

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Х.М. БЕРБЕКОВА»
Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

На правах рукописи

Ялхороева 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**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Бажева Рима Чамаловна

Нальчик - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Полисульфоны, получение свойства, применение	11
1.2. Полифениленсульфид, получение свойства, применение	25
1.3. Полифениленсульфидсульфоны, получение, свойства, применение	32
1.4. Химически и физически модифицированные полисульфоны, полифениленсульфиды, полифениленсульфидсульфоны	35
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1. Исходные вещества и методы очистки.....	56
2.2. Методики синтеза исходных мономеров, олигомеров и полимеров.....	58
2.2.1. Синтез 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен(бисфенол С-2) .	58
2.2.2. Синтез 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (бисфенол ТБС-2).....	59
2.2.3. Синтез олигосульфона на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2- дихлорэтен и 4,4'-дихлордифенилсульфона	59
2.2.4. Синтез олигосульфона на основе 1,1-бис(3,5-дибром-4- гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (ТБС-2) и 4,4'-дихлордифенилсульфона	60
2.2.5. Синтез статистических полиэфирсульфидсульфонов на основе 1,1- бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена или 1,1-бис(3,5-дибром-4- гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена.....	60
2.2.6. Синтез статистических полиариленэфирсульфидсульфонов на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена или 1,1-бис(3,5- дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена с использованием азеотропообразователя	61
2.2.7. Синтез блок-сополиэфирсульфидсульфонов на основе С-2 без выделения олигосульфона	62
2.2.8. Синтез блок-сополиэфирсульфидсульфонов с использованием олигосульфонов различной степени конденсации	63
2.3. Методы исследования.....	64

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИР- СУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ	68
3.1. Получение статистических полиэфирсульфидсульфонов	68
3.2. Получение блок-сополиариленсульфидсульфонов	88
3.3. Свойства полиэфирсульфидсульфонов статистического и блочного строения	94
3.3.1. Растворимость и химическая стойкость полиэфирсульфидсульфонов	97
3.3.2. Термические свойства полиэфирсульфидсульфонов.....	101
3.3.3. Огнестойкость полиэфирсульфидсульфонов.....	106
3.3.4. Деформационно-прочностные свойства ПЭСС.....	111
3.3.5. Показатель текучести расплава ПЭСС	113
ВЫВОДЫ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Создание высокопрочных тепло-, огне- и термостойких конструкционных и суперконструкционных полимерных материалов и нанокompозитов, 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-дихлорэтен (С-2) и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен (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,

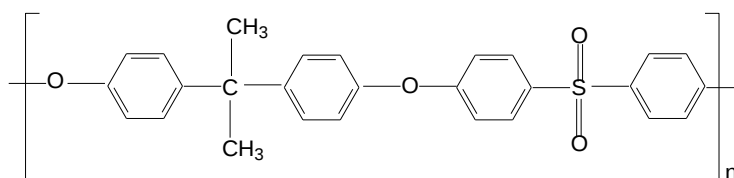
ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов», научно-образовательного центра «Композиты России» МГТУ им. Н.Э. Баумана за исследование отдельных физико-механических свойств и участие в интерпретации полученных результатов, сотрудникам Центра поддержки технологии и инновации КБГУ за всестороннюю помощь при оформлении интеллектуальной собственности.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

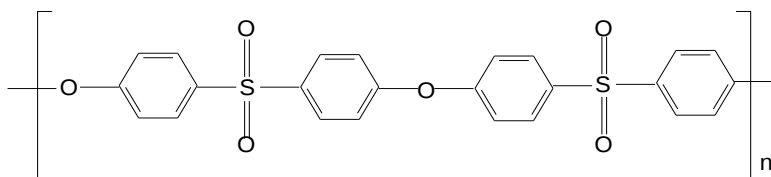
1.1. Полисульфоны, получение свойства, применение

Полиарилсульфоны – это термопластичные поликонденсационные полимеры конструкционного назначения, с сульфоновыми группы $-\text{SO}_2-$ в основной цепи. Различают алифатические и ароматические полисульфоны.

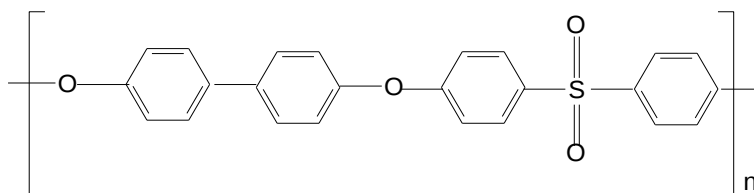
Промышленное значение среди полиарилсульфонов имеют полисульфон (ПСФ, I), полиэфирсульфон (ПЭС, II), полифениленсульфон (ПФС, III):



(I)



(II)



(III)

В настоящее время имеется достаточно большой объем информации по многим маркам полиарилсульфонов, однако появились новые сведения, касающиеся механизмов реакции, различных видов с использованием новых мономеров, который требует некоторой систематизации.

В 1898 году первые в России были синтезированы алифатические полиэфирсульфоны путем взаимодействия оксида серы (IV) с алкенами. Позже появился способ получения полисульфонов окислением

полисульфидов с последующей конденсацией бифункциональных мономеров, содержащих SO_2 -группы.

Однако алифатические полисульфоны не получили широкого промышленного применения. Появившиеся позже публикации по способам получения, свойствам и применению носили больше научный характер.

Ароматические полисульфоны различных марок в настоящее время в ряде стран выпускаются в промышленных масштабах. Основными производителями являются фирмы Solvay Advanced Polymers (Бельгия), BASF (Германия), I-Complements (Южная Корея), Sumitomo (Япония) и JDA Degussa (Германия).

Высокая прочность и термоустойчивость полисульфонам придают фенильные ядра, которые защищают сульфоновые группы с обеих сторон. Так, полисульфон длительно может эксплуатироваться при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, а полиэфирсульфон и полифениленсульфон при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, кратковременно может выдерживать до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

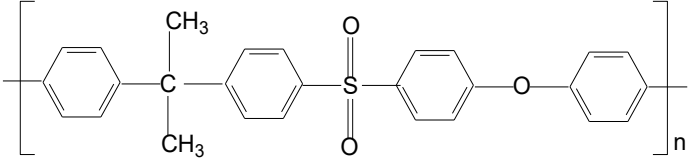
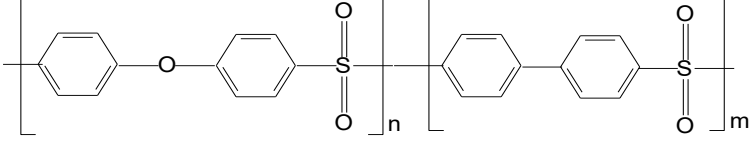
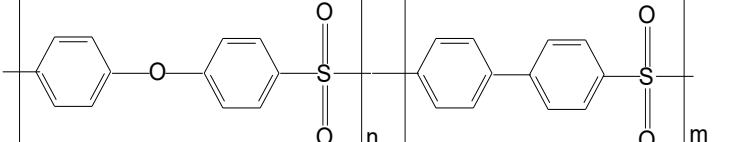
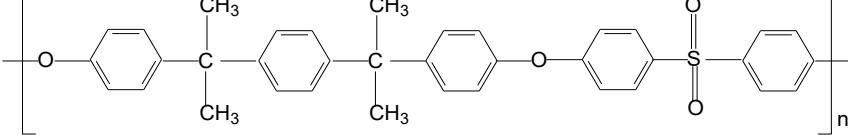
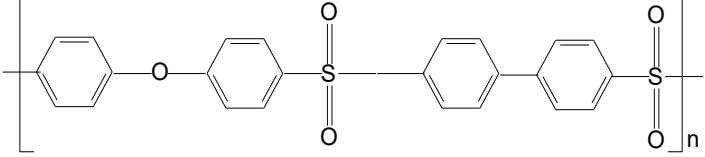
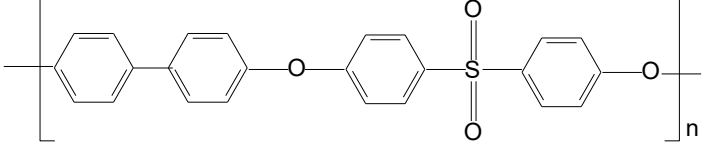
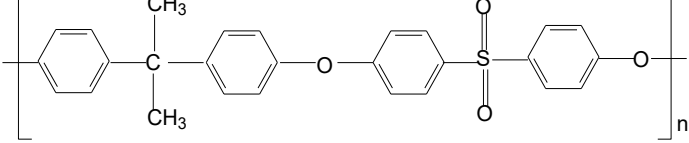
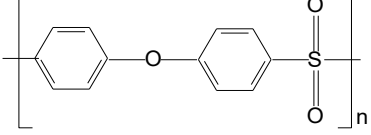
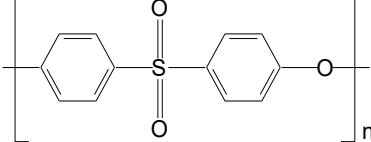
В этом направлении следует отметить успех зарубежных ученых и фирм в разработке и производстве полисульфонов (ПСФ) различного строения и состава. Они характеризуются вышеперечисленными характеристиками и признаны весьма перспективными полимерами 21 века. К сожалению, эти полимеры в России еще плохо разработаны и в промышленном масштабе большинство из них вовсе не производятся.

Зарубежные фирмы производят большой ассортимент полисульфонов и материалов на их основе (таблица 1).

На сегодняшний день ароматические полисульфоны получают несколькими методами: реакцией электрофильного замещения; реакцией нуклеофильного замещения. Однако, последние годы появились работы, где для получения полиарилсульфонов наряду с двумя основными методами использованы и другие, в частности метод фазового перехода, полимеризация с раскрытием цикла, силилирования [1-8], в сверхкислых средах по реакции Шолля [9-11].

