

На правах рукописи

ЯЛХОРОВА МАДИНА АБУЯЗИТОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРСУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ НА
ОСНОВЕ 1,1-БИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-2,2-ДИХЛОРЕТЕНА И 1,1-
БИС(3,5-ДИБРОМ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-2,2-ДИХЛОРЕТЕНА**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нальчик - 2025

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: **Бажева Рима Чамаловна**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Борисов Илья Леонидович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева» Российской академии наук», г. Москва

Холхоев Бато Чингисович
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук», г. Улан-Удэ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Защита диссертации состоится «02» декабря 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.308.03 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

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

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.308.03 (e-mail: azamat-z@mail.ru)

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Жанситов А.А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание высокопрочных тепло-, огне- и термостойких конструкционных и суперконструкционных полимерных материалов и наноккомпозитов, обладающих комплексом высоких эксплуатационных характеристик, является одним из важнейших направлений мировой химии.

Обзор научной и патентной литературы подтверждает, что указанным требованиям соответствуют некоторые ароматические полиэфирсы, в частности полисульфоны, полиэфирсульфоны, полифениленсульфиды. Однако в РФ такие материалы в достаточном количестве не производятся, а разработки подобных материалов проводятся достаточно медленно и заметно отстают от промышленной потребности в них.

Отечественная промышленность на сегодняшний день не может обойтись без этих материалов, чем и вызван выбор направления исследований и путей решения, поставленных задач данной работы. Для реализации промышленного производства в России полисульфоновых полимеров необходимо решить ряд проблем, связанных с разработкой технологии и последующего проведения опытно-технологических работ и организации отечественного производства суперконструкционных материалов такого рода. Важным элементом настоящей работы является возможность использования серийного оборудования для производства полисульфонов.

Развитие полимерной химии и особенно производство последние годы получили существенный скачок. Одной из основных задач стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 г. является уход от экспортно-сырьевой модели развития. В России развивается свое полимерное производство для удовлетворения собственных потребностей и достижения независимости от мирового рынка. Согласно данной стратегии, особое развитие получают сегменты производства изделий из пластмасс и высокотехнологичных пластиков. Приоритетным остается обеспечение конкурентоспособности российских материалов и технологий на мировом рынке.

Полиэфирсульфоны обладают комплексом уникальных свойств, однако исследования в области синтеза простых и сложных ароматических полиэфиров, превосходящих по ряду эксплуатационных свойств полисульфон на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, остается актуальной задачей.

В данном направлении представляет определенный интерес получение полиэфирсульфонов и сополимеров на основе новых бисфенолов таких, как 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтан (С-2) и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтан (ТБС-2). Благодаря наличию в данных бисфенолах атомов галогена и дихлорэтиленовых связей, полимеры на их основе обладают повышенными значениями огне-, тепло-, термостойкости и высокими физико-механическими показателями.

Повышенная прочность серосодержащих полимеров (сульфидные связи) обусловлена сравнительно высоким значением энергии разрыва связи

Ph-S (304 кДж/моль) и сильным межмолекулярным взаимодействием, а термоокислительная устойчивость и гибкость молекул – наличием атомов серы в макроцепи. Благодаря уникальному комплексу свойств их относят к суперконструкционным материалам широкого назначения.

Цель работы. В связи с вышеизложенным, целью настоящего исследования была разработка новых способов синтеза полиэфирсульфидсульфонов с использованием реакций нуклеофильного замещения и синтез новых полиэфирсульфидсульфонов различного строения с улучшенными термическими, физико-механическими свойствами, хорошо растворимых в органических растворителях.

Для достижения цели работы был поставлен и решен ряд **научных задач:**

- синтез новых статистических ненасыщенных галогенсодержащих сополиэфирсульфидсульфонов (*со-ПЭСС*) на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (бисфенола С-2) и/или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (бисфенола ТБС-2), сульфида натрия и 4,4'-дихлордифенисульфона с различным сочетанием сульфидных и сульфоновых групп;
- синтез олигоэфирсульфонов (ОЭС) на основе бисфенола С-2 и/или бисфенола ТБС-2) с 4,4'-дихлордифенисульфоном с различными концевыми функциональными группами и различной степени конденсации;
- синтез новых блок-сополиэфирсульфидсульфонов (*блок-со-ПЭСС*) на основе ОЭС с различными концевыми функциональными группами и с различной степенью конденсации с выделением, и без выделения ОЭС;
- изучение физико-химических, теплофизических, механических, реологических характеристик синтезированных олигомеров и полимеров с использованием различных методов анализа с целью установления их состава и структуры;
- выбор оптимальных составов синтезированных *со-ПЭСС* и *блок-со-ПЭСС*, оптимизация и разработка новых эффективных способов их получения.

Научная новизна. В работе впервые выполнено систематическое исследование особенностей синтеза сополиэфирсульфидсульфонов статистического и блочного строения на основе бисфенола С-2 и/или бисфенола ТБС-2, сульфида натрия и 4,4'-дихлордифенисульфона с различным соотношением сульфидных и сульфоновых звеньев.

Выявлены и оптимизированы условия проведения реакции методом нуклеофильного замещения. Введением в макромолекулу ПЭС на основе бисфенолов С-2 и ТБС-2 сульфидных мостиков улучшен ряд эксплуатационных характеристик, как тепло-, термо-, огнестойкость, механические и реологические свойства. Определены закономерности изменения физико-механических, теплофизических свойств в зависимости от строения синтезированных ПЭСС.

Новизна работы подтверждается 6 патентами на изобретение РФ.

Практическая значимость работы состоит в получении новых статистических и блок-сополиэфирсульфидсульфонов, в установлении путей

регулирования структуры и свойств ПЭСС, позволяющий получать полимеры статистического и блочного строения.

Сочетание высоких эксплуатационных свойств позволяет рекомендовать эти полимеры в качестве конструкционных и суперконструкционных материалов. Хорошая растворимость некоторых составов *со*-ПЭСС и *блок-со*-ПЭСС в ряде легколетучих растворителей дает возможность использовать их как пленочные материалы.

Со-ПЭСС и *блок-со*-ПЭСС можно получать на отечественном стандартном оборудовании для производства различных сложных полиэфиров в промышленности.

Методы решения научного исследования. Исследования основаны на использовании комплексного подхода при изучении структуры и свойств синтезированных олигомеров и полимеров. В работе были применены следующие приборы и оборудования: ИК-спектрометр «SPECTRUM TWO» фирмы Perkin Elmer, рентгеновский дифрактометр ДРОН-6.0 фотоэлектроколориметр ФЭК-56М, дюрометр фирмы Hildebrand, твердомер Gotech Testing Machine GT-7016-A3, ДСК «Perkin Elmer DSC 4000», флуоресцентный анализатор Спектроскан МАКС-GV, ТГА анализатор «TGA 4000» фирмы Perkin Elmer, капиллярный вискозиметр, литьевая машина Polytest компании Ray-Ran, испытательная машина Gotech Testing Machine GT-TCS 2000.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования по отработке условий синтеза статистических ПЭСС методом высокотемпературной неравновесной поликонденсации в растворе;
- закономерности синтеза, результаты исследования основных свойств ОС различной степени конденсации;
- результаты оптимизации способов получения ПЭСС блочного строения методом высокотемпературной неравновесной поликонденсации;
- результаты исследования структуры, физико-механических, термических и реологических свойств статистических и блочных ПЭСС.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена с использованием надежных современных методов исследования и приборов, точностью проведения эксперимента, хорошей воспроизводимостью отдельных результатов, согласуемостью с теоретическими положениями, результатами и выводами других авторов. Достоверность результатов подтверждается широким обсуждением на различных всероссийских и международных конференциях и публикациями в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах и патентах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы естественных наук», (Грозный-Махачкала, 17 октября 2020 г.); Международной научной конференции студентов,

аспирантов и молодых учёных «Перспектива – 2020», (22-26 апреля 2020 г.); XVI, XVII, XVIII, XIX, XX Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (ЭУНК КБГУ, 7–11 октября 2020 г., 5–10 июля 2021 г., 4–9 июля 2022 г., 3–8 июля 2023 г., 4–10 июля 2024 г.); Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (Нальчик, 20–24 января 2021 г.); XI и XII Международных научных конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», (Иваново, 20–24 сентября 2021 г, 18–22 сентября 2023 г.); XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, 19–22 сентября 2023 г.), XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2024 (Ivanovo, Russia, July 1-5, 2024).

Финансирование. Отдельные этапы работы выполнены в рамках научного проекта РФФИ № 18-29-18063 «Фундаментальные проблемы создания композиционных материалов и технологий для аэрокосмической отрасли», 2018-2020 гг.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 22 печатные работы, из них 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 2 публикации индексируемые в базе данных Scopus, 6 патентов на изобретение РФ и 8 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в данной работе, были получены автором самостоятельно или в соавторстве, в котором принимал непосредственное участие.

