Неделькин В.И., Адрианова О.Б., Денисова М.С., Ливен А.В., Юнников В.В. 1985.
33. Пат. США № 3966688 / Arylene sulfide copolymer production / Campbell Robert W. 1976.
34. Пат. США № 3869434 / Soluble arylene sulfide polymers / Campbell Robert W., Scoggins Lacey E. 1975.
35. Сергеев, В.А. Синтез и некоторые свойства растворимых полифениленсульфидов / В.А.Сергеев, В.К.Шитиков, В.И.Неделькин, В.В.Коршак //Высокомолекулярные соединения А. – 1975. – № 11. – С. 2420-2424.
36. Gu, A. Synthesis and characterization of poly(phenylene sulfide ether) by reduction of poly(phenylenesulfoxide ether sulfide ether) precursor / A.Gu, Z.Li, Sh.Liu, T.Gong, Z.Yu // Journal Polymer Research. – 2013. – V. 20. – № 12. – P. 1-8.
37. Gu, A. Molecular Weight Determination of Poly(phenylene sulfide ether) / A.Gu,

- Z.Li, Z.Yu, L.Xu // Applied Polymer. – 2013. – P. 3682-3686.
38. Rule, M.A new melt preparation method for poly(phenylene sulfide) / M.Rule, D.R.Fagerburg, J.J.Watkins, P.B.Lawrence // Macromolecular Rapid Communications. – 1991. – № 12. – P. 221-226.
39. Macallum, A.D. A dry synthesis of aromaticsulfides: phenylene sulfide resins / A.D.Macallum // Journal of organic chemistry. – 1948. – V. 13. – № 1. – P. 154-176.
40. Yemul, O. Synthesis and Film Formation of Poly(phenylene sulfide) Dendrimers and Dendrons / O.Yemul, M.Ujihara, N.Maki, T.Imae // Polymer Journal. – 2005. – V. 37. – № 2. – P. 82-93.
41. Браун, Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – Г.Браун. – М.: Мир, 1965. – 600 с.
42. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / под ред. В.А.Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1983.
43. Жукова, А.И. Ионообменное взаимодействие четвертичных алкиламмониевых катионов с Na^+ и Ca^{2+} формами монтмориллонита / А.И.Жукова // Украинский химический журнал. – 1975. – Т. 41. – № 7. С. 696-699.
44. Achma, R. B. Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol / R.B.Achma, A.Ghorbel, A.Dafinov, F.Medina // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 349. – P. 20-28.
46. Hrachová, J. The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite / J.Hrachová, P.Komadel, V.Fajnor // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – № 16. – P. 3361-3365.
47. Wang, C. C. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite / C.C.Wang, L.-C.Juang, C.-K.Lee, T.-C.Hsu, J.-F.Lee, H.-P.Chao // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 280. – № 1. – P. 27-35.
48. Azimi, H. Morphological and structural characterization of nano-structured montmorillonite for separation process applications / H.Azimi, M.Hayati-Ashtiani // Desalination and Water Treatment. – 2018. – V. 110. – P. 129-138.
49. Овчаренко, Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов /

- Ф.Д.Овчаренко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 130 с.
50. Горбунов, Н.И. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах / Н.И.Горбунов, И.Г.Цюрупз, Е.А.Шурыгина. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 61 с.
51. Петров, В.В. Исследование и использование глин / В.В.Петров. – Львов: Изд-во Львовского ун-та им. Ив. Франко, 1958. – 84 с.
52. Дерягин, Б.В. Филипповский Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха / Б.В.Дерягин, Н.И.Захраева, М.В.Талаев. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 367 с.
53. Дубинин, М.М. Физико-химические основы сорбционной техники / М.М.Дубинин. – Изд. 2-е. – М.: ОНТИ, 1935. – 245 с.
54. Мак-Бэн, Дж.В. Сорбция газов и паров твердыми телами / Дж.В.Мак-Бэн. – Пер. с англ. под ред. Л.К.Лепинь. – М.-Л.: Госхимтехиздат, 1934. – 397 с.
55. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С.Брунауэр. – Пер. с англ.; Под ред. акад. М.М.Дубинина. – М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948. – 457 с.
56. Киселев, А.А. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / А.А.Киселев, В.А.Галкин, С.А.Тынкасов. – М.: Наука, 1983. – 311 с.
57. Лялкинд, Б.А. Получение, структура и свойства адсорбентов / Б.А.Лялкинд, С.В.Капациискин, Г.А.Кустова, А.А.Маслова. – Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – 157 с.
58. Муродов, М. Н. Адсорбенты на основе местных минеральных сорбентов для очистки нефтяных масел / М.Н.Муродов, Г.Р.Нарметова // Узбекский химический журнал. – 2004. – № 4. – С. 38-40.
59. Панасюгин, А.С. сорбционные свойства органомодифицированных сорбентов на основе монтмориллонита, фиксированного полигидроксикомплексами Fe (III) / А.С.Панасюгин, Н.В.Китикова, Г.В.Бондарева, Ю.Б.Сивак // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 6. – С. 901-904.
60. Кулешова, М.Л. Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров / М.Л.Кулешова, Н.Н.Данченко, В.И.Сергеев, Т.Г.Шимко, З.П.Малашенко // Вестник Московского университета. – 2014. – № 5. – С. 87-95.