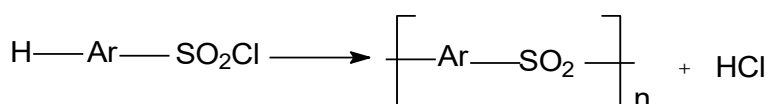
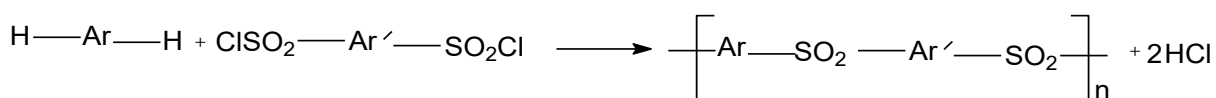
Таблица 1

Зарубежные промышленные полисульфоны

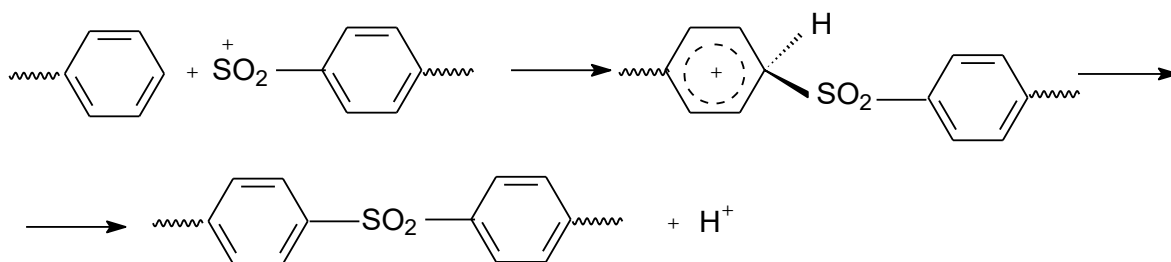
Полисульфоны	Промышленные марки
	Полисульфоны Udel A, 1700, 1720, GF-110, 120, 130, LT6200
	Полиэфирсульфон Radel 720P; n>m
	Полиарилсульфоны Astel 300, 360, 380, Radel; n<m
	Полисульфон Arylon
	Полиэфирсульфоны Radel A200, 300
	Полиэфирсульфоны Radel R5000, 5100
	Полисульфоны Stabar, Ultrason S, S2010G6, E 2010
	Полиэфирсульфоны Radel 100P, 200P, 300P, AG 320, 330, Victrex 200P
	Полиэфирсульфон Ultrason E

Метод электрофильного замещения, который был единственным до середины 20 века, проводят по реакции Фриделя-Крафтса гомополиконденсацией при котором сульфоновые связи образуются в результате реакции сульфонилхлоридов с ароматическими ядрами, обычно в расплаве при 230-320 °С. Реакция электрофильного замещения также проводят в растворе с использованием таких растворителей CS₂, дифенил, нитробензол и др.

Общая схема электрофильного замещения:

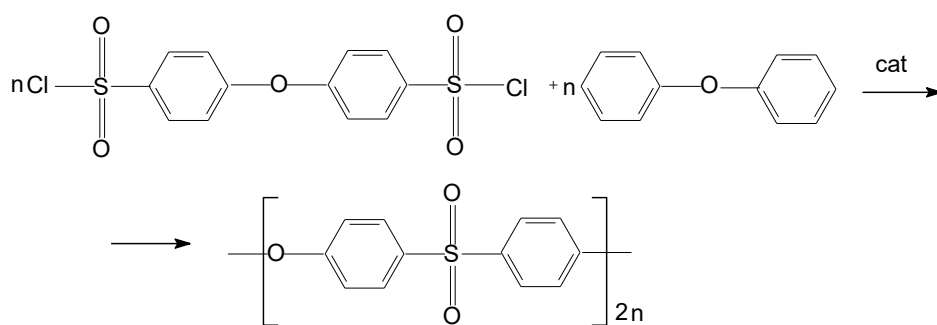


По механизму полисульфонилирование:



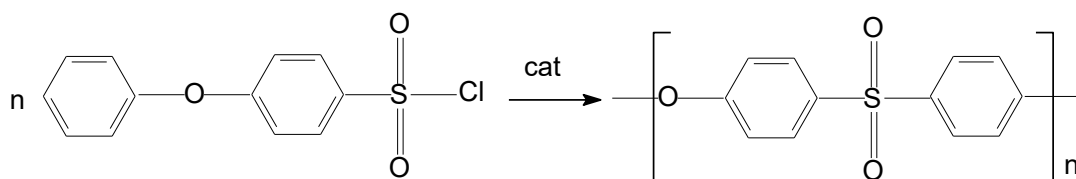
Такой процесс включает электрофильное ароматическое замещение, при котором ароматический субстрат подвергается атаке некоторой формы катиона арилсульфония и вытесняется водородом в виде протона. Атакующий агент образуется при взаимодействии сульфонилгалогенида с безводной кислотой Льюиса, также известной как катализатор Фриделя-Крафтса.

Полиариленэфирсульфоны методом электрофильного замещения также можно синтезировать с помощью полисульфонилирования, при котором арилсульфонилхлориды реагируют с ароматическими нуклеофилами с образованием сульфоновых связей, как показано на схеме:



На схеме представлено получение ПАЭС на основе бис(4-хлорсульфонил) фенилового эфира с дифениловым эфиром в присутствии катализатора. Этот способ синтеза включает три стадии: реакцию между сульфонилгалогенидом и кислотой Льюиса, приводящую к образованию иона сульфонилия, электрофильное присоединение и отрыв протона.

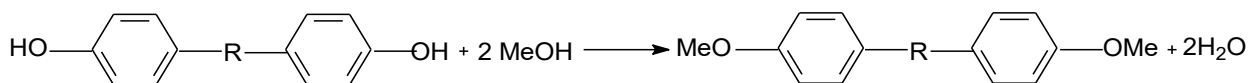
Для получения ПАЭС неразветленного строения из одного 4-хлорсульфонилдифенилового эфира используют следующую схему:



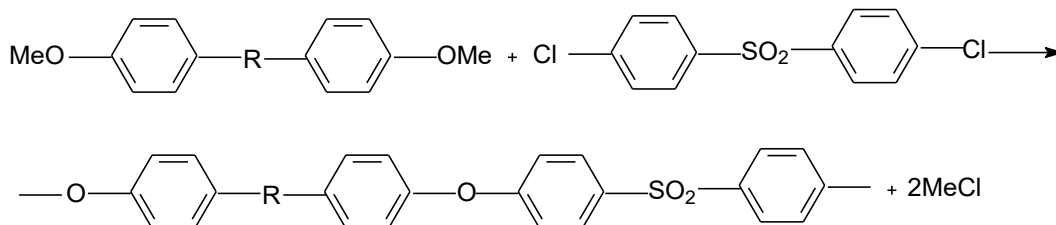
Основным достоинством метода электрофильного замещения при получении полисульфонов является возможность получения полимера без простой эфирной связи в основной цепи. При данном методе, в отличие от метода нуклеофильного замещения, при котором образуются обычно небольшое количество орто-связей, что может привести к разветвлению в зависимости от природы используемого, получаются связи только в пара-положении. Данный метод чаще используется для получения полукристаллических полиариленэфиркетонов, чем аморфных полиариленэфиркетонов.

Для производства полиэфирсульфонов наиболее широко используется второй метод - метод нуклеофильного ароматического замещения. Упрощённую схему синтеза всех ароматических полиэфирсульфонов по данному способу можно представить следующим образом:

I стадия:

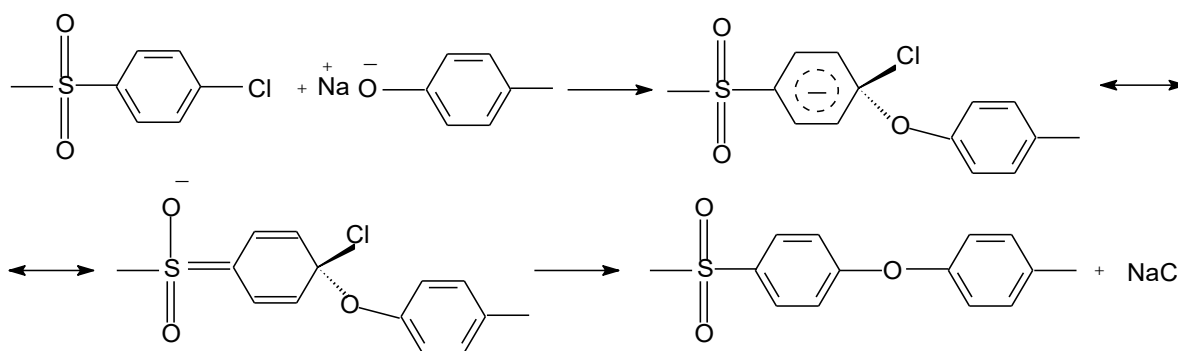


II стадия:



где Me – K, Na; A – C(CH₃)₂

Механизм реакции нуклеофильного замещения при синтезе полиариленэфирсульфонов можно представить в виде:



Реакция протекает через промежуточный комплекс, в котором электроноакцепторная группа (сульфон) стабилизирует комплекс, принимая на себя отрицательный заряд, который образуется при атаке фенолята на углерод, связанный с активированным галогенидом. Эффект стабилизации сульфеном эффективен, когда галоген расположен в орто- или пара-, а не когда галоген находится в мета-положении по отношению к сульфоновой группе. Галоген в орто-положении стерически затруднен и синтез высокомолекулярных полимеров является стерически неблагоприятным; также имеет место нежелательная побочная реакция, в частности, гидролиз.

При синтезе полисульфонов методом нуклеофильного замещения используют так называемые диполярные апротонные растворители (АДПР)

такие как ДМСО, ДМАА, N-метилпирролидон, диметилсульфон, дифенилсульфон.

В качестве исходных диоксисоединений при синтезе ароматических полисульфонов используют: 4,4'-диоксидифенилпропан, 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталид, 4,4'-диоксидифенилсульфон, *пара*-дигидроксибензол, 4,4'-диоксидифенил, 4,4'-диоксидифенил и др. При этом существенную роль играет кислотность бисфенола. Более кислые бисфенолы обладают меньшей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения. В качестве нуклеофильного агента используют 4,4'-дихлордифенилсульфон (тетрахлордифенилсульфон). Реакцию ведут в присутствии гидроксидов щелочных металлов (Na, K) для перевода бисфенолов в феноляты при температуре 150 – 320°C [11-22].