Выбор направления работы, методов исследования, постановка и решение проблемы осуществлялись совместно с научным руководителем. При этом автору принадлежала основная роль в разработке стратегии и тактики исследования, проведении поиска и анализа научно-технической литературы и патентов по тематике диссертационной работы, анализе теоретических данных, подготовке образцов к исследованию, проведении экспериментов, интерпретации полученных экспериментальных результатов и формулировке выводов. Автору принадлежит основная роль в написании и публикации научных работ и патентов. Соавторы совместных публикаций участвовали в разработке индивидуальных решений, проведении экспериментов и обработке результатов.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 148 страницах компьютерного текста, включающих введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список использованной литературы. Проиллюстрирована 28 таблицами и 25 рисунками. Список использованной литературы включает 240 источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов», научно-образовательного центра «Композиты России» МГТУ им. Н.Э. Баумана за исследование отдельных физико-

механических свойств и участие в интерпретации полученных результатов, сотрудникам Центра поддержки технологии и инновации КБГУ за всестороннюю помощь при оформлении интеллектуальной собственности.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение диссертационной работы включает обоснование актуальности темы исследования, цель, задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость.

Глава 1. Литературный обзор посвящен анализу основных способов получения, свойств и применения полисульфонов, полифениленсульфида, полифениленсульфидсульфонов и их модификаций.

Глава 2. В экспериментальной части приведены методы их очистки и основные физико-химические характеристики используемых мономеров и растворителей. Описаны методики синтеза олигомеров, полимеров, а также инструментальные методы их анализа.

Глава 3. Синтез и свойства полиэфирсульфидсульфонов

3.1. Получение статистических полиэфирсульфидсульфонов

При получении ароматических конструкционных полиэфиров, таких как полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны, полиарилаты, поликарбонаты используются традиционные диоксисоединения, такие, как 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (бисфенол А), 4,4'-сульфонилдифенол (бисфенол S), 4,4'-дигидроксидифенилметан (бисфенол F), 4,4'-диоксифталофенон, *пара*-дигидроксibenзол. Применение новых мономеров позволит, с одной стороны расширить ассортимент конструкционных термопластов, с другой стороны получить полимеры с комплексом уникальных свойств.

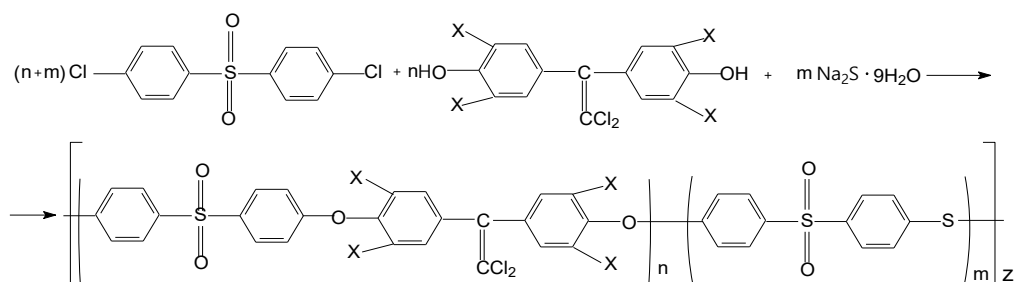
Для получения полиэфирсульфидсульфонов различного строения в работе использованы бисфенолы 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен (бисфенол С-2) и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен (бисфенол ТБС-2).

Наличие в структуре С-2 и ТБС-2 атомов галогена (хлора и брома) подразумевает возможность получения полимеров с повышенной огнестойкостью. Присутствие двойной связи в дихлорэтиленовой группе позволяет проводить дополиконденсацию олигомеров до полимеров высокой молекулярной массы.

Синтез сополиэфирсульфидсульфонов с различным соотношением звеньев $-SO_2-$ и $-S-$ проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения.

Синтез проводили в среде N,N-диметилацетамида (ДМАА), используя в качестве исходных мономеров бисфенолы С-2 и ТБС-2, ДХДФС, сульфид

натрия, K_2CO_3 при температуре кипения ДМАА (165-167⁰ С) по общей упрощенной схеме:



где $X = \text{H}$, в случае использования С-2, $X = \text{Br}$, в случае использования ТБС-2

Процесс поликонденсации проводили при атмосферном давлении в присутствии инертного газа (азота) без удержания воды в реакционной системе. Исследования показали, что образование различных структур также наглядно видно при проведении реакции: в начале реакции раствор имеет светло-голубую окраску, затем переходит в светло-коричневую и, при температуре кипения растворителя, реакционная масса приобретает темно-зеленый цвет.

При оптимизации условий синтеза изучены зависимости значений приведенной вязкости от таких параметров, как природа растворителя, время проведения реакции, соотношения исходных веществ. Основные показатели изучались для ПЭСС статистического строения при эквимольном соотношении бисфенола С-2 и Na_2S .

Изменение приведенной вязкости со временем в различных растворителях показало, что ПЭСС с высокой $\eta_{\text{прив.}}$ получаются в амидных растворителях, как N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде, а в ДМСО значения приведенной вязкости несколько ниже (рис.1).

Образующийся полимер хуже растворяется в ДМСО, чем в ДМАА или ДМФА, что затрудняет освобождение полимера от образовавшейся в процессе синтеза KCl и NaCl . Поэтому полученный в ДМСО ПЭСС необходимо перерастворить в подходящем (ДМАА) растворителе. В случае использования ДМАА или ДМФА отгонку воды можно проводить вплоть до кипения реакционной массы, при этом неорганические соли легко отделяются обычной фильтрацией раствора.

Кроме этого, диметилсульфоксид сильно сольватирует концевые реакционные центры образующихся полимеров, что затрудняет его полное удаление из полимера. Это подтверждается тем, что, даже при многократной отмывке полимера, повторной промывке, после переосаждения из хлороформа в изопропанол следы растворителя сохранялись в ПЭСС, о чем свидетельствовал характерный запах окисленных форм ДМСО при сушке полимеров и при определении ПТР.

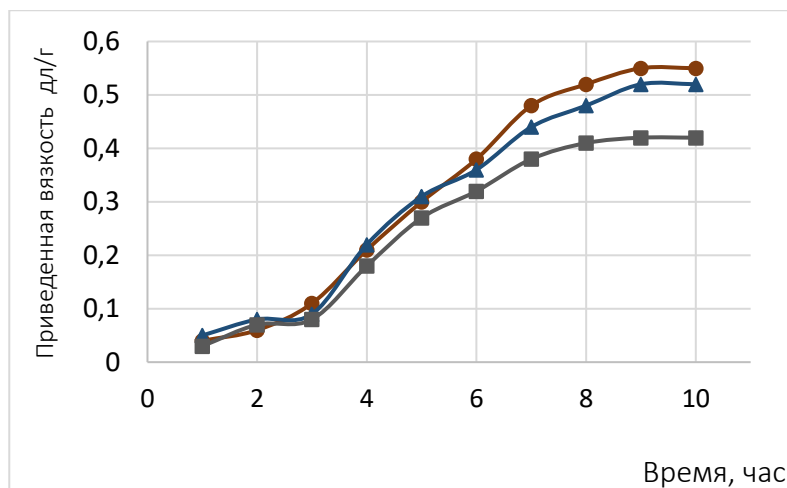


Рис. 1. Изменение $\eta_{\text{прив.}}$ стат-ПЭСС-50-С-2 со временем в различных растворителях: ●- ДМАА, ▲ - ДМФА, ■- ДМСО

Применение N-метилпирролидона для получения ПЭСС также мало перспективно ввиду его высокой стоимости (в 4,5 раза дороже по сравнению с ДМСО и ДМАА) и больших энергетических затрат (температура кипения 202 °С).

В последующем для синтеза ПЭСС в работе использовали в качестве растворителя ДМАА. Еще одним преимуществом ДМАА перед другими использованными растворителями является тот факт, что он хорошо смешивается с водой, что позволяет использовать дистиллированную воду в качестве осадителя полимера из реакционной массы. При этом ПЭСС и неорганические соли легко отмываются от ДМАА горячей водой. Это делает стадию очистки полимера менее трудоемким и затратным.

Во всех случаях для превращения бисфенола С-2 и/или ТБС-2 в более активные дифенолятные группы использовали безводный (прокаленный) карбонат калия (1 моль карбоната калия на 1 моль бисфенола + 30% избытка). Исследование по оптимизации количества бисфенола и карбоната калия показало, что такое соотношение является оптимальным. Изменение приведенной вязкости в процессе синтеза определяли, проводя отбор проб из реакционной массы через каждый 1 час. Определяли вязкость раствора с концентрацией 0,5 г/дл в ДМАА (0,1 г полимера на 20 мл растворителя).

Полиэфирсульфидсульфоны с достаточно высокой приведенной вязкостью получают в диапазоне 6-10 часов синтеза. Причем, заметное нарастание $\eta_{\text{прив.}}$ происходит в промежутке от 4 до 7 часов. Результаты зависимости $\eta_{\text{прив.}}$ ПЭСС от массового соотношения сульфоновых и сульфидсульфоновых групп представлены на рисунке 2.

Результаты исследования показывают, что при синтезе ПЭСС в ДМАА полимеры с более высокой приведенной вязкостью получают, когда в ПЭСС преобладают сульфоновые звенья. Это объясняется тем, что такие ПЭСС лучше растворяются в данном растворителе. Однако даже при содержании сульфидных блоков до 70% моль можно получить высокомолекулярные ПЭСС. При более высоких содержаниях сульфидных групп не удастся получить высокомолекулярные ПЭСС.