61. Кушнарера, О.П. Ионообменные свойства природной монтмориллонит содержащей глины оренбургской области / О.П.Кушнарера, О.Н.Каныгина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2017. – № 9. – С. 23-26.
62. Обуздина, М.В. Исследование возможности модификации монтмориллонита с целью получения сорбентов нефтепродуктов / М.В.Обуздина, Е.А.Руш // Вопросы естествознания. – 2013. – № 1. – С. 120-127.
63. Глотов, В.Е. Месторождения сорбентов магаданской области и направления их использования / В.Е.Глотов // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. – 2017. – № 2. – С. 3-12.
64. Зульфугаров, З.Г. Исследование физико - химических свойств и отбеливающей способности глин месторождений Азербейджанской ССР и гумбрина / З.Г.Зульфугаров. – Баку: Изд-во АН Азерб.ССР, 1957. – 556 с.
65. Раховская, С. М. Природные минеральные сорбенты / С.М.Раховская, Н.Н.Грязев. – Киев: Изд -во АН УССР, 1960. – 262 с.
66. Горюшкин, В.В. Отбеливающие глины воронежской области / В.В.Горюшкин, А.А.Тихомиров, Д.А.Дмитриев // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2011. – № 2. – С. 234-240.
67. Танеева, А.В. Анализ сорбционных характеристик сорбентов на основе бентонитов / А.В.Танеева // Поволжский научный вестник. – 2017. – № 3. – С. 31-36.
68. Танеева, А.В. Анализ сорбционных характеристик природных сорбентов на основе бентонитов / А.В.Танеева, Д.Ф.Галеева // В сборнике: Энергетика и энергосбережение: теория и практика Сборник материалов IV Всероссийской научно-практической конференции: электронный сборник. – 2018. – С. 1711-1714.
69. Комаров, В.С. Адсорбенты и их свойства / В.С.Комаров. – Минск: Наука и техника, 1997. – 248 с.
70. Неймарк, И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И.Е.Неймарк. – Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.
71. Lewes, R.J. Adsorption studies on clay minerals. VIII. A consistency test of exchange sorption in the systems sodium-caesium-barium montmorillonite / R.J.Lewes,