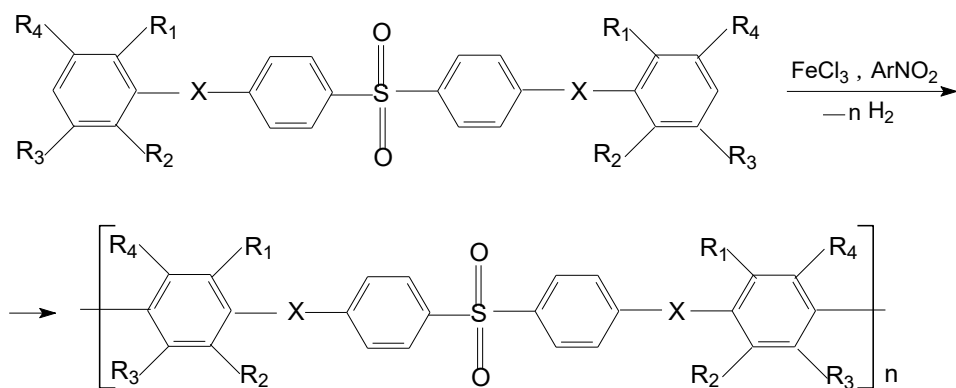
Синтез полиарилсульфонов в промышленности по реакции нуклеофильного замещения проводят двумя способами.

Первый способ является двухстадийным. Вначале проводят обезвоживание фенолята отгонкой воды с растворителями, образующими азеотропную смесь с водой (обычно толуол или хлорбензол). Далее в реакционную смесь вводят ДХДФС. По второму способу синтез проводят в растворе или расплаве бифункциональных мономеров [23-26].

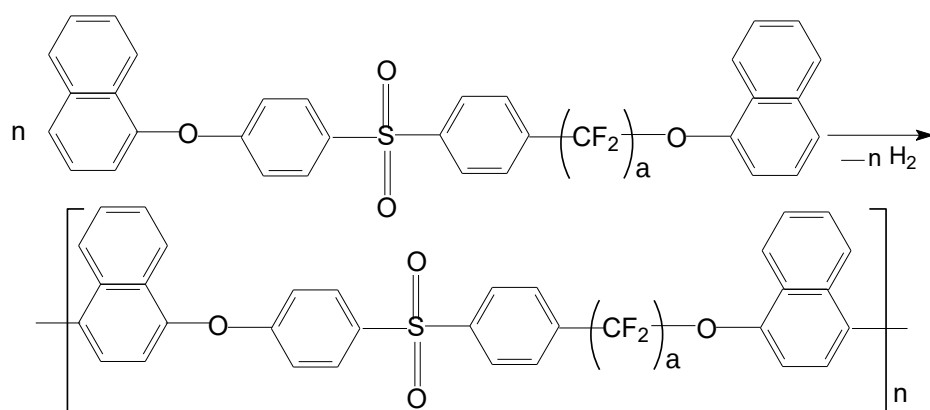
В патентах фирмы ICI и BASF при разработке способов получения полиариленэфирсульфонов берут безводные карбонаты и бикарбонаты K или Na [27-30]. Преимущества данных способов в отсутствии стадии удаления воды (обезвоживание бисфенолятов) и отсутствие азеотропообразователя [27-30].

Патент, заявленный в США и странах западной Европы с конвенционным приоритетом от 1977 г, показал, что эта фирма ведет работы в том же направлении, что и фирма ICI [31-41].

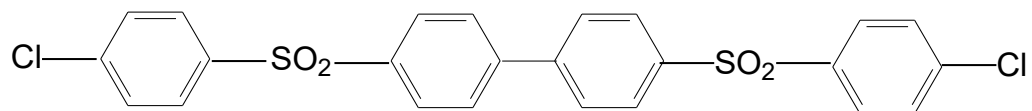
Примеры реакции Шоля [9-11]:



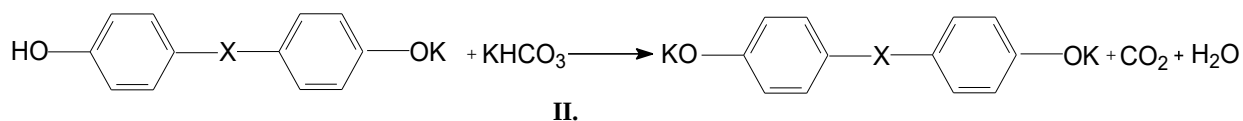
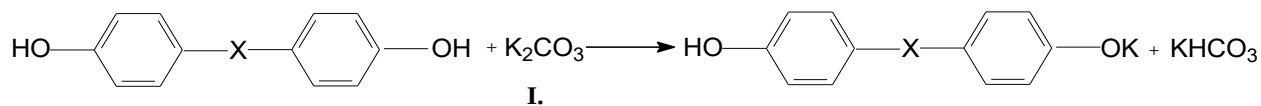
где: R₁, R₂, R₃, R₄ – H, Me, OMe, CMe в различных сочетаниях и соотношениях.

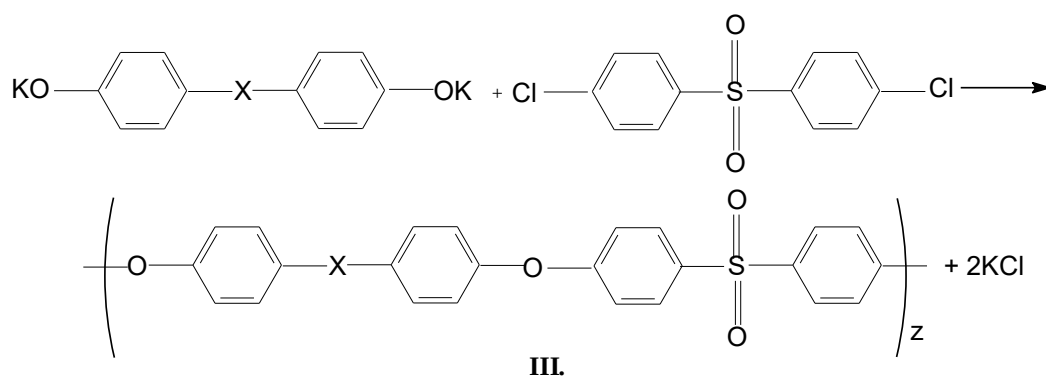


В патенте [27] фирмы ICI предложен способ получения ПАЭС формулы:



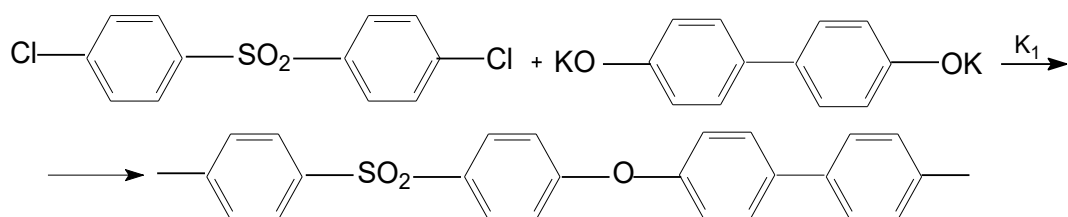
Поликонденсация при этом протекает по следующим обобщенным схемам:



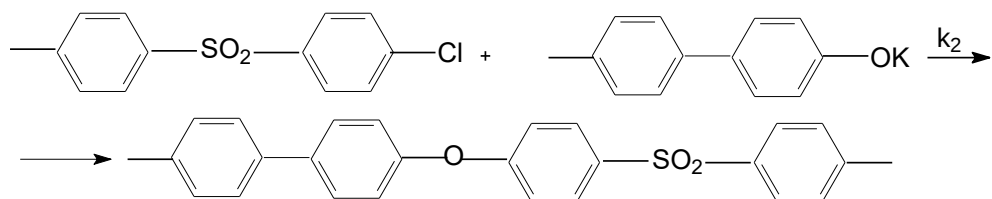


Мономеры имеют большую реакционную способность, чем растущая полимерная цепь. При этом выделяют две последовательные реакции.

Мономерная быстрая стадия:



Димерная или высокомолекулярная быстрая реакция:



Новый поли(ариленэфирсульфон) (ПАЭС) с подвесками из пинаколфенилбороната (ПАЭС-В) был получен борилированием бромированного ПАЭС (ПАЭС-Br). Реакцию проводили в мягких условиях в присутствии иодида меди и три-н-бутилфосфина в растворе тетрагидрофурана. После термообработки при 150°C в течение 132 часов PAES-B продемонстрировал интересную стойкость к растворителям. Для выяснения причины были проведены инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) и термический анализ. Спектры FTIR показали, что термообработка может способствовать потере пинаколовых групп и образованию фенилбороновой кислоты в полимере. Между тем, кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что полимер проявлял сшивающие свойства во время термообработки. Кроме

того, методом термогравиметрического анализа (ТГА) исследована термоокислительная стабильность ПАЭС-Б [37].

Оригинальный способ получения полисульфонов предложены авторами патента [38] взаимодействием H_2SO_4 , SO_3 или их смесей с различными ароматическими соединениями, такими как дибензиловый эфир, дифенил, дифенилкарбонат, нафталин, метоксинафталин, метилнафталин. В зависимости от используемого мономера процесс ведут от 30 до 200⁰С.

Согласно исследованиям [39] серная кислота или триоксид серы подвергаются взаимодействию с ангидридом карбоновой кислоты с образованием бисацилсульфата (БАВ). БАВ является диэлектрофилом, то есть может дважды реагировать с нуклеофильными соединениями. Использование нуклеофила, который может реагировать только один раз, приведет к образованию ароматической сульфоновой кислоты или диарилсульфона, в зависимости от соотношения БАВ и используемого нуклеофильного ароматического соединения. Если используется ароматический нуклеофил, который может реагировать дважды, это приведет к образованию полисульфонового полимера, если соотношение динуклеофила и БАВ составляет 1:1. Побочным продуктом реакции является соответствующая карбоновая кислота ангидрида карбоновой кислоты. Побочная кислота может быть снова преобразована в исходный ангидрид, который затем используется для получения полимера.