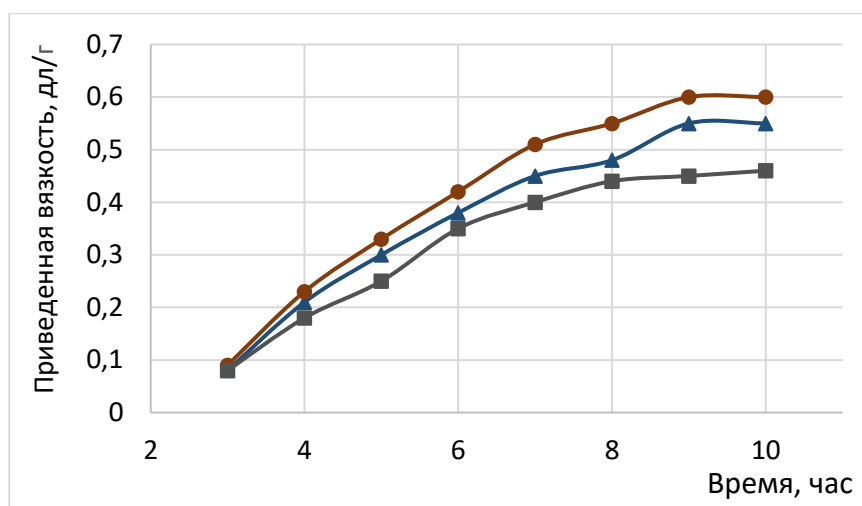


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ ПЭСС со временем от состава:
 ●- стат-ПЭСС-70-С-2, ▲ – стат-ПЭСС-50-С-2, ■- стат-ПЭСС-30-С-2

При оптимизации метода получения стат-ПЭСС были отработаны методики с использованием азеотропообразователя (хлорбензол, толуол) и без него, поскольку сульфид натрия, используемый в работе, содержал кристаллизационную воду. Основные результаты представлены на рисунке 3.

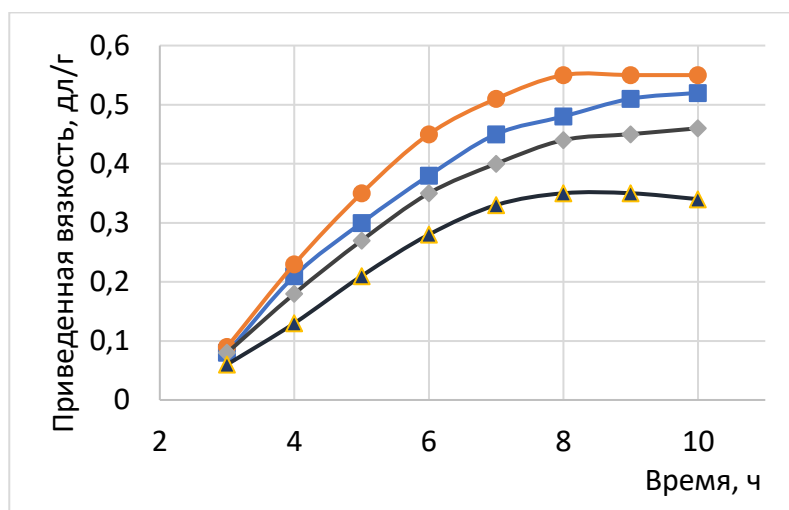


Рис. 3. Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ ПЭСС со временем от состава:
 ▲ – стат-ПЭСС-50-С-2 без азеотропообразователя
 ■ – стат-ПЭСС-90-С-2 без азеотропообразователя
 ● – стат-ПЭСС-90-С-2 в присутствии азеотропообразователя
 ◆ – стат-ПЭСС-50-С-2 в присутствии азеотропообразователя

Исследования показали, что при небольших содержаниях сульфидных групп, проведение поликонденсации в отсутствие азеотропообразователя существенно не влияет на выход и приведенную вязкость полимера. При содержании сульфидсульфоновых групп в сополимере 30 % моль и более приведенная вязкость существенно выше при поликонденсации с использованием хлорбензола в качестве азеотропообразователя. Причем нарастание вязкости происходит за более короткий промежуток времени. Однако, при использовании толуола, в качестве азеотропообразователя, легко отслеживать количество выделенной воды.

В работе процесс блокирование концевых НО-групп осуществляли за счет избытка одного из исходных мономеров – ДХДФС.

Таким образом, оптимизация процесса синтеза стат-ПЭСС привели к следующим результатам: в качестве растворителя – ДМАА, время синтеза - 6-

8 часов, температура реакции – 165-170⁰С (температура кипения ДМАА), без или с использованием азеотропообразователя в зависимости от состава. Данные условия в дальнейшем позволили получить ПЭСС заданного строения и состава.

С использованием ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеноструктурного, рентгенофлуоресцентного анализов исследованы состав и строение ПЭСС.

В таблице 1, 2 и на рисунках 4-6 представлены данные элементного (определение содержания углерода), рентгенофлуоресцентного анализов и ИК-спектроскопии.

Таблица 1

Данные элементного и рентгенфлуоресцентного анализа *стат*-ПЭСС

ПЭСС	C*	S	Cl	Br
<i>стат</i> -ПЭСС-50-С-2	61,37/62, 05	+	+	-
<i>стат</i> -ПЭСС-50-ТБС-2	43,09/44,15	+	+	+

*- данные элементного анализа: в числителе вычислено, в знаменателе найдено

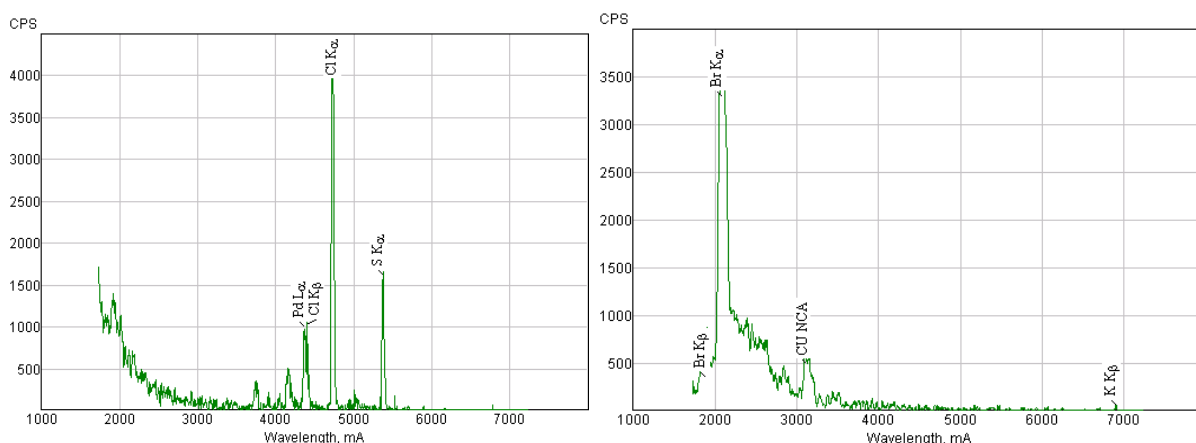


Рис. 4. Рентгенофлуоресцентный анализ *стат*-ПЭСС-70-С-2 и *стат*-ПЭСС-70-ТБС-2

Таблица 2

Данные ИК-спектроскопии

ПЭСС	ν , см-1	Основные группы
<i>Стат</i> -ПЭСС-п-С-2	920-940 980 1150-1170, 1300, 1320 560-570	-O- >C=CCl ₂ -SO ₂ - -S-
<i>Стат</i> -ПЭСС-п-ТБС-2	920-940 980 1150-1170, 1300, 1320 560-580 500-600	-O- >C=CCl ₂ -SO ₂ - -S- Ar-Br

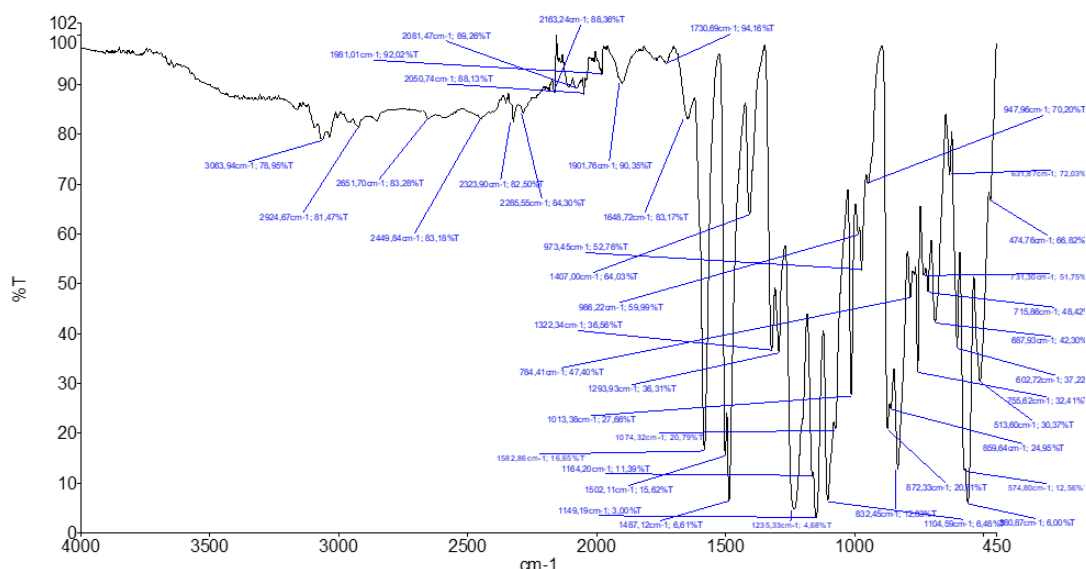


Рис. 5. ИК спектр *stat*-ПЭСС-50-С-2

Содержание брома, серы и хлора, найденные с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, меняется в зависимости от их количественного содержания в ПЭСС.