- Н.С. Thomas // The Journal of Physical Chemistry. – 1963. – 67. – № 9. – С. 1781-1783.
72. Ellason, J.R. Montmorillonite exchange equilibria with strontium-sodium-cesium / J.R.Ellason // American Mineralogist. – 1966. – Т. 31. – № 3-4. – Р. 324-335.
73. Соломин, Т.А. Изучение адсорбционных свойств глинистых минералов. Сообщение II. Адсорбция ионов Са / Т.А.Соломин, Е.Е.Лобченко // Гидрохим. материалы. – 1968. – Т. 48. – С. 83-89.
74. Лобченко, Е.Е. Изучение адсорбционных свойств глинистых минералов. Сообщение IV. Адсорбция ионов цинка / Е.Е.Лобченко, Е.А.Соломин // Гидрохим. материалы. – 1968. – № 48. – С. 97-102.
75. Гаджиева, Р.Г. Bentonитовые глины (гильяби) Азербайджана / Р.Г.Гаджиева, В.Ф.Негреев. – Баку: Изд-во АН АзССР, 1951. – 281 с.
76. Ожерельев, Д.И. Природные минеральные сорбенты / Д.И.Ожерельев, В.С.Масляев, Е.А.Усикова. – Киев: Изд - во АН УССР, 1960. – 238 с.
77. Комаров, В.С. Адсорбенты и их свойства / В.С.Комаров. – Минск: Наука и техника, 1977. – 248 с.
78. Полуэктова, Е.Ф. Bentonитовые глины Украины / Е.Ф.Полуэктова. – Сб. 4. – Киев: Изд-во АН УССР. – 1960. – 431 с.
79. Дриц, А.В. Исследование и использование глин / А.В.Дриц. – Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1958. – 686 с.
80. Mesri, G. Consolidation Characteristics of Montmorillonite / G.Mesri, R.E.Olson // Géotechnique. – 1971. – V. 21. – № 4. – Р. 341-352.
81. Арипов, Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Э.А.Арипов–Ташкент: Изд-во «Фан» УзССР. – 1970. – 546 с.
82. Xie, W. Thermal characterization of organically modified montmorillonite / W.Xie, Z.Gao, K.Liu, W.-P.Pan, R.Vaia, D.Hunter, A.Singh // Thermochemica Acta. – 2001. – V. 367-368. – Р. 339-350.
83. Uddin, F. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals / F.Uddin // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2008. – V. 39. – № 12. – Р. 2804-2814.

84. Грим, Р.Э. Минералогия и практическое использование глин / Р.Э.Грим – М.: Мир, 1967. – 257 с.
85. Макквен, М.М. Монтмориллонитовые минералы / М.М.Макквен – В кн.: Рентгеновские методы определения строения минералов глин. – М.: 1955. – 348с.
86. Bar-Yosef, B. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite / B.Bar-Yosef, D.Meek, // Soil Science. – 1987. – V. 144. – № 1. – P. 11-19.
87. Нарметова, Г.Р. Абдурахманова Адсорбционная способность бентонита по отношению к нефтяным компонентам / Г.Р.Нарметова, Б.Н.Хамидов, Д.А.Каландаров, М.Н.Муродов // «IV конгресс Нефтегазопромышленников России» Материалы конференции. Нефтепереработка и нефтехимия. Уфа: 2003. – С. 132.
88. Yang, R.T. Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation / R.T.Yang, M.S.A.Baksh // AIChE Journal. – 1991. – V. 37. – P. 679-774.
89. Ligenzowska, D. K. Plastic Pyrolysis Using Montmorillonite-Based Catalysts / D.K.Ligenzowska // Thesis to obtain the Master of Science Degree. – 2015. – 86 p.
90. Darehkordi, A. Montmorillonite modified as an efficient and Environment friendly catalyst for one- pot synthesis Of 3, 4-dihydropyrimidine-2(1h) ones / A.Darehkordi, S.M. Sadegh Hosseini, M.Tahmooresi // Iranian Journal of Materials Science & Engineering. – 2012. – V. 9. – P. 49-57.
91. Xue, H. Organic modification of montmorillonite and effect of catalytic selectivity on the dimerization of unsaturated fatty acid / H.Xue, Y.Guoqiang, F.Guangzhu, H.Xue, Y.Guoqiang, F.Guangzhu // Turkish Journal of Chemistry. – 2000. – V. 9. – P. 50-62.
92. Prajitha, K.A. Catalyst Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Kaolinite Clay from Nileswar / K.A.Prajitha, M.K.Prabhakaran, P.P.Pushpaletha // International Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 13. – P. 461-475.
93. Louloudi, A. Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared montmorillonite catalysts / A.Louloudi, N.Papayannakos // Applied Catalysis A: General. – 2000. – V. 204. – P. 167-176.