Согласно патенту [40], ароматические полисульфоны получают реакцией в практически безводных условиях в присутствии фторалкансульфоновой кислоты (обычно трифторметансульфоновой кислоты или дифторметансульфоновой кислоты), из реагентов, выбранных из следующего класса:

- 1) ароматическое соединение (дифениловый эфир или дифенил) и сульфорирующий агент;
- 2) арилмоносульфоновая кислота (дифениловый эфир-4-сульфоновая кислота или дифенил-4-сульфоновая кислота);

3) арилдисульфоновая кислота (дифениловый эфир-4,4'-дисульфоновая кислота или дифенил-4,4'-дисульфоновая кислота) и дифениловый эфир или дифенил.

Таблица 2

Некоторые марки полисульфонов и области их использования

ТУ	Марка	Примечание
ТУ 6-05-1969-84	ПСН	Предназначен для изготовления литьем под давлением деталей конструкционного назначения в электронной и других отраслях промышленности
ТУ 6-05-1969-84	ПС-ТП	Для создания плавких предохранителей
ТУ 6-05-211-1412-83	ПС-КС	ПС-КС получен на основе ПСФ-150 введением рубленного стекловолокна. Для изготовления высокоточных деталей приборов, в том числе гирокомпасов
Опытные партии	ПСФ-ТП	Получение нитей
ТУ 6-06-86-89	ПСФ-150-Л-У25	ПСФ-150, наполненный рубленными углеродным волокном. Для получения высокоточных деталей приборов с повышенной теплопроводностью, стабильностью размеров и пожаробезопасными свойствами.
ТУ 6-05-211-1454-88	ПСФ-Ф-1, ПСФ-150, ПСФ-150-1	ПСФ-150-1 -композит на основе ПСФ-150, полученный добавкой фторполимера. Композиции с Ф-4МБ и TiO_2 для изготовления точных деталей

В разное время в России сотрудниками ВНИИХим, НИИПМ с участием Ярославского политехнического института, Киевского филиала

ГосНИИхлорпроекта, Всесоюзного научно-исследовательского института полупродуктов и мономеров (г. Тула) и некоторых других институтов были разработаны разные марки полисульфонов. В таблице 2 представлены основные характеристики некоторых марок отечественных полисульфонов.

Специалистами АО «Институт пластмасс» разработан технологический процесс синтеза полисульфона марки ПСФ-190 [42, 43].

В таблице 3 приведены стойкости к агрессивным средам и растворителям некоторых базовых полисульфонов.

Таблица 3

Стойкость полисульфонов к растворителям

Среда	ПСФ	ПЭС	ПФС
Толуол	Очень плохо	Плохо	Хорошо
н-гептан	Хорошо	Очень хорошо	Очень хорошо
Хлорированные углеводороды	Очень плохо	Очень хорошо	Очень хорошо
Этанол	Хорошо	Очень хорошо	Очень хорошо
Пропанол-2	Хорошо	Очень хорошо	Очень хорошо
Кетоны и эфиры(ацетон)	Очень плохо	Очень плохо	Очень плохо
Целлозольвы	Плохо	Плохо	Удовлетворительно
Этилацетат	Очень плохо	Плохо	Плохо
Топливо горючее, газолин	Очень хорошо	Хорошо	Удовлетворительно
Реактивное топливо	Очень хорошо	Очень хорошо	Очень хорошо

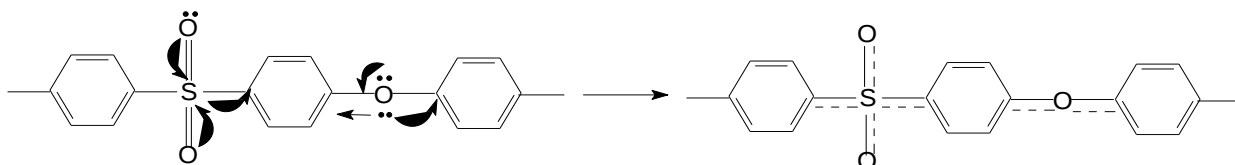
Также было создано опытно-промышленные производство – Шевченковский завод пластмасс, г. Шевченко, Казахстан.

За период с 1977 г. по 1989 г. в бывшем СССР был выполнен значительный объем исследований как в области синтеза полисульфонов, так и синтеза мономеров.

Учеными «Композиты России» в ходе исследовательской работы был произведен синтез теплостойких, диэлектрических, функциональных, суперконструкционных, аморфных полисульфонов (ПСФ) и полиэфирсульфонов (ПЭСФ) с использованием высокоэффективных методов поликонденсации в растворе [44].

Повышение температур стеклования и температуры деструкции ПАЭС прекращается при достижении среднемассовой молекулярной массы 26000 г/моль и 38000 г/моль, соответственно. Механические свойства полисульфона зависят также и от способа переработки [43].

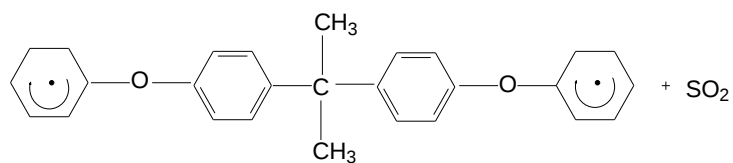
Высокая стойкость к термодеструкции полисульфонов связано с тем, что полимерная цепь насыщена ариленовыми фрагментами, сульфоновая группа не способна к дальнейшему окислению. Сульфоновая группа образует с соседними ароматическими ядрами сопряженную систему, что увеличивает устойчивость полимерной цепи в целом [45]:



Эффект сопряжения имеет место и с участием кислорода просто эфирной связи. В целом сопряженные системы термически более устойчивы, что характерно для любых резонансных структур.

Высокая термостойкость ПСФ в инертной и окислительной среде (воздухе) вызвано еще одним фактором: образованием сетчатой (сшитой) структуры. Так при нагревании полисульфона на основе дихлордифенилсульфона и дифенилолпропана (в изотермических условиях при 380°C) гель-фракция появляется через 32 ч, а спустя 20 ч составляет 75%.

Деструкция полисульфона начинается с распада сульфоновых связей - Ar - SO₂ - Ar с образованием первичного радикала:

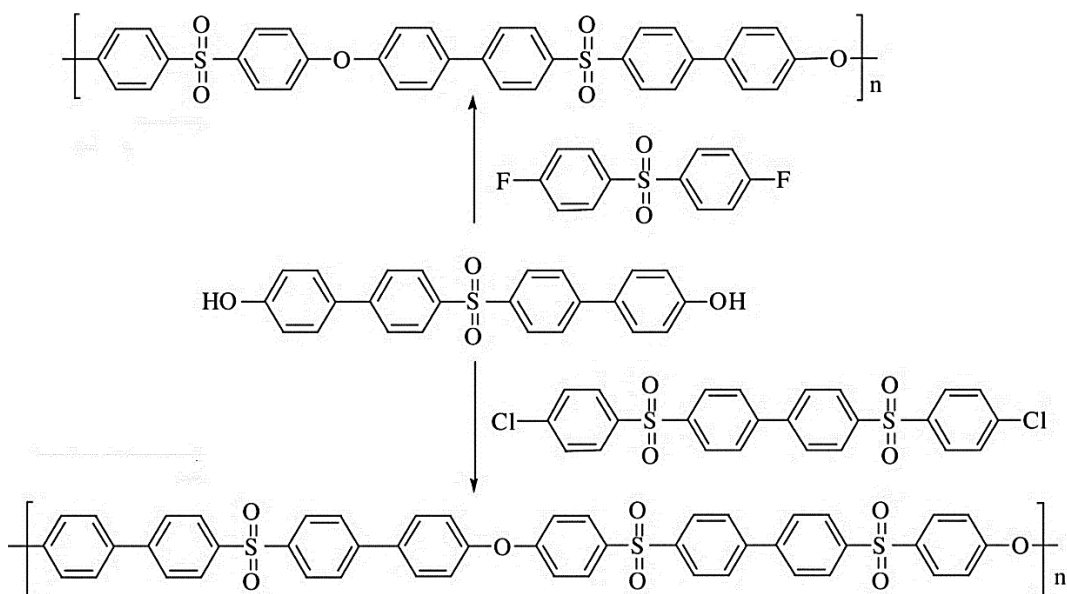


фрагментация которого приводит к появлению в продуктах пиролиза фенола, бензола и толуола, п – крезол, п – этилкрезол, дифенилового эфира.

Кроме диоксида серы, газообразные продукты ПСФ содержат водород, сероводород, оксид углерода. Коксовый остаток полимеров составляет 30 – 40 %, что связано со сшиванием макроцепей в процессе нагрева. Высокая энергия активации термической деструкции ПСФ – 73 ккал/моль также подтверждает тот факт, что в процессе его деструкции формируется (на определенном этапе) трехмерная (сшитая) структура.

В работе [46] приведены результаты исследования влияния термоокислительного старения на структуру и свойства полисульфонов ПСФ-190 (АО «Институт пластмасс», Россия) и Udel P1700 (Solvay Speciality Polymers, Бельгия). В условиях термоокислительного старения полисульфон ПСФ-190 и Udel P1700 сохраняет высокий уровень деформационно-прочностных свойств [46].

В работе [47] представлены способ синтеза и основные свойства новых ПАЭС на 4,4'-бис(4-гидроксифенил)дифенилсульфона (БДС), 4,4'-сульфонил-бис(фторбензола) и 4,4'-бис[(4-хлорфенил)сульфонила]:



Данные ПАЭС благодаря высокому содержанию остатков дифенила демонстрируют высокую температуру стеклования и превосходные механические свойства. Температура стеклования с более высоким содержанием бифенилена достигает 300 °С, высокое удлинение при разрыве ($\varepsilon \approx 20\%$), хорошую прочность на разрыв (73 МПа) и модуль упругости (1,73 ГПа), хорошую теплопроводность.