Интенсивности полос поглощения основных групп на ИК-спектрах зависит от их содержания (%). Так, например, интенсивности поглощения в области $980\text{--}960\text{ см}^{-1}$ зависит от содержания остатка бисфенола С-2.

На ИК-спектрах блокированных ПЭСС отсутствуют полосы поглощения в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, соответствующие гидроксильным группам, что свидетельствует о полноте вступления бисфенолов в реакцию.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные полимеры обладают аморфной структурой. Полиэфирсульфон, содержащий 70% моль. полиэфирсульфидсульфоновых звеньев, имеет небольшие включения кристаллической фазы. Максимум аморфного состояния для всех составов ПЭСС находится при угле отклонения $2\theta=180$.

Изучение микрофотографии СЭМ (рис. 6) образцов показало наличие пор разного диаметра.

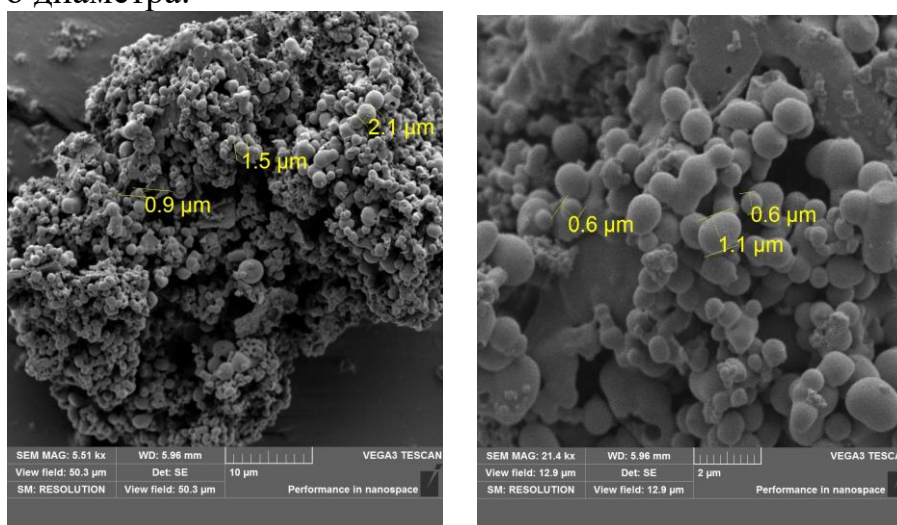


Рис. 6. Микрофотографии СЭМ для *stat*-ПЭСС-10-С-2

Полидисперсность синтезированных *стат*-ПЭСС и блок-со-ПЭСС оценивали методом турбидиметрического титрования (зависимость оптической плотности D от объема осадителя) на фотокалориметре ФЭК 56М (рис. 7).

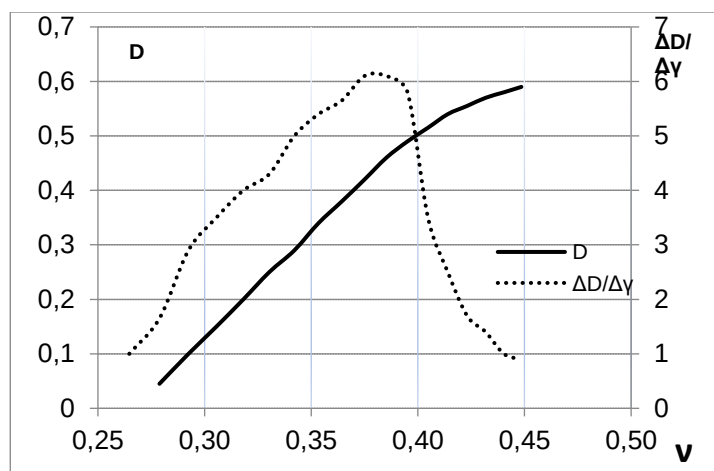


Рис.7. Кривые интегральная (D) и дифференциальная ($\Delta D/\Delta v$) турбидиметрического титрования *стат*-ПЭСС-70 -С-2

Исследования также показали, что дифференциальные кривые ММР всех образцов имеют унимодальный характер, что свидетельствует о формировании сополимеров, а не просто смеси двух гомополимеров.

3.2. Получение блок-сополиариленсульфидсульфонов

С целью оптимизации методов получения полиэфирсульфидсульфонов и регулирования некоторых свойств за счет порядка чередования мономеров или длины олигомерных участков получены олигосульфоны (ОС) различной степени конденсации на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и/или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена различными способами: 1) с выделением и последующим использованием ОС в качестве одного из исходных веществ; 2) без выделения ОС (1 стадия синтеза) из реакционной массы при получении полиэфирсульфидсульфонов блочного строения (*блок-со*-ПЭСС).

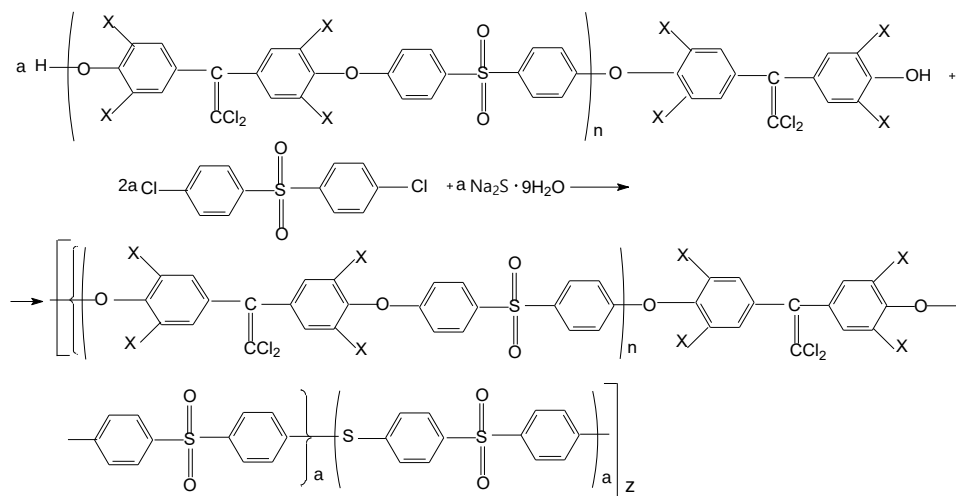
При втором способе получения *блок-со*-ПЭСС, загрузку исходных веществ проводили в два этапа. Загрузку компонентов осуществляли таким образом, чтобы соотношение бисфенола С-2 (бисфенола ТБС-2) и ДХДФС в первом случае количество бисфенола на 1 моль больше ДХДФС, во втором случае количество ДХДФС на 1 моль больше, чем количество бисфенола. На втором этапе в реакционную смесь вносили оставшуюся часть 4,4'-дихлордифенилсульфона и теоретически рассчитанное количество сульфида натрия.

При проведении поликонденсации с использованием готовых олигомеров (первый вариант), сначала получали ОС на основе ДХДФС и С-2 (ТБС-2) заданной n степени конденсации.

Синтезированы олигосульфоны определенной степени конденсации с концевыми фенольными группами и/или дигалогенидными группами.

В первом случае синтез олигосульфонов проводили в диметилсульфоксиде (ДМСО) при температуре 140-145⁰С в течение 2 часов после добавления ДХДФС.

Полученные ОС с концевыми фенольными группами использовали для получения блок-со-ПЭСС:



На основе ОС с концевыми дигалогенидными группами использовали для получения блок-со-ПЭСС по двум упрощенным схемам:

Схема 1:

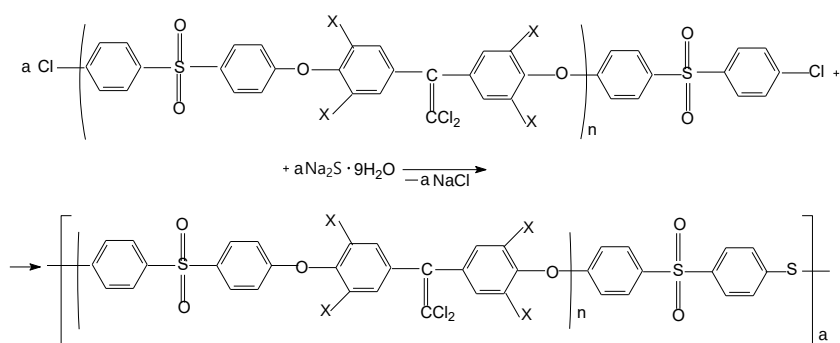
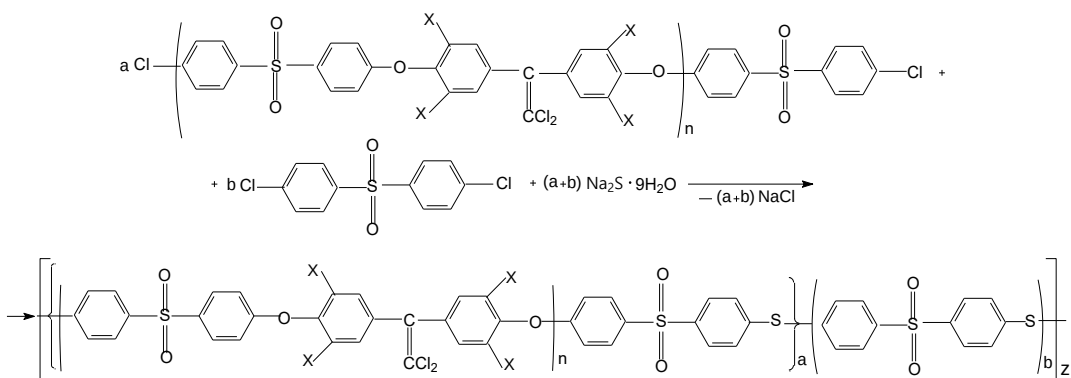