94. Nishihama, S. Polymerization of tetramethylcyclotetrasiloxane monomer by ion-exchanged montmorillonite catalysts Shiseido / S.Nishihama, H.Yamada, H.Nakazawa // *Clay Minerals*. – 1997. – V. 32. – P. 645-651.
95. Belmokhtar, A. N. Polycondensation of pyrrole and benzaldehyde catalyzed by Maghnite–H⁺ / A.Belmokhtar, N.Sahli, A.Yahiaoui, M.Belbachir // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2007. – V. 1. – № 7. – P. 443-449.
96. Huskić, M. Catalytic activity of mineral montmorillonite on the reaction of phenol with formaldehyde / M.Huskić, E.Žagar // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 136. P. 158-163.
97. Wang, M.C. Cleavage and polycondensation of pyrogallol and glycine catalyzed by natural soil clays / M.C.Wang, P.M.Huang // *Geoderma*. – 2003. – V. 112. P. 31-50.
98. Mohan, T.P. Study of Catalytic Effect of NanolayeredMontmorillonite Organoclays in Epoxy Polymer / T.P.Mohan J.K.Kanny // *International Scholarly Research Network Nanotechnology*. – 2001. – P. 1-7.
99. Авторское свидетельство СССР № 1429547 / Способ получения полифениленсульфида / Сергеев В.А. 1986.
100. Wiles, K.B. Copolymerized poly(arylene sulfide sulfone) disulfonated copolymers for PEM-based fuel cell systems. I. synthesis and characterization / K.B.Wiles, F.Wang, J. E.McGrath // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – V. 43. – P. 2964-2976.
101. Liu, Y. Influence of polymerization conditions on the molecular structure stability and physical behavior of poly(phenylene sulfide sulfone) homopolymers / Y.Liu, A.Bhatnagar, Q.Ji, J.S.Riffle, J.E.McGrath, J.F.Geibel, T.Kashiwagi // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – P. 5137-5146.
102. Шахмурзова, К.Т. Синтез и свойства полифениленэфир-сульфидсульфонов / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, З.З.Шаяева, Р.Х.Шабатокова, Р.З.Кучменова, С.Ю.Хаширова // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2017. – Т. 8. – № 1. – С. 59-62.
103. Пат. США № 4016145 / Production of aromatic sulfide/sulfone polymers / Campbell R.W. 1977.

104. Пат. США № 4102875 / Aromatic sulfide/sulfone polymer production / Campbell R.W. 1978.
105. Пат. США № 5066774 / Method for the production of light colored aromatic sulfide/ sulfone polymers with 1,3-dialkyl-2-imidazolidinone diluent / J.F.Geibel, R.L.Bobsein, H.D.Yelton 1991.
106. Горбаткина, Ю.А. Синтез и свойства сополимеров поли(ариленэфирсульфон-статариленсульфидсульфон) / Ю.А.Горбаткина, В.Г.Иванова-Мумжиева, С.С.Ловков, Я.Г.Урман, В.П.Чеботарёв // Пластические массы. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
107. Дорошенко, Ю.Е. Исследование синтеза и свойств полиариленэфирсульфидсульфонов / Ю.Е.Дорошенко, С.С.Ловков, В.П.Чеботарёв // Пластические массы. – 2011. – №1. – С.35-39.
108. Ловков, С.С. Синтез и свойства полиариленэфирсульфидсульфонов / С.С.Ловков, В.П.Чеботарёв, И.А.Пуцылов, С.С.Смирнов // Тез. докл. 13-ой Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – М.: 2009. – С. 136.
109. Kimura, K. Synthesis of polymers in aqueous solutions: Synthesis of polysulfide by reaction of bis(4-mercaptophenyl) sulfide with bis(4-chloro-3-nitrophenyl) sulfone using various bases in aqueous solutions / K.Kimura, H.Sato, A.Kameyama, T.Nishikubo // Polymer chemistry. – 2000. – V. 38. – P. 1667-1792.
110. Vogel, H. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers / H.Vogel, C.Marvel // Journal of Polymer Science. – 1961. – P. 511-539.
111. Higgins, J. Benzimidazole polymers from aldehydes and tetraamines / J.Higgins, C.Marvel // Journal of Polymer Science. – 1970. – V. 8. – P. 171-177.
112. Shogbon, Ch. B. Determination of the molecular parameters and studies of the chain conformation of polybenzimidazole in DMAc/LiCl / Ch.B.Shogbon, J.-L.Brousseau, H.Zhang, B.C.Benicewicz, Y.A.Akpalu // Macromolecules. – 2006. – V. 39. – P. 9409-9418.
113. Jiang, C. Novel reverse-selective poly(2,5-benzimidazole) derivatives for