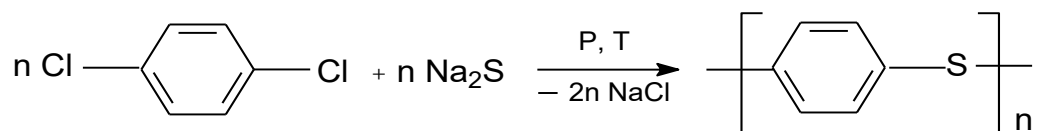
Полисульфоны применяют в различных областях промышленности [48-57]. Инертность и устойчивость к стерилизации паром и γ -излучению позволяет использовать полисульфоны в медицине при изготовлении инструментов и приборов (корпуса ингаляторов, офтальмоскопов и др.), в качестве имплантов [16].

Благодаря высокой химической стойкости к агрессивным средам, достаточную термическую стойкость в промышленных масштабах в качестве полимеров для получения микро- и ультрафильтрационных мембран используются полисульфоны и полиэфирсульфоны. Эти полимеры используются не так давно, но уже успели положительным образом зарекомендовать себя на рынке мембранных технологий [58-61].

1.2. Полифениленсульфид, получение свойства, применение

Полифениленсульфид (ПФС, PPS) – полукристаллический (60-65%) термоотверждающий суперконструкционный термопласт специального назначения, промышленно выпускается в ряде стран. Промышленный выпуск ПФС был осуществлен в 1968 г., хотя впервые в 1888 г. Ш. Фридель и Д. М. Крафтс синтезировали полифениленсульфид и это был одним из самых ранних синтезов полимеров. До 1960-х годов производство ПФС производилось компанией Phillips Petroleum, которую в торговле называли «Ryton». Это линейный полимер, в котором фенильные ядра в *пара*-положении сочетаются с атомами серы. Однако, в промышленности выпускается как линейный (Linear PPS), так и разветвленный

(пространственно-сшитый) (Branched PPS) полифениленсульфид. Существует только один промышленный способ синтеза полифениленсульфида. Полифениленсульфид получают высокотемпературной поликонденсацией п-дихлорбензола (ДХБ) с сульфидом натрия в N-метилпирролидоне [62] по схеме:



Возможные механизмы данной реакции и условия ее проведения подробно описаны [63-69].

Широкий ассортимент ПФС в настоящее время выпускает японская фирма «DIC Corporation».

Мировое производство полифениленсульфида возрастает с каждым годом устойчивыми темпами, особенно в Юго-Восточной Азии [66], что связано относительно простотой синтеза и низкой стоимости ПФС [62, 63, 65, 67, 70, 71].

Имеется ряд производителей ПФС на мировом рынке: Fortron Industries LLC (США), Ticona Technical Polymers (Германия) и Kureha Chemical Industries Co., Ltd, (Япония), выпускающая продукцию под маркой Fortron. По данным 2012 года общая мировая мощность по производству ПФС превысила 60 тыс. т/год и темпы роста составляют 30-40%. Быстрый рост производства ПФС связан с ростом потребления данного продукта в автомобильной, электронной промышленности, авиации, космонавтике и других отраслях промышленности. Однако весь ассортимент выпускаемого ПФС можно разделить на группы: сшитые и линейные.

ПФС полукристаллический полимер с температурой плавления 285⁰С. Ввиду своего химического строения ПФС химически стойкий полимер [69, 70].

Полифениленсульфид обладает высокими термическими показателями, химстойкостью, стойкостью к механическим повреждениям, хорошими электрическими характеристиками [65-71].

С целью повышения технологичности ПФС авторами [77] предложен усовершенствованный способ получения полифениленсульфида. Авторами предложен способ, где для получения ПФС используется смесь изомеров дихлорбензола с сульфидом натрия [77]. Данный способ синтеза ПФС позволяет удешевить и упростить технологию. Полученные полифениленсульфиды при этом обладают более высокой растворимостью [77].

Предложен способ получения полифениленсульфидов [78], где авторы предлагают использовать элементарную S и NaOH, заключающийся в том, что проводят реакцию поликонденсации п-дихлорбензола, в качестве среды - высококипящие растворители, катализатора – глину. Полученные ПФС характеризуются хорошими физико-механическими показателями [78].

Предложен способ получения ПФС, где в качестве катализатора используют различные соли щелочных металлов [79].

Введением в композицию на основе ПФС эластомеров-модификаторов удается повысить ударную вязкость [80].

Для повышения термических характеристик предлагается использовать смесь антиоксидантов [81].

Представлен обзор о трибологических исследованиях высокотермостойких частично кристаллических (полиэфирэфиркетона марки "Vitrex" и полифениленсульфида) и аморфных (полиариленэфиркетон) термопластов, перспективных для создания новых антифрикционных материалов, способных надежно функционировать в экстремальных условиях [82].

Для создания новых антифрикционных материалов используют ПФС полукристаллический с фенолформальдегидным термопластом. Предложены основные области применения данных композитов [83, 84].

В патенте №3869434, предложен способ получения ПФС с использованием смеси дихлорбензолов с сульфидом натрия [85].

Патент на изобретение США №3354129 [86] описывает способ получения ПФС с использованием различных высококипящих растворителей [86]. Описан оригинальный способ выделения полифениленсульфида в N-метилпирролидоне [87].

Известен способ получения полифениленсульфида, обладающего повышенной термостойкостью, хорошей адгезией к металлу, стойкого к агрессивным средам [88].

Высокомолекулярный ПФС можно получать путем синтеза низкомолекулярного олигофениленсульфида с последующим термоокислительным сшиванием для увеличения молекулярной массы. Соответственно, полученный высокомолекулярный полимер ПФС трудно подвергнуть экструзионному формованию из расплава, и, следовательно, его применение ограничено.

Описан способ получения полифениленсульфидов с использованием солей щелочных металлов и их смесей в эквимольных соотношениях в N-метилпирролидоне [89].

Для выделения из полученного раствора полимера, его часто подвергают ультрацентрифугированию с последующим распылением реакционного раствора в смесь H_2O : пропанол-2 при соотношении 10:1 [90, 91].

Для повышения эластичности ПФС используют различные полиолефины [92-98].

Для улучшения перерабатываемости ПФС вводят стеклянное асбестовое волокно или технический углерод. Термическая стабильность полифениленсульфида заметно ниже полифенилена ($\sim 100^\circ C$). Потери массы в азоте ($\sim 60\%$) также значительно больше, чем у полифениленов.

Некоторые свойства поли-п-фениленсульфида представлены в таблице 4.

Таблица 4

Некоторые свойства поли-п-фениленсульфида

Термостойкость, °C	ТГА, инерт. атм	ТГА, воздух	Температура длительной эксплуатации
	420°C	420°C	~260°C
Физические свойства	T _{пл} , °C	T _с , °C	Фазовое состояние
	287	150	Кристаллический полимер
Механические свойства*	Прочность при растяжении	Удлинение при разрыве, σ _p	Ударная вязкость, кгс/см ²
	77/147	3/3	1,6/43
Устойчивость к агрессивным средам	Устойчив к агрессивным средам и органическим растворителям (до 175°C)		
Горючесть	Не горюч, к/и 44 %		

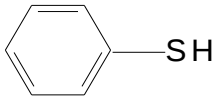
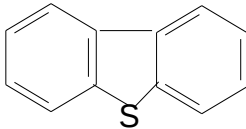
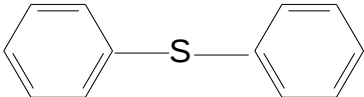
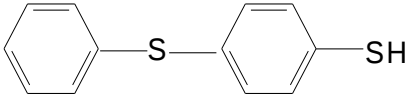
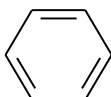
*В числителе – ненаполненный ПФС, в знаменателе – наполненный (стекловолокно).

Из данных таблице 4 следует, что материалы на основе ПФС не отличаются высокими механическими свойствами даже при нормальных условиях. Однако, в отличие от полифенилена, ПФС может быть переработан методом экструзии на высокотемпературных экструдерах с предварительной шнековой пластификацией, что указывает на его технологическую ограниченность.

Заметное количество летучих продуктов при термическом разложении ПФС наблюдается при температурах выше 420°C. Основные продукты пиролиза ПФС, образующиеся при разложении полимера, приведены в таблице 5.

Таблица 5

Основные продукты пиролиза полифениленсульфида ($T_{\text{пир}} = 420^{\circ}\text{C}$)

Формула продукта	Кол-во в смеси, %	Название продукта*	Формула
H_2	8,5	Тиофенол	
CH_4	0,4	Дибензотиофен	
H_2O	1,4	Дифенилсульфид	
CO	1,0	п-бензсульфид-тиофенол	
H_2S	84,5	Трифенил-п-дисульфид	
CO_2	1,1	Бензол	
SO_2	1,8	Оксид серы (IV)	

*жидкие и воскоподобные продукты термической деструкции ПФС

Твердые продукты термолиза представляет собой сшитый продукт, в состав которого входят фениленовые и бензотиофеновые циклические продукты. Механизм распада ПФС представлен на схеме:

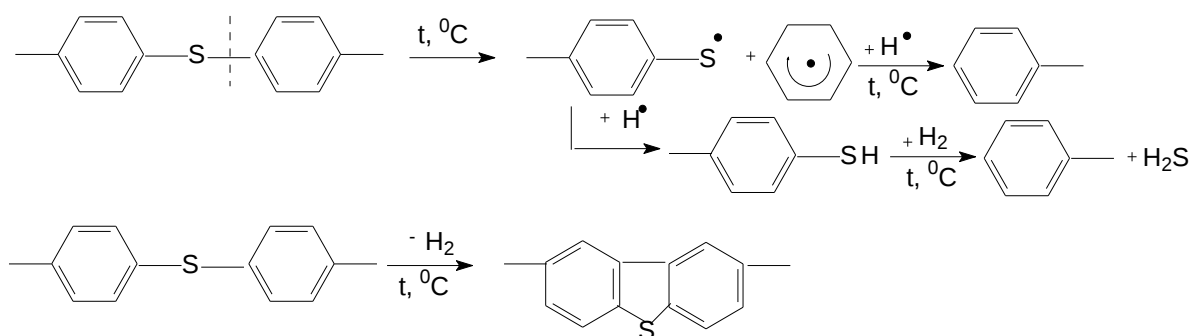
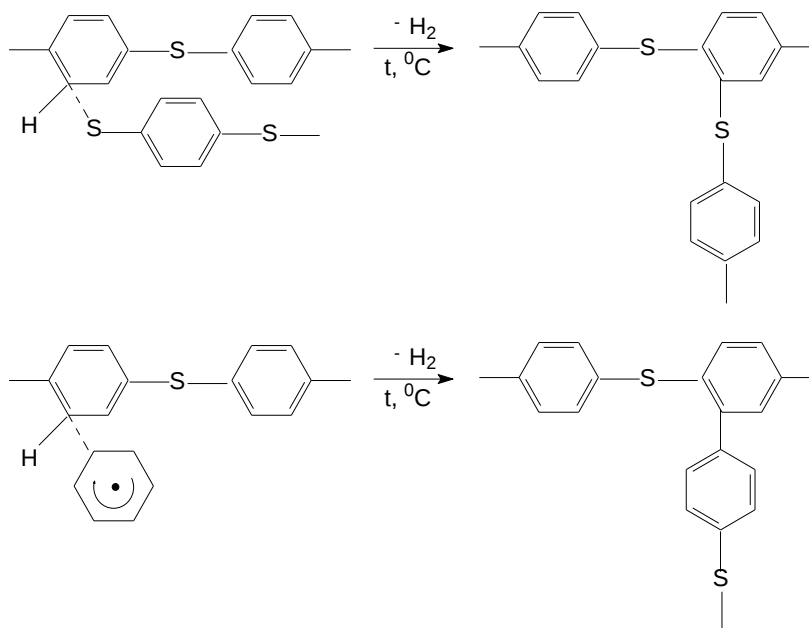


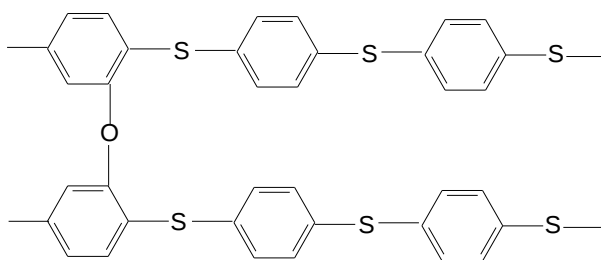
Схема деструкции ПФС в инертной среде

Образование сшитой структуры при деструкции ПФС начинается с присоединения образующихся стабильных радикалов (эффект сопряжения радикалов с ариленовым фрагментом) с макроцепями:

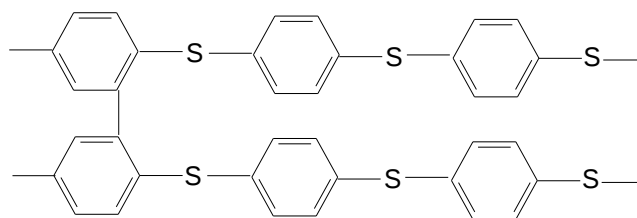


Деструкция ПФС не сопровождается образованием значительного количества коксового остатка (не более 40 %), что указывает на то, что процесс структурирования не превалирует над процессом деструкции как это имеет место в поли- p- фениленах, где кокс составляет не менее 60 %.

В работах [99, 100] показана возможность дополимеризации олигофениленсульфидов до более высоких молекулярных масс при термической обработке при температурах от 300 до 400 $^\circ\text{C}$. Сделано предположение, что в зависимости от температуры термообработки сшивка фениленовых групп может проходить через атом кислорода с образованием арилового эфира или между фенильными группами:



или



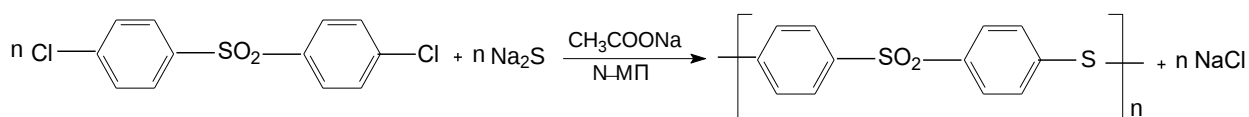
В работе [101] были проведены температурные и частотные испытания электроизоляционных параметров образцов ПФС. Выбраны методы исследования этих параметров и необходимая аппаратура. Частотные испытания проводились в диапазоне от 1 до 20 000 кГц. Получены зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) [101]. Влияние температуры на свойства ПФС проводились в диапазоне рабочих температур электрических аппаратов. Были получены температурные зависимости удельного объемного сопротивления (ρ_v) образцов ПФС. На основании проделанной работы и анализа полученных результатов даны рекомендации по применимости данного материала в электротехнических устройствах [101].

1.3. Полифениленсульфидсульфоны, получение, свойства, применение

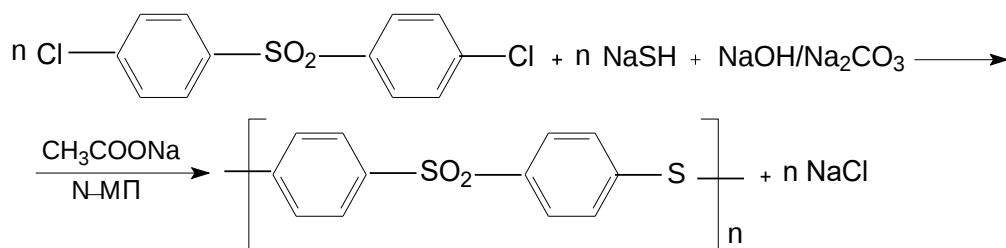
Полифениленсульфидсульфоны (ПФСС) представляют собой сополимеры, содержащие кроме сульфоновых также и сульфидные группы.

Большинство работ, касающихся способов получения полифениленсульфидсульфонов носит патентный характер. Первые работы по синтезу ПФСС появились в 70-е годы прошлого века. ПФСС получали теми же способами и на том же технологическом оборудовании, что и полифениленсульфид. ПФСС получают поликонденсацией дихлордифенилсульфона и сульфида натрия в растворителе N-метилпирролидоне при температуре $\sim 180-200^\circ\text{C}$, время 2-2,5 ч.

Схему получения ПФСС можно представить:

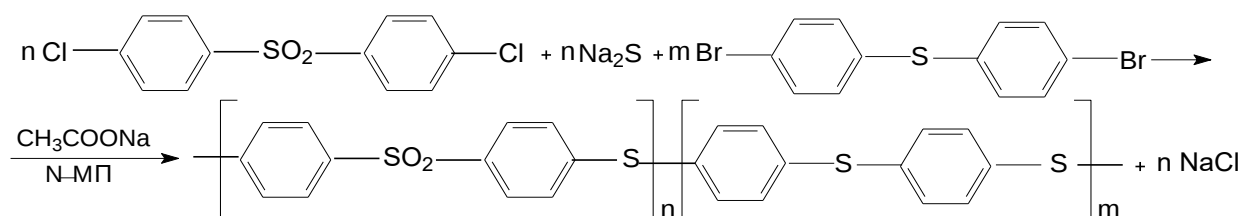


В качестве источника серы также используют смесь гидроксида натрия и гидросульфида натрия:



Отличительной особенностью получения ПФСС от ПФС является отсутствие необходимости отгонки воды из реакционной системы [102].

Получены статистические сополимеры ПФСС и ПФС по аналогичной методике [103]:



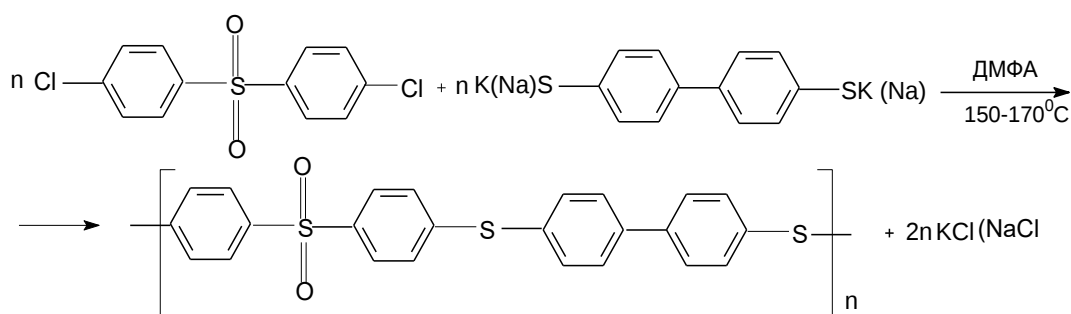
Описан также способ получения ПФСС в тиолан-1,1-диоксиде [104], в 1,1,3,3-тетраметилмочевине [105], но ММ полученных ПФСС были гораздо ниже, чем в случае использования N-метилпирролидона.

В патентах [106, 107] описан способ синтеза ПФСС на основе $\text{Na}_2\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOLi (или CH_3COONa), ДХДФС и NaOH [106, 107].

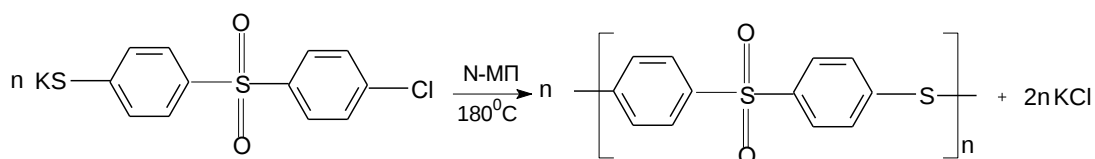
Имеются исследования, где вместо ацетатов щелочных металлов используются бутираты [108], карбоксилаты щелочных металлов и небольшие количества солей аминокислот [109-111].

В патентах [112, 113] предложены методы синтеза, где ацетаты заменены на соли аминокислот, соли жирных кислот. Однако, в последующих работах не подтверждается факт влияния использования ацетатов щелочных металлов на вязкость и молекулярную массу ПАЭСС.