Схема 2:



где X = H, в случае использования С-2, X=Br, в случае использования ТБС-2

Как видно из представленных схем, блок-со-ПЭСС, полученные разными способами так с использованием олигосульфонов с различными концевыми группами, как и с использованием олигосульфонов с одинаковыми концевыми группами, но разными способами имеют различную структуру и различное соотношение основных групп в макроцепи.

3.3. Свойства полиэфирсульфидсульфонов статистического и блочного строения

Известно, что в случае блок-сополимеров свойства во многом определяются степенью поликонденсации исходных олигомеров и их соотношением в макроцепи. Для ПЭСС основные свойства будут определяться не только строением исходных бисфенолов, соотношением сульфоновых ($-\text{SO}_2$) и сульфидных ($-\text{S}-$) групп, но и степенью поликонденсации исходных олигосульфонов.

Растворимость и химическая стойкость полиэфирсульфидсульфонов

В таблице 4 представлена растворимость *стат*-ПЭСС в зависимости от состава.

Таблица 4

Растворимость *стат*-ПЭСС в зависимости от состава

Содержание эфирсульфоновых звеньев, мол. % / Растворитель	100	90	70	50	30	10	0
1,2-дихлорэтан	Р	Р	Р	Р	Р	НБ	Н
Толуол	Н	Н	Н	НБ	НБ	НБ	НБ
Хлорбензол	НБ	НБ	НБ	Н	Н	Н	Н
ДМАА	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Н-метилпирролидон	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
ДМФА	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
ДМСО	Р	Р	НБ	НБ	НР	НР	НР

где: Р – растворяется; НБ- набухает; Н – не растворяется.

В составах *стат*-ПЭСС в которых преобладают сульфоновые блоки хорошо растворимы в хлорированных растворителях и ДМСО. *Стат*-ПЭСС во всем концентрационном интервале растворимы в таких амидных растворителях, как ДМАА и ДМФА. Высокую растворяющую способность проявляет также Н-метилпирролидон. Растворимость ПЭСС с высоким содержанием полисульфоновых звеньев сравнима с растворимостью полисульфона. Растворимость ПЭСС с содержанием сульфидсульфоновых групп 90 мол.% и более близка к полифениленсульфиду.

Синтезированные *стат*- и *блок-со*-ПЭСС, как показали исследования, обладают высокой стойкостью к различным агрессивным средам. Так, например, они стойки в аммиаке, уксусной и фосфорной кислотах различной концентрации и перекиси водорода. В ацетоне, толуоле и тетрагидрофуране частично набухают или растрескиваются (пленочные образцы), в концентрированных азотной и серной кислотах разрушаются (табл.5).

Для некоторых составов *стат*-ПЭСС исследовано водопоглощение. Полученные результаты представлены на рис.8.

Таблица 5

Химическая стойкость ПЭСС в некоторых реактивах

Химическая стойкость ПЭСС при 20 ⁰ С	Стат-ПЭСС- 50-С-2	Стат-ПЭСС-50- ТБС-2	Блок-со- ПЭСС-10С-2 (ОН)
Аммиак (10%)	+	+	+
HNO ₃ (конц.)	-	-	-
Диметилкетон	0	0	0
Дибутиловый эфир	0	-	0
Бис(2-этилгексил)фталат	0	0	0
Диэтилкетон	-	-	-
Ксилол	0	0	0
Пропанол-2	-	0	-
Серная кислота (конц.)	-	-	-
Тетрагидрофуран	0	0	0
Толуол	0	0	0
CH ₃ COOH (разбавл.)	+	+	+
CH ₃ COOH (конц.)	+	+	+
HBr (20%)	-	-	-
H ₃ PO ₄ (40%)	+	+	+
H ₃ PO ₄ (80%)	+	+	+
H ₂ O ₂ (50%)	+	+	+

где: (+) – химически стойки; 0 - частично разрушает (растрескивается); (-) – разрушает

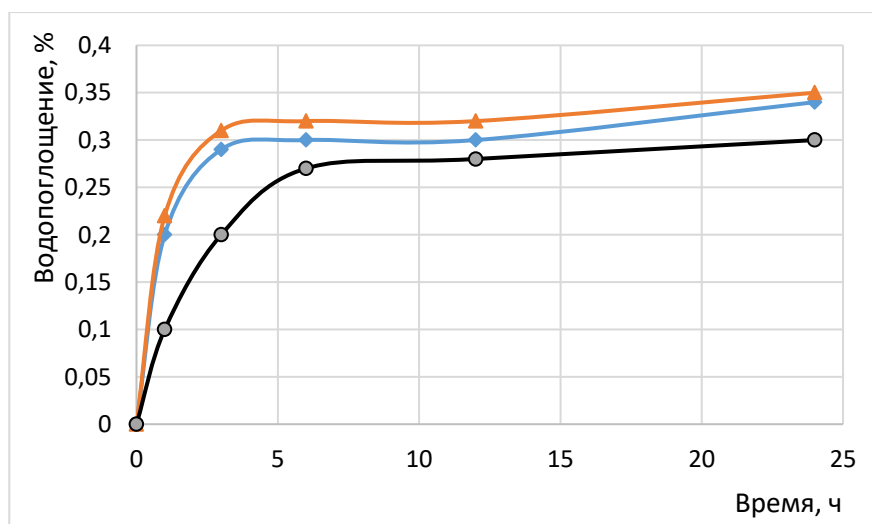


Рис. 8. Водопоглощение (%) для стат-ПЭСС -50-С-2(●), стат-ПЭСС -90-С-2 (◆) и стат-ПЭСС-50-ТБС-2(▲)

Для всех образцов водопоглощение после 24 часов пребывания в воде не превышает 0,3-0,35%. Лучшей водостойкостью обладают ПЭСС на основе бисфенола С-2, что, вероятно, связано с более плотной упаковкой макромолекул. Составы образцов, где преобладают сульфидные группы, водопоглощение также ниже.

Термические свойства полиэфирсульфидсульфонов

Исследования температурных переходов, проведенные с помощью дифференциального сканирующего калориметра, показали, что синтезированные ПЭСС имеют высокую теплостойкость. По данным ДСК, T_c с увеличением мольной доли звеньев полисульфидсульфонов в цепи возрастают от 195°C до 225°C для ПЭСС на основе С-2 и от 205°C до 240°C для ПЭСС на основе ТБС-2 (рис.9).

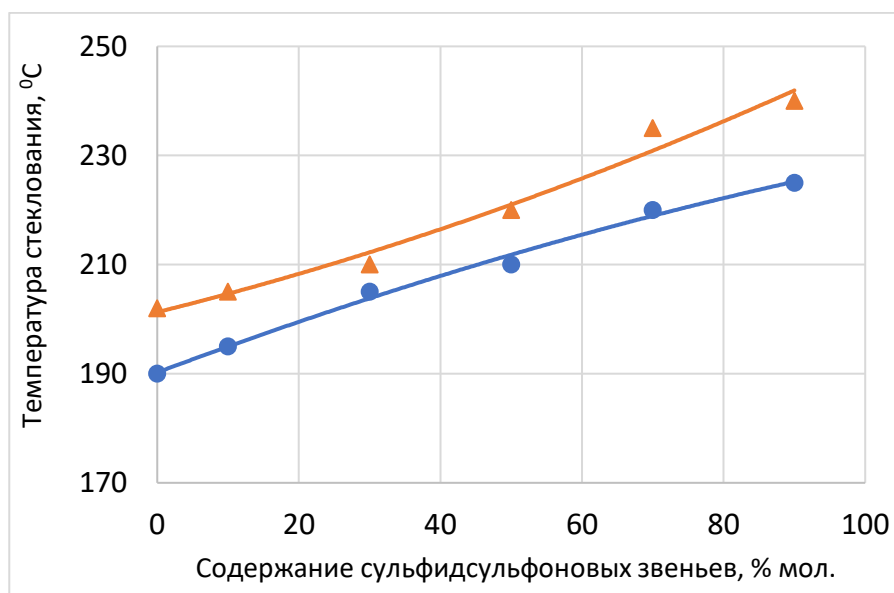


Рис.9. Зависимость T_c стат-ПЭСС от содержания сульфидсульфоновых звеньев: ● - стат-ПЭСС на основе бисфенола С-2, ▲ - стат-ПЭСС на основе бисфенола ТБС-2