- membrane-based gas separation / C.Jiang, X.Jie, L.Wang, Y.Cheng, D.Liu, J.Liu, Y.Cao // *High Performance Polymers*. – 2015. – V. 27. – № 2. – P. 135-144.
114. Pogorzelec-Glaser, K. Synthesis and characterization of a new proton-conducting material based on imidazole and selenic acid / K.Pogorzelec-Glaser, A.Rachocki, P.Lawniczak, A.Lapinski, J.Tritt-Goc // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 227. – P. 96-101.
115. Kumbharkar, S.C. Structurally modified polybenzimidazole hollow fibre membranes with enhanced gas permeation properties / S.C.Kumbharkar, K.Li // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – V. 415-416. – P. 793-800.
116. Li, Zh. Novel homo- and co-poly(p-phenylene ether sulfone benzimidazole/sulfide sulfone benzimidazole)s: synthesis and properties / Zh.Li, G.Zhang, Y.Li, J.Yang // *Journal Polymer Research*. – 2015. – V. 22. – № 75. – P. 1-11.
117. Mehdipour-Ataei, Sh. Aromatic poly(sulfone sulfide amide imide)s as new types of soluble thermally stable polymers / Sh.Mehdipour-Ataei, M.Hatami // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2007. – V. 18. – P. 292-298.
118. Chen, Q. Synthesis and characterization of novel polyarylene sulfide / Q.Chen, J.Yang, Sh.Long // *Journal of Wuhan University of Technology*. – 2007. – V. 22. – № 2. – P. 276-278.
119. Suzuki, Y. Synthesis and characterization of high refractive index and high abbe's number poly(thioether sulfone)s based on tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane moiety / Y.Suzuki, T.Higashihara, Sh.Ando, M.Ueda // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45. – № 8. – P. 3402-3408.
120. Wang, Y. Synthesis and characterization of poly(p-arylene sulfide ketone/schiff base) copolymers / Y.Wang, G.Zhanga, M.Zhang, Y.Fan, B.Liu, J.Yang // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2012. – V. 30. – № 3. – P. 370-377.
121. Yan, G. High molecular weight poly(p-arylene sulfide ketone): synthesis and membrane-forming properties / G.Yan, Zh.Li, G.Zhang, H.Ren, Sh.Yuan, Y.Li, J.Yang // *Journal Polymer Research*. – 2016. – P. 1-9.
122. Liang, Z. Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic aromatic sulfide oligomers / Z.Liang, K.Chen, Y.Meng, A.Hay // *Polymer International*. – 2004.

– V. 53. – P. 1845-1850.

123. Zhao, Y.F. Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic (arylenethioether ketone) oligomers / Y.F.Zhao, M.Xiao, X.Ge, S.Wang, Y.Meng // *Polymers for advanced technologies*. – 2006. – V. 17. – P. 386-390.

124. Wang, Y. Synthesis and characterization of poly(p-arylene sulfide ketone/schiff base) copolymers / Y.Wang, G.Zhang, M.Zhang, Y.Fan, B.Liu, J.Yang // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2012. – V. 30. – № 3. – P. 370-377.

125. Xu, Sh. Synthesis and characterization of poly(p-phenylene sulfide sulfone/ketone) copolymer / Sh.Xu, J.Yang, Sh.Long, Y.Chen, G.Li // *Polymer Bulletin*. – 2005. – V. 54. – P. 251–261.

126. Dwayne, R.S. Synthesis and characterization of ran-copoly (p-phenylene sulfide sulfone/ ketone)s / Dwayne R. Senn // *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*. – 1994. – V. 32. – P. 1175-1183.

127. Chen, Ch. Synthesis and characterization of polyarylene sulfide sulfone/ketone amide / Ch.Chen, Ch.Liu, G.Zhang, J.Yang, Sh.Long // *Frontiers of Chemistry in China*. – 2009. – V. 4. – № 1. – P. 114-119.

128. Mellace, A. Hyperbranched Poly(phenylene sulfide) and Poly(phenylenesulfone) / A.Mellace, J.E.Hanson, J.Gripenburg // *Chemistry of materials*. – 2005. – V. 17. – № 7. – P. 1812-1817.

129. Raasch, M. S. A macrocyclic tetradisulfide from tetrafluoro-1,4-benzenedithio / M.S.Raasch // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1979. – V. 44. – № 15. – P. 2629-2632.

130. Zhao, Y. F. Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic (arylene thioether ketone) oligomers / Y.F.Zhao, M.Xiao, X.C.Ge, S.J.Wang, Y.Z.Meng // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2006. – V. 17. – P. 386-390.