ПФСС получают также из бистиолов, используя аналогичные методы получения полисульфонов [109-111]:



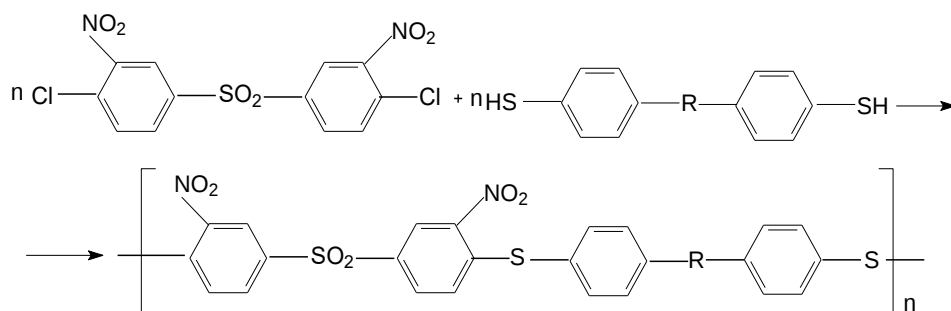
Описан способ получения ПФСС гомополиконденсацией галогентисульфонов [112, 113]:



Благодаря высокой нуклеофильности тиолятов возможности для синтеза новых полимерных структур значительно расширяются.

Поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана с сульфидом натрия синтезированы сополимеры серии поли(ариленэфирсульфон-стат-ариленсульфидсульфон) [114-118]. Показано, что синтез возможно проводить по методике, согласно промышленному способу получению полисульфонов. Установлено, что полученные сополимеры, наряду с высокими физико-механическими показателями, обладают пониженной горючестью и высокими адгезионными свойствами [114-118].

Описаны способы синтеза ПФСС с высокой молекулярной массой и узким ММР на основе 3,3'-динитро-4,4'-дихлордифенилсульфона с 4,4' – дитиодифенилоксидом или с 4,4' – дитиодифенилсульфидом [119-121]:



Использование вместо ДХДФС три- и тетрахлорпроизводных дифенисульфона позволяет получать ПФСС разветвленного строения [122].

Известно, что ПФСС обладает относительно низкой стабильностью расплавов, обусловленная наличием концевых тиольных групп, что затрудняет его переработку и ограничивает области его применения. Растворы ПФСС в ДМФА проявляют склонность к студнеобразованию, в N-метилпирролидоне образуют кристаллы сферолитной формы [123].

Патент [124] описывает получение ПФСС со стабильностью расплава, с высокими показателями ПТР, высокой прозрачности за счет введения избытка ДХДФС. Блокировка концевых групп способствует улучшению механических характеристик. Лучший эффект получается при комбинированном подходе: сначала блокировка концевых групп маленьким избытком ДХДФС и затем обработка солями цинка [124].

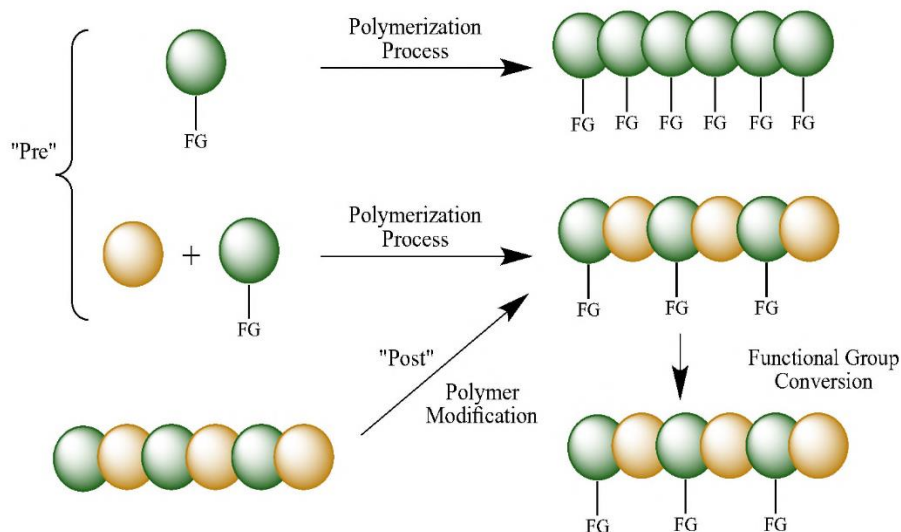
Введение сульфидных групп в макромолекулу полисульфона приводит к повышению огнестойкости. Модифицированные атомами серы ПСФ обладают меньшим тепловыделением и меньшим временем достижения максимального тепловыделения [43].

1.4. Химически и физически модифицированные полисульфоны, полифениленсульфиды, полифениленсульфидсульфоны

Анализ научной и патентной литературы, анализ рынка производства и потребления полимерных материалов показывает постоянный рост использования полисульфоновых полимеров в мире [16].

Задача получения конструкционных и суперконструкционных материалов с повышенными значениями тепло-, огне-, хим-, термостойкости остается приоритетным направлением. Известно, что одним из эффективных способов регулирования состава и свойств полимеров – сочетание различных классов полимеров при сополиконденсации по типу «пре) модификация («pre»

modification) и «пост» модификация «post» modification, осуществляемая после завершения поликонденсации:



Как указано выше, в России полисульфоны и полифениленсульфиды в промышленных масштабах не выпускаются, что связано с необходимостью огромных капиталовложений. Поэтому в отечественной промышленности обычно реализуется химическая либо физическая модификация уже выпускаемых полимеров.

В таблице 6 представлены основные свойства различных марок полисульфонов на основе полисульфона ПСФ-150.

Сотрудниками ФГУП «ВИАМ» и ОАО «Институт пластмасс» разработаны химически модифицированные полисульфоны на основе ПСФ-150 (полисульфона на основе бисфенола А). Модификацию ПСФ-150 проводили путем замены в полимерной цепи части 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана на кардовые фрагменты. Так, получена серия полисульфонов ПСФФ введением 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида и серия ПСФС за счет сульфидных групп. Содержание фрагментов варьировалось от 0 до 100%. Так введение фрагментов 3,3-бис-(4-гидроксифенил) фталида в цепь повышает T_c от 190 до 257 °С, тогда как введение сульфидных групп практически не влияет на T_c . Однако введение сульфидных групп резко

снижает вязкость расплава полисульфона и последнее монотонно повышается при введении кардовых фрагментов 3,3-бис-(4-гидроксифенил) фталида.

Таблица 6

Свойства различных марок полисульфонов конструкционного назначения

Показатель	ПСФ-150	ПСФ-150-1	ПСФ-150-Л-У25	ПС-КС	Полисарт-КС
Плотность, кг/м ³	1300-1400	1250	1290	1400-1420	1300
Прочность при разрыве, МПа	56,5	58,5	132,5	110,0	80,5
Относит. удлинение при разрыве, %	50	15,5	7,7	3,5	9,5
Прочность (в.э) при растяжении, МПа	73,0	77,5	-	-	-
Ударная вязкость, кДж/м ² (без надреза, по Шарпи)	110	125	*	*	*
Время остаточного горения, с	-	-	0	4	3
Кислородный индекс	34	33-35	48	34	41,8
Категория горючести	**	***	***	**	**
Дымообразование, D _{макс}	58	-	82	-	21
Интервал рабочих температур, °С	-60-+150	-60-+165	-60-+160	-60-+150	-60-+150

*- не разрушается

** - самозатухающий

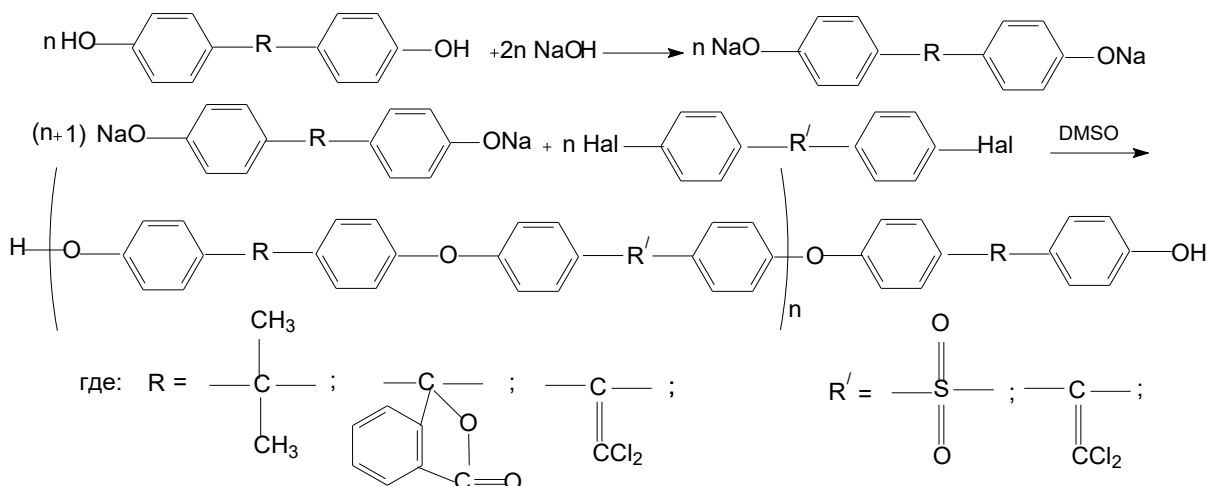
***- трудносгорающий

Положительно влияет модификация и на пожаробезопасные свойства ПСФ. Так, КИ повышается с 32,8 % до 40%. Проведенные исследования позволили авторам разработать марочный ассортимент и организовать малотоннажное производство огне- и теплостойких конструкционных материалов на основе полисульфона [43, 57, 125-127].

Разработаны составы отечественных стеклонаполненных полимерных композитов на основе отечественного ПСФ-190 с заданными типами решеток, структур и обобщенными параметрами, которые по комплексу эксплуатационных свойств практически не уступают зарубежным аналогам [128].

Имеется достаточно большое количество работ по синтезу блок-полимеров, сочетающих звенья полисульфонов со звеньями других классов полимеров.