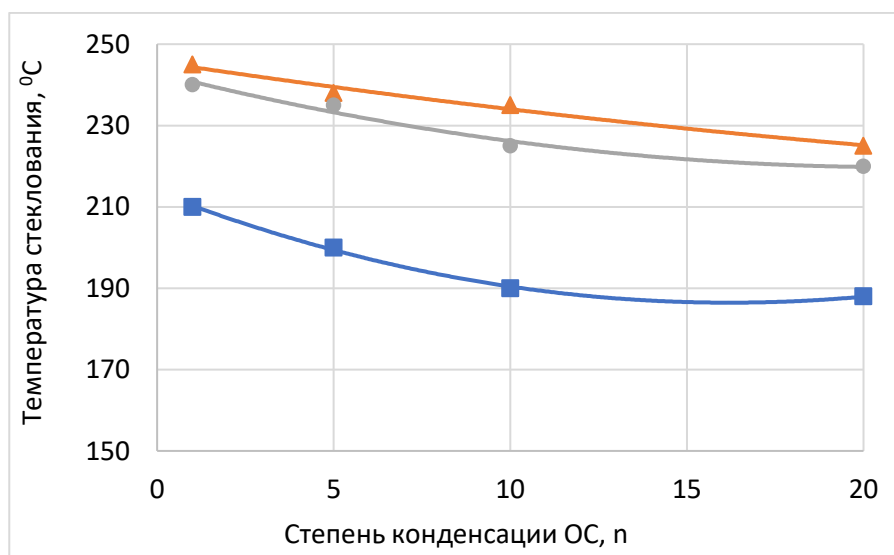


Рис.10. Зависимость T_c блок-со-ПЭСС от степени конденсации ОС: ■ блок-со-ПЭСС-nC-2(Cl) по способу I; ● - блок-со-ПЭСС-nC-2(OH); ▲ - блок-со-ПЭСС-nC-2(Cl) по способу II

В отличие от ПЭСС со статистическим распределением звеньев, в случае БСП увеличение степени конденсации ОС не влияет на теплостойкость (в случае получения блок-со-ПЭСС-nC-2(Cl) и блок-со-ПЭСС-nТБС-2(Cl) по способу 1), либо несколько снижается. Наибольшие значения T_c наблюдаются в ряду блок-со-ПЭСС-nC-2(Cl), полученные по второму способу (рис. 10, 11).

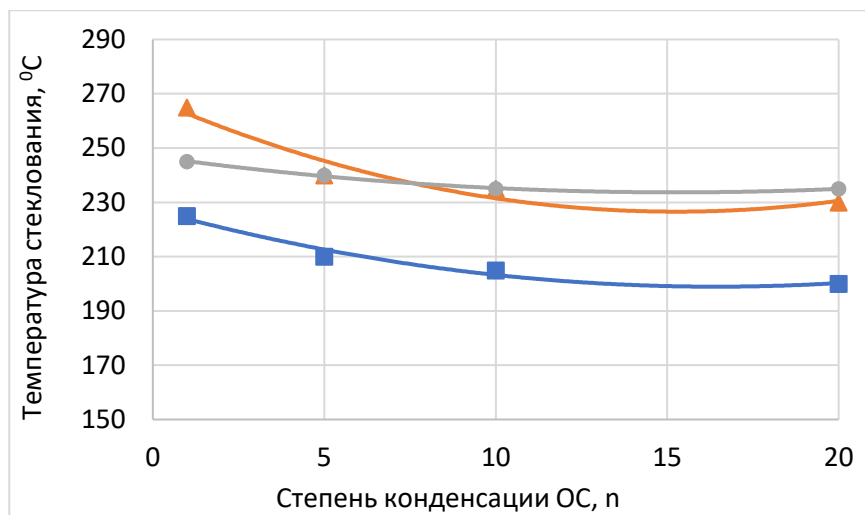


Рис.11. Зависимость T_g блок-со-ПЭСС от степени конденсации ОС:
 ■ блок-со-ПЭСС-пТБС-2(Cl) по способу I; ● - блок-со-ПЭСС-пТБС-2(OH); ▲ - блок-со-ПЭСС-пТБС-2(Cl) по способу II

Изучение термостойкости ПЭСС показало, что все составы устойчивы при нагревании на воздухе до 400°C. На всех кривых ДТГ для всех составов наблюдается четко выраженные два перегиба. Первый перегиб наблюдается в интервале температур 450-480°C. В этом интервале температур происходит истощение фрагментов наиболее подверженных термоокислению. Второй перегиб наблюдается при 600°C и выше.

Анализ ДТГ кривых ДТА показал, что при температуре выше 550°C скорость разложения уменьшается и заканчивается практически без образования коксового остатка. Плато на кривых ДТГ в области 450-500°C, по-видимому, связано с частичной сшивкой по двойной связи дихлорэтиленовой группы, т.е. наряду с процессами разложения идут процессы сшивки.

Таблица 6

Данные термогравиметрического анализа ПЭСС

ПЭСС	Т потери массы, °C		
	2%	50%	90%
Стат-ПЭСС-90-С-2	425	475	680
Стат-ПЭСС-50-С-2	410	465	660
Стат-ПЭСС-10-С-2	400	450	590
Стат-ПЭСС-90-ТБС-2	410	430	620
Стат-ПЭСС-50-ТБС-2	405	420	600
Стат-ПЭСС-10-ТБС-2	400	410	585
Блок-со-ПЭСС-ОС-10С-2(OH)	420	450	615
Блок-со-ПЭСС-ОС-10С-2(Cl)	410	435	595
Блок-со-ПЭСС-ОС-10ТБС-2(OH)	410	420	570
Блок-со-ПЭСС-ОС-10ТБС-2(Cl)	405	425	570

Увеличение содержания сульфидсульфоновых звеньев в стат-ПЭСС приводит к снижению термостойкости с 420°C до 400°C в зависимости от состава, т.е. имеется прямая связь между содержанием -S- связей и

термостойкостью ПЭСС полимеров. Для *блок-со-ПЭСС* увеличение степени конденсации ОС приводит к увеличению термостойкости.

Огнестойкость полиэфирсульфидсульфонов

Основным показателем для оценки огнестойкости полученных ПЭСС явились значения кислородного индекса (КИ). Также теоретически вычисляли для некоторых составов ПЭСС, не содержащих атомы брома, КИ по уравнению: $KI = 29,5 + 12,2X$, где X- мольная доля С-2

Данные результаты представлены на рис. 12, 13 и табл. 7.

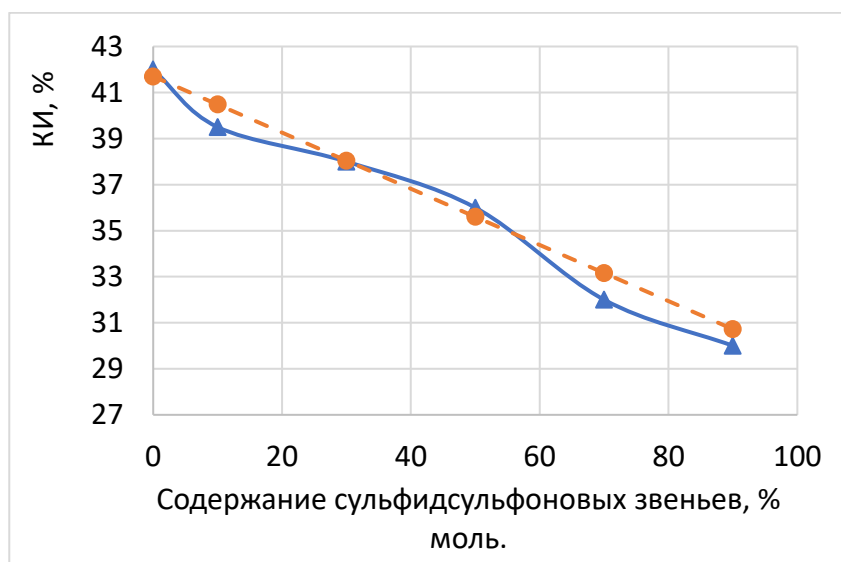


Рис. 12. Зависимость КИ от состава *стат-ПЭСС-п-С-2*: (●) – расчетные (▲) –экспериментальные данные

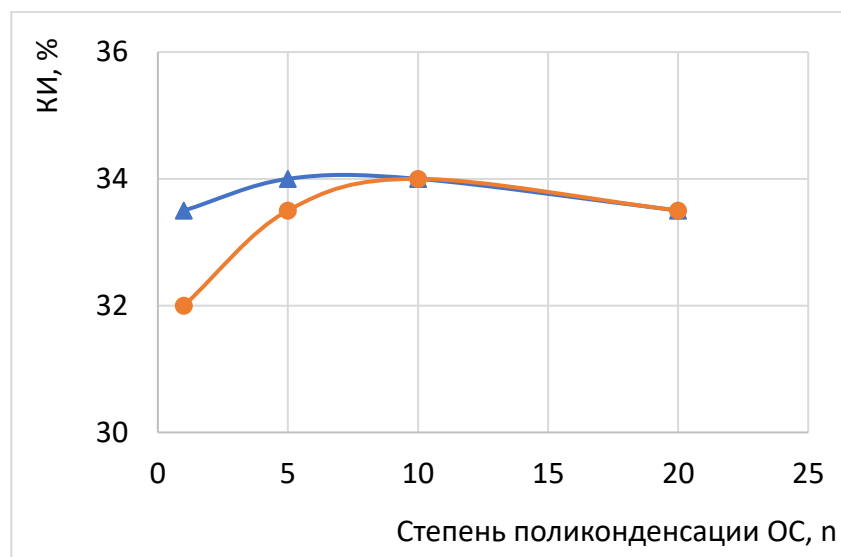


Рис. 13. Зависимость КИ от степени конденсации п ОС: (▲) -*блок-со-ПЭСС-п-С-2* (ОН), (●) – *блок-со-ПЭСС-п-С-2* (Cl)

В *блок-ПЭСС* изменение степени конденсации олигосульфонов мало влияет на КИ. Расхождение КИ в зависимости от способа получения БСП более выражено при использовании более коротких (n= 1-5) ОС. Значение кислородного индекса также мало зависит от способа получения *блок-со-ПЭСС* и лежит в пределах 31-35%.