131. Colquhoun, H. M. A macrocyclic aromatic thioether ketone: synthesis, structure and anionic ring-opening polymerization / H.M.Colquhoun, D.F.Lewis, R.A.Fairman, I.Baxter, D.J.Williams // *Journal Mater. Chem*. – 1997. – V. 7. – № 1. – P. 1-3.

132. Chen, K. Synthesis and ring-opening polymerization of co-cyclic(aromatic aliphatic disulfide) oligomers / K.Chen, Z. A.Liang, Y.Z.Meng, A.S.Hay // *Polymers for*

Advanced Technologies. – 2003. – V. 14. – P. 719-728.

133. Chen, K. One-step synthesis and ring-opening polymerization of novel macrocyclic(arylene multisulfide) oligomers / K.Chen, Y.Z.Meng, S.C.Tjong, A.S.Hay // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – V. 91. – P. 735-741.

134. Meng, Y.Z. Synthesis of cocyclic(arylene disulfide) oligomers and their adhesion properties as heating-melt adhesive / Y.Z.Meng, S.C.Tjong, A.S.Hay // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 5215-5224.

135. Пат. США № 5474828 / Electronic device sealing resin compositions and sealed electronic devices / Kouyama T., Suzuki K., Enoki T., Sakaguchi Y. 1988.

136. Colquhoun, H.M. Spontaneous ring-opening polymerization of macrocyclic aromatic thioether ketones under transient high-temperature conditions / M.H.Colquhoun, M.G.Zolotukhin, Zh.Zhu, P.Hodge, D.J.Williams // Macromol. Rapid Commun. – 2004. – V. 25. – P. 808-811.

137. Du, X.S. Facile synthesis of exfoliated and highly conductive poly(arylene disulfide)/graphite nanocomposites / X.S.Du, M.Xiao, Y.Z.Meng, A.S.Hay // Polymers for Advanced Technologies. – 2004. – V. 15. – P. 320-323.

138. Song, L.N. Short carbon fiber reinforced electrically conductive aromatic polydisulfide/expanded graphite nanocomposites / L.N.Song, M.Xiao, X.H.Li, Y.Z.Meng // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V. 93. – P. 122-128.

139. Zhang, G.J. Synthesis of highly refractive and transparent poly(arylene sulfide) based on 4,6-dichloropyrimidine and 3,6-dichloropyridazine / G.J.Zhang, H.Ren, D.Li, Sh.Long, J.Yang // Polymer. – 2013. – V. 54. – P. 601-606.

140. Ding, Y. Novel synthesis of poly(p-phenylene sulfide) from cyclic disulfide oligomers / Y.Ding, A.S.Hay // Macromolecules. – 1996. – V. 29. – P. 4811-4812.

141. Шабаев, А.С. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов / А.С. Шабаев, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // Высокомолек. соед. Б. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 168-176.

142. Горбаткина, Ю.А. Синтез и свойства сополимеров поли(ариленэфирсульфон-стат-ариленсульфидсульфон) / Ю.А.Горбаткина, В.Г.Иванова-Мумжиева, С.С.Ловков, Я.Г.Урман, В.П.Чеботарёв // Пластические массы. – 2009. – № 6. –

С. 18-23.

143. Дорошенко, Ю.Е. Исследование синтеза и свойств полиариленафирсульфидсульфонов / Ю.Е.Дорошенко, С.С.Ловков, В.П.Чеботарёв // Пластические массы. – 2011. – № 1. – С. 35-39.

144. Ловков, С.С. Синтез и свойства поли(ариленафирсульфидсульфон)ов / С.С.Ловков, В.П.Чеботарёв, И.А.Пуцылов, С.С.Смирнов. // Тез. 13-ой Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – С. 136.

145. Трофимов, Б.А. Дифинилсульфид и его производные / Б.А.Трофимов, С.В.Амосова / Новосибирск: Наука, 1983. – 264 с.

146. Allam, C. Preparation and properties of novel aromatic poly(thioethers) derived from 4,4-thiobisbenzenethiol / C.Allam, KJ.Liu, J.E.McGrath, D.K. Mohanty. // Macromol. Chem. Phys. – 1999. – V. 200. – № 8. – P. 1854-1862.