Таблица 7

Значения кислородного индекса ПЭСС на основе бисфенола ТБС-2

ПЭСС	Содержание галогенов, % масс.		
	-Cl	-Br	КИ _{эксп.}
ПЭС-ТБС-2	8,744	39,413	57,5
<i>Стат</i> -ПЭСС-90-ТБС-2	8,456	37,617	55,5
<i>Стат</i> -ПЭСС-70-ТБС-2	7,729	34,844	50,0
<i>Стат</i> -ПЭСС-50-ТБС-2	6,694	30,173	47,5
<i>Стат</i> -ПЭСС-30-ТБС-2	5,100	22,988	43,0
<i>Стат</i> -ПЭСС-10-ТБС-2	2,328	10,380	41,5
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-1ОС-ТБС-2(ОН)	7,577	34,155	50,5
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-ТБС-2(ОН)	8,505	38,336	53,5
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-20ОС-ТБС-2(ОН)	8,617	38,841	56,0
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-1ОС-ТБС-2(Cl) I	6,643	29,944	47,0
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-ТБС-2(Cl) I	8,403	37,875	45,0
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-20ОС-ТБС-2(Cl) I	8,528	38,441	44,5
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-1ОС-ТБС-2(Cl) II	5,559	22,861	44,0
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-ТБС-2(Cl) II	8,270	34,001	47,5
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-20ОС-ТБС-2(Cl) II	8,500	34,956	50,5

В ПЭСС на основе бисфенола ТБС-2 значения кислородного индекса гораздо выше, чем на основе бисфенола С-2 аналогичного строения. В ряду статистических ПЭСС на основе ТБС-2 с увеличением сульфидсульфоновых групп также как и в случае С-2 происходит уменьшение КИ. В случае ПЭСС блочного строения, полимеры, полученные с использованием ОС с концевыми фенольными группами, обладают большими значениями КИ, чем ПЭСС на основе ОС с концевыми хлоридными группами.

Как видно из таблицы, кислородный индекс как ПЭСС статистического, так и блочного строения, зависит от содержания атомов хлора, в случае 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена еще и от содержания атомов брома. Для статистических ПЭСС с увеличением содержания сульфидсульфоновых звеньев уменьшается содержания дихлорэтиленовых групп, в случае *блок-со*-ПЭСС увеличение степени конденсации ОС изменение содержания дихлорэтиленовых групп незначительное, а, следовательно, и значения КИ практически не меняется.

В случае использования 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена разрыв связи С-Br (57 ккал/моль) происходит легче по сравнению с С-Cl (70 ккал/моль) и значение КИ больше.

Деформационно-прочностные свойства ПЭСС

Деформационно-прочностные свойства синтезированных *стат*-ПЭСС зависят от соотношения сульфоновых и сульфидных групп и в меньшей степени от способа получения. Так, ПЭСС, макромолекулы которых обогащены сульфоновыми группами проявляют пластическую деформацию, а ПЭСС,

обогащенные сульфидными группами, проявляют упругую деформацию. Для таких ПЭСС не образуется «шейка».

Разрывная прочность и относительное удлинение при разрыве зависят от строения и способа получения ПЭСС. Для статистических ПЭСС на основе С-2 с увеличением сульфидсульфоновых звеньев разрывная прочность увеличивается и несколько снижается относительное удлинение. Аналогичная картина наблюдается и для ПЭСС на основе 1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (табл. 8, 9). Это дает основание предполагать, что данные ПЭСС можно отнести к полимерам конструкционного назначения.

Таблица 8

Механические свойства ПЭСС

ПЭСС	σ_p МПа	ε_p %	E (изгиб) МПа	E (раст.) МПа
<i>Стат</i> -ПЭСС-90-С-2	73,5	22,5	3710	2390
<i>Стат</i> -ПЭСС-50-С-2	82,5	15,5	3670	2450
<i>Стат</i> -ПЭСС-10-С-2	90,0	7,0	3950	2990
<i>Стат</i> -ПЭСС-90-ТБС-2	92,0	10,0	3880	2550
<i>Стат</i> -ПЭСС-50-ТБС-2	98,5	7,5	3970	2700
<i>Стат</i> -ПЭСС-10-ТБС-2	102,0	5,5	3990	3010
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-С-2(ОН)	75,5	12,0	3550	2440
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-ТБС-(ОН)	88,5	6,5	3650	2590
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-С-2(Cl)	80,5	11,5	3420	2550
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-ТБС-2(Cl)	91,0	5,5	3860	3110

Таблица 9

Значения механических показателей ПЭСС

ПЭСС	A_p по Изоду* кДж/м ²	A_p по Изоду** кДж/м ²	Твердость по Шору***
<i>Стат</i> -ПЭСС-50-С-2	Не разрушается	8,5	79
<i>Стат</i> -ПЭСС-50-ТБС-2	Не разрушается	9,0	85
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-С-2(ОН)	Не разрушается	8,7	84
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-ТБС-(ОН)	Не разрушается	9,4	92
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-С-2(Cl)	Не разрушается	8,5	89
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-ТБС-2(Cl)	Не разрушается	9,1	90

*-без надреза, **-с надрезом, ***- шкала D.

В БСП данные показатели зависят от степени конденсации олигосульфонов. С увеличением степени конденсации разрывная прочность несколько снижается и повышается эластичность *блок-со*-ПЭСС. Среди трех рядов

ПЭСС блочного строения наиболее оптимальными значениями обладают БСП, полученные на основе ОС с концевыми фенольными группами.

Показатель текучести расплава ПЭСС

ПТР для *стат*-ПЭСС и *блок-со*-ПЭСС в зависимости от состава лежат в пределах 6-12 г/10 мин. Значения ПТР для *стат*-ПЭСС на основе бисфенола С-2 (выдерживание расплава в канале в течение 10 мин и 20 мин.) от исходных значений ПТР отличаются на 2-5 % в сторону увеличения, что свидетельствует о возможной частичной сшивке полимеров по двойной связи по дихлорэтиленовым группам.

Таблица 10

Значения ПТР и коэффициента термостабильности ПЭСС

ПЭСС	ПТР, 10 г/мин	Коэффициент термо- стабильности
<i>Стат</i> -ПЭСС-90-С-2	6,8	1,07
<i>Стат</i> -ПЭСС-90-ТБС-2	7,5	0,99
<i>Стат</i> -ПЭСС-50-С-2	11,2	1,05
<i>Стат</i> -ПЭСС-50-ТБС-2	11,8	0,98
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-С-2(Сl)	9,5	1,02
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-ТБС-2(Сl)	9,6	1,05

Для исследованных образцов наблюдалось сохранение прозрачности, что подтверждает термическую стойкость при данных температурных режимах переработки. Данные ПТР показывают, что исследованные составы ПЭСС как статистического, так и блочного строения, могут перерабатываться обычными для термопластов методами.

Таблица 11

Сравнительные характеристики некоторых составов ПЭСС и ПСн

Показатели	<i>Стат</i> - ПЭСС- 50-С-2	<i>Стат</i> - ПЭСС-50- ТБС-2	<i>Блок-со</i> - ПЭСС- 10ОС- ТБС-2(ОН)	<i>Блок-со</i> - ПЭСС- 10ОС- ТБС-2(Сl)	ПСн (пром.)
T _с , °С (ДСК)	108	220	235	232	180*
T _{2%-ной} потери массы (воздух)	410	400	410	405	400
σ _p , МПа	82,5	98,5	88,5	91,0	70-75
ε _p , %	15,5	7,5	12,0	5,5	20-40
E, ГПа	2,45	2,70	2,59	2,55	2,5
A _p , кДж/м ² по Изоду с надрезом	8,5	9,0	9,4	9,1	3,0
КИ, %	36,0	47,5	53,5	47,5	32
ПТР, г/10мин.	11,2	11,8	-	10,5	6,7

*- данные термомеханического анализа

В таблице 11 представлены некоторые составы синтезированных ПЭСС, в сравнении с промышленным полисульфоном, представляющим наибольший интерес для практического использования.

В целом, разработка ПЭСС с высокими деформационно-прочностными характеристиками и другими улучшенными свойствами открывает новые перспективы для использования этих материалов в различных отраслях промышленности. Основными областями применения синтезированных конструкционных и пленочных материалов могут быть электронная, авиационная, космическая и другие отрасли промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом высокотемпературной поликонденсации в растворе по реакции нуклеофильного замещения синтезированы новые ароматические полиэфирсульфидсульфоны различного состава и строения, содержащие различные мостиковые ($-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}_2-$) и функциональные ($>\text{C}=\text{CCl}_2$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$) группы. Разработаны новые способы их получения, установлены кинетические закономерности синтеза и изучены их основные физико-химические показатели. Показано, что, с учетом особенностей $\text{SN}_{2\text{аром}}$ механизма и факторов химического строения исходных мономеров, регулируя соотношения, порядок ввода в реакцию исходных компонентов, степень поликонденсации олигосульфонов, можно получить полиэфирсульфидсульфоны статистического и блочного строения.
2. С помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрического, флуоресцентного, вискозиметрического, рентгеноструктурного, элементного, турбидиметрического анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии идентифицированы синтезированные олиго-, со- и блок-сополимеры. Определены основные их физико-химические, реологические, механические и термические свойства.
3. Показано, что синтезированные олигоэфирсульфоны с различными функциональными группами и степенями конденсации проявляют высокую реакционную способность в реакциях высокотемпературной поликонденсации при получении *блок-со-полиэфирсульфидсульфонов*. Разработан новый способ синтеза *блок-со-ПЭСС* без предварительного выделения олигомеров, позволяющий ускорить время процесса, получать продукты с количественным выходом (95% и более) и высокой приведенной вязкостью (0,5-0,8 дл/г).
4. Выявлена прямая зависимость химстойкости и механических свойств от содержания $-\text{S}-$ групп в ПЭСС. Увеличение доли $-\text{S}-$ групп положительно влияет на химстойкость и механические характеристики полимеров (73,5-102 МПа), а увеличение степени конденсации олигосульфонов и введение атомов брома повышает растворимость полимеров.

Термостойкость ПЭСС выше 400° С, а значения КИ составляет 30-57,5% в зависимости от состава.

5. Высокие физико-механические свойства синтезированных ПЭСС дает основание отнести их к классу полимеров конструкционного назначения, экономичность и эффективность разработанных способов синтеза, возможность использования стандартного оборудования для получения полисульфонов и полиэфирсульфонов в промышленности позволяют отнести их к промышленно перспективным полимерным материалам.

Список основных публикации по теме диссертационной работы:

статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. Инаркиева, З.И. Конденсационные мономеры на основе хлорала / З. И. Инаркиева, З. Х. Султыгова, А. Х. Саламов, М.М. Парчиева, **М.А. Ялхороева**, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 39-42.
2. **Ялхороева, М.А.** Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными характеристиками / **М.А. Ялхороева**, М. М. Парчиева, А.А. Конгапшев, З.И. Инаркиева, Е.Б. Барокова, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. 10, № 3. – С. 56-59.
3. Парчиева, М.М. Синтез ароматических полиэфирсульфонов блочного строения / М.М. Парчиева, **М.А. Ялхороева**, Р.Ч. Бажева З.И. Инаркиева, Е.Б. Барокова, А.М. Хараев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. 10, № 3. – С. 42-45.
4. **Ялхороева, М.А.** Галогенсодержащие сополиэфирсульфонсульфиды / **М.А. Ялхороева**, М.М. Парчиева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Т. 12, № 6. – С. 72-76.
5. Хараев, А.М. Галогенсодержащие ненасыщенные полиариленэфиркетоны / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, М.М. Парчиева, **М.А. Ялхороева**, З.И. Инаркиева, Д.А. Алакаева // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2024. – № 9. – С. 23-28. - DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-9-23-28.
6. Хараев, А.М. Синтез и свойства галогенсодержащих ненасыщенных полиариленэфиров / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Д.А. Алакаева, **М.А. Ялхороева**, М.М. Парчиева, Э.А. Бажева // Пластические массы. – 2025. – № 1. – С. 17-20. – DOI 10.35164/0554-2901-2025-01-17-20.

статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Web of Science и Scopus:

7. Sultigova, Z. High performance aromatic polyethersulfones / Z. Sultigova, Z. Inarkieva, **M. Yalkhoroeva**, R. Bazheva, A. Kharaev // Key Engineering

- Materials. – 2020. – Vol. 869 KEM. – P. 21-27. – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.869.21.
8. Kharaev, A. M. Aromatic Polyethersulfones with Improved Physical and Mechanical Indices / A.M. Kharaev, R.C. Bazheva, A.A. Kongapshev, M.M. Parchieva, **M.A. Yalkhoroeva**, Z.I. Inarkieva // Polymer Science, Series D. – 2021. – Vol. 14, No. 2. – P. 280-283. – DOI 10.1134/S1995421221020118.
- публикации в других изданиях:*
9. Саламов, А.Х. Полифениленсульфид- суперконструкционный пластик с выдающимися характеристиками / А.Х. Саламов, К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, А.Э. Байказиев, М.А. **Ялхороева** // Перспективные инновационные проекты молодых ученых: Матер. VII Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Нальчик, 27–31 октября 2017 года. – Нальчик, 2017. – С. 71-72.
10. Бажева, Р.Ч. Ароматические сополиэфирсульфоны. Синтез и свойства / Р.Ч. Бажева, **M.A. Ялхороева**, М.М. Парчиева, З.И. Инаркиева // Актуальные проблемы естественных наук: Матер. Всерос. научно-практ. конф. с междунар. участием. Грозный, ЧГПУ, 2020. – С. 184-189.
11. **Ялхороева, М.А.** Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными характеристиками / **М. А. Ялхороева**, Р. Ч. Бажева, А.З. Бажев, А.М. Хараев, З.Х. Султыгова, М.М. Парчиева, З. И. Инаркиева // Новые полимерные композиционные материалы: Матер. XVI Междунар. научно-практ. конф. – Нальчик, 2020. – С. 508-511.
12. Хараев, А.М. Огнестойкие сополиэфиры / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, М.М. Парчиева **M.A. Ялхороева**, З.И. Инаркиева // Кластер Конференций к 90-летию со дня рождения Геннадия Алексеевича Крестова. – Иваново, 2021. – С. 321-322.
13. **Ялхороева, М.А.** Галогенсодержащие полиэфирсульфонсульфиды / **M.A. Ялхороева**, М.М. Парчиева, З.И. Инаркиева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Матер. XVIII Междунар. научно-практ. конф. – Нальчик, 2022. – С. 395.
14. **Ялхороева, М.А.** Синтез и свойства полиариленсульфидсульфонов / **M.A. Ялхороева**, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // XII Междунар. научн. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – Иваново, 2023. – С. 166-167.
15. **Ялхороева, М.А.** Галогенсодержащие огнестойкие блок-сополиэфиры / **M.A. Ялхороева**, М.М. Парчиева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, З.И. Инаркиева // Полимерные материалы пониженной горючести: Сборник материалов XI Междунар. конф. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2023. – С. 155-157.
16. **Ялхороева, М.А.** Галогенсодержащие статистические полиариленэфирсульфидсульфоны / **M.A. Ялхороева**, М.М. Парчиева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, З.И. Инаркиева // Новые полимерные композиционные

материалы. Микитаевские чтения: Матер. XIX Междунар. научно-практ. конф. – Нальчик, 2023. – С. 472.

патенты на изобретение РФ

17. Патент № 2779763 С1 РФ, МПК С08G 65/40, С08G 75/23. Галогенсодержащие ароматические сополиэфирсульфонсульфиды: № 2021129917: заявл. 14.10.2021: опубл. 13.09.2022 / Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, М.А. **Ялхорова**, М.М. Парчиева, З.И. Инаркиева.
18. Патент № 2752775 С1 РФ, МПК С08G 75/20, С08G 65/40, С08G 75/23. Ароматические сополиэфирсульфоны: № 2020138018: заявл. 19.11.2020: опубл. 03.08.2021 / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркиева, М.М. Парчиева, **М.А. Ялхорова**.
19. Патент № 2752626 С1 РФ, МПК С07С 43/02, С07С 43/285, С07С 43/29. Ароматические полиэфирсы: № 2020110165: заявл. 10.03.2020: опубл. 29.07.2021 / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркиева, М.М. Парчиева, **М.А. Ялхорова**, А.А. Конгапшев.
20. Патент № 2842797 С2 РФ, МПК С08G 65/40; С08G 75/23; С08G 81/00. Блок-сополиэфирсульфидсульфоны и способ их получения: заявл. 06.12.2023: опубл. 02.07.2025 / Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, М.А. **Ялхорова**, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева.
21. Патент № 2844794 С2 РФ, МПК С08G 65/40; С08G 75/23. Блок-сополиэфирсульфидсульфоны: заявл. 08.12.2023: опубл. 06.08.2025 / М.М. Парчиева, **М.А. Ялхорова**, З.И. Инаркиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Р.М. Мартазанова.
22. Патент № 2845375 С1 РФ, МПК С08G 65/40; С08G 75/23, С08G 81/00. Огнестойкие блок-сополиариленэфирсульфидсульфоны: заявл. 12.03.2024: опубл. 18.08.2025 / Р.Ч. Бажева, **А.М. Хараев**, З.И. Инаркиева, **М.А. Ялхорова**, М.М. Парчиева, З.Л. Бесланеева, Д.А. Алакаева.