147. Matsumura, S. Properties of a few aromatic poly(thioetherketones) as sulfur-containing high-performance polymers / S.Matsumura, N.Kihara, T.Takata // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – V. 92. – № 3. – P. 1869-1847.

148. Wang, Z.Y. Poly(arylene sulphide)s from masked bithiophenols / Z.Y.Wang, A.S.Hay // Polymer. – 1992. – V. 33. – № 8. – P. 1778-1779.

149. Wang, L. Catalytic activity of metal acetate in transesterification of diphenyl carbonate and 1,4-butyldiol / L.Wang, Sh.Zhang, X.Xu // 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering. – 2015. – P. 367-370.

150. Kim, M. Effect of covalent functionalization of MWCNTs on the thermal properties and non-isothermal crystallization behaviors of PPS composites / M.Kim, J.Lee, H.Y.Roh, D.Kim, J.Byeon, J.Park // Polymers. – 2017. – № 9. – P. 460.

151. Tyagi, B. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy / B.Tyagi, C.D.Chudasama, R.V.Jasra // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2006. – V. 64. – № 2. – P. 273–278.

152. Zhou, L. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants / L.Zhou, H.Chen, X.Jiang, F.Lu, Y.Zhou, W.Yin, X.Ji // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – V. 332. – № 1. – P. 16–21.
153. Мамхегов, Р.М. Химико-минералогический состав и строение бентонитовых глин Герпегежского месторождения / Р.М.Мамхегов, З.Т.Кожаева, Р.М.Мамхегова, И.Р.Мдиванова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2015. – Т. 5. – № 6. – С. 51-54.
154. Мамхегов, Р.М. Разработка органоглины для модификации термостойких полимерных матриц / Р.М.Мамхегов, А.Т.Цурова, З.Л.Бесланеева, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 50-53.
155. Song, K. Characterization of Montmorillonite Surfaces after Modification by Organosilane / K.Song // Clays and Clay Minerals. – 2001. – V. 49. – № 2. – P. 119–125.
156. Мамхегов, Р.М. Исследование состава и свойств щелочных и щелочноземельных бентонитовых глин Герпегежского месторождения / Р.М.Мамхегов, З.Т.Кожаева, Р.М.Мамхегова, И.Р.Мдиванова, А.К.Микитаев // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы XI Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2015. – С. 187-191.
157. Мамхегов, Р.М. Применение активированных и органофицированных слоистосиликатных глин Герпегежского месторождения в разработке композитного полиэтилентерефталата с повышенными барьерными свойствами / Р.М.Мамхегов, А.Т.Цурова, С.Ю.Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения Материалы XIV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2018. – С. 124-129.
158. Битт, В.В. Модификация полифениленсульфида с помощью добавок / В.В.Битт, М.В.Кудрявцева, А.Н.Иванов, Е.В.Калугина, А.В.Саморядов, А.В.Приказчиков // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 3. – С. 51-57.

159. Xing, S. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide composites based on montmorillonite modified by benzimidazolium / S.Xing, Zh.Xu, B.Deng // *Polymers*. – 2018. – № 10. – P. 83-97.
160. Lee, S. Effect of Curing Poly(p-Phenylene Sulfide) on Thermal Properties and Crystalline Morphologies / S.Lee, D.Kim, J.Park, M.Park, H.Joh, B.Ku // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2013. – № 3. – P. 145-149.
161. Hawkins, R. T. Chemistry of the Cure of Poly(p-phenylene Sulfide) / R.T.Hawkins // *Macromolecules*. – 1976. – V. 9. – № 2. – P. 189-194.
162. Mokhtari, J. Synthesis and characterization of novel reactive dyes with simultaneous insect-repellent and anti-bacterial properties / J.Mokhtari, A.Shams-Nateri, P.Ferdosi // *Fibers and Polymers*. – 2014. – V. 15. – № 7. – P. 1369-1374.
163. An, Y. Melt-electrospinning of Polyphenylene Sulfide / Y.An, Sh.Yu, Sh.Li, X.Wang, W.Yang, M.Yousefzadeh, M.Bubakir, H.Li // *Fibers and Polymers*. – 2018. – V. 19. – № 12. – P. 2507-2513.
164. Бусев, А.И. Аналитическая химия серы / Бусев А.И., Симонова Л.Н. – М.: Наука, 1975. – 283 с.