Так в работах [129-131] представлены способы синтеза и изучены основные характеристики олигоэфиров и олигоэфирсульфонов на основе различных бисфенолов (бисфенол А, ФФ, С-2 и/или ТБС-2), полученных высокотемпературной поликонденсацией в растворе:



Основная задача при синтезе олигомеров – получение бифункциональных групп. Существуют три основных способа получения поликонденсационных БСП. По содержанию функциональных групп БСП также можно разделить на три группы: содержащие одну группу, не содержащие функциональных групп и содержащие две и более

функциональных групп и способные к дальнейшим химическим превращениям. Полученные олигосульфоны в дальнейшем были использованы для получения различных классов полиэфиров. Для получения сополимеров с заданными характеристиками олигосульфоны сочетают с мономерами или олигомерами различного строения и степени конденсации [132-137].

Новые полностью ароматические поли(ариленэфирсульфоны) на основе бифенолов, содержащие боковые сульфонатные группы, получены поликонденсацией по механизму нуклеофильного замещения динатриевой соли 3,3'-дисульфоната-4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-дихлордифенилсульфон и бифенила. Сополимеризация протекала количественно в N-метил-2-пирролидоне при 190°C в присутствии безводного карбоната калия. Новые сополимеры, которые содержат участки ионной проводимости, могут использоваться в качестве новых полимерных электролитных материалов для топливных элементов с протонообменной мембраной [138].

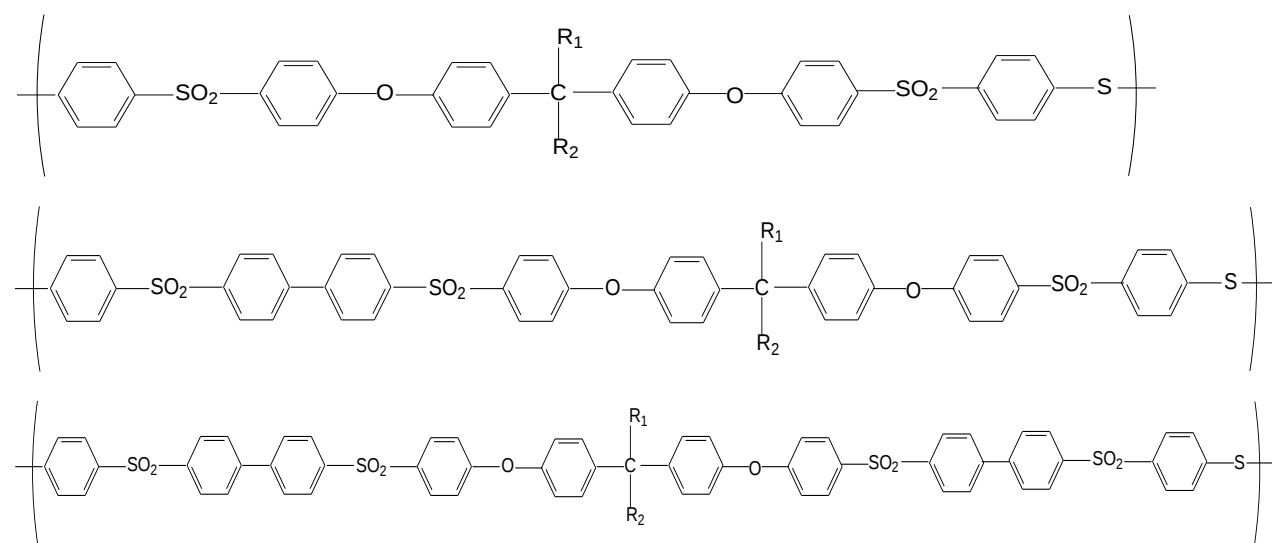
Синтезированы ряд новых поли(ариленэфирсульфонов), содержащих дифенилбифталазиндионовые фрагменты, синтезированы из 4-(4-гидроксифенил)-2,3-фталазин-1-она, 4,4'-дихлордифенилсульфона и дифенилбифталазиндиона. Температура стеклования данных ПАЭС T_g достигает 388 °C, Температура потери массы 5% составляет до 513 °C, модуль Юнга превышает 1,95 ГПа, прочность на разрыв достигает 107 МПа. ПАЭС хорошо растворяются в органических растворителях, таких как хлороформ, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, N-метилпирролидон и др. С увеличением введения дифенилбифталазиндиона термостойкость и механические свойства ПАЭС улучшаются, тогда как растворимость несколько снижается [139].

Поликонденсацией различных бисфенолов с двумя дигалогенидными мономерами получены полиариленэфиркетоны и полиариленэфирсульфоны, имеющими дибензофурановую структуру, соответственно 3,6-бис(4-фторфенилкарбонил)дибензофуран и 3,6-бис(4-фторфенилсульфонил)-

дибензофуран. Большинство этих термопластичных полиэфиров растворимы в N-метилпирролидоне и в хлорированных растворителях. Температуры стеклования T_g в зависимости от соотношения 3,6-бис(4-фторфенилкарбонил)дибензофурана и 3,6-бис(4-фторфенилсульфонил)-дибензофурана достигает до 234°C для полиэфиркетонов и до 262°C для полисульфонов, что более чем на 50°C выше, чем T_g полиариленэфиркетонов и полиариленэфирсульфонов на основе традиционных бисфенолов и классических ароматических полиэфиров[140].

Известен патент «Полиариленсульфидные соединения содержащие сульфоновые, эфирные и бифенольные группы», описывающий двухстадийный синтез полиариленсульфидов, содержащих сульфоновые, эфирные и дифенильные фрагменты. Получены сополимеры с различным соотношением сульфидсульфоновых и сульфоновых фрагментов, обладающие более высокие температуры стеклования по сравнению с известными поли(ариленсульфидными) полимерами. Структуру статистически повторяющихся звеньев полимера можно регулировать, изменяя последовательность добавления мономеров [141].

Данные полимеры содержат следующие статистически повторяющиеся звенья, соотношение которых регулируют на первой стадии:



где R_1 и R_2 может быть H, Hal, алкильные радикалы различного строения.

Температуры стеклования всех полученных сополимеров лежат выше 220 °С. Однако этот способ требует сложного аппаратного оформления для поддержания давления в автоклаве до 100 атм. [141].

Реакцией поликонденсации 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-дигидроксидифенилового эфира и 3,3'-дисульфонат-4,4'-дифторбензофенона синтезированы сополимеры СПЭКС - сульфонируемый поли(ариленаэфиркетонсульфон). Степень сульфирования достигалась путем контроля количества сульфированного мономера. Структура СПЭКС-х была подтверждена с помощью протонного ядерного магнитного резонанса и инфракрасного прибора с преобразованием Фурье. Прочные, гибкие и прозрачные пленки СПЭКС-х были получены методом литья из раствора. Эти мембраны с требуемыми значениями ионообменной емкости (ИЕС) показали хорошую термическую стабильность и механические свойства. Протонная проводимость СПАЭКС-х с МЭК 1,44 мэкв. г-1 очень близка к таковой для Нафиона 117 в интервале температур от 20°С до 100°С. Соплимеры СПЭКС-х, сочетающие в себе преимущества достаточно высокой протонтранспортной проводимости и повышенных физических свойств, станут потенциальной альтернативой нафиону материалов для топливных элементов с протонообменной мембраной [142].

Поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона с сульфидом натрия синтезированы аморфные высокомолекулярные поли- 1,4-фениленсульфидсульфоны с температурой стеклования 206 °С. Формованием из расплава из них получены волокна и пленки. Твердофазным окислением сульфидных связей в сульфоновые непосредственно в пленке или волокне были получены неплавкие и нерастворимые химически стойкие поли-1,4-фениленсульфоновые волокна и пленки, работоспособные при температуре до 400° С. Изучены физико-механические свойства исходных пленок и волокон, а также окисленных образцов [143].

Синтезированы и изучены сополимеры на основе полифениленсульфида с мономерными фрагментами, такими как сульфоновые [144], кетоновые,

амидные, имидные и т.д., которые приводят к получению аморфных полимеров хорошо растворимых в апротонных растворителях при обычных условиях [144-147].

Исследованы полимерные композиты на основе ПФС, наполненных ПТФЭ, графитом и углеродными волокнами. ПТФЭ придает твердосмазочный эффект, повышает износостойкость композита, углеродные волокна повышают модуль упругости. Композит рекомендован как антифрикционный материал [148].

Рассмотрено влияние полимерных модификаторов на свойства и вязкость расплава полифениленсульфида (ПФС). Показано, что скорость охлаждения расплава влияет на кинетику кристаллизации и степень кристалличности ПФС. Установлена зависимость между количеством введенного полимерного модификатора и физико-механическими свойствами композиций на основе ПФС [149].

Исследованы термические, физико-механические, электро- и теплофизические свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов, особенности их переработки литьем под давлением. Полученные данные в условиях изотермической выдержки подтверждают о протекании в материале главным образом процессов, связанных с физическим старением [150-157].

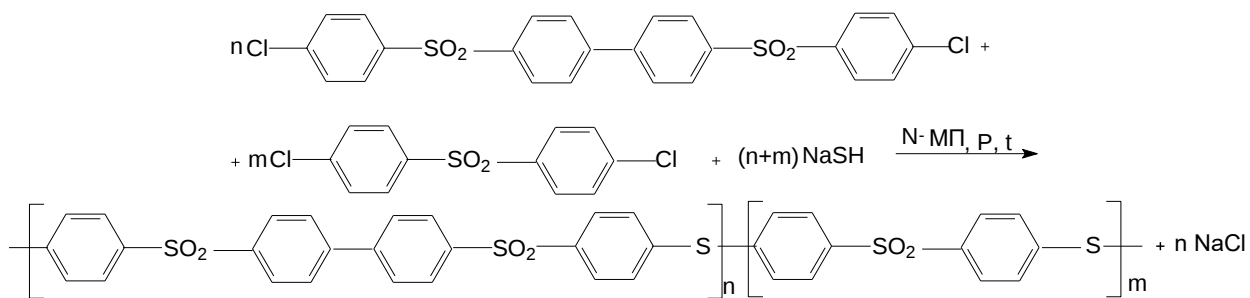
Многие композиционные материалы на основе ПФС без каких либо антипиренных добавок соответствуют самого высокому классу огнестойкости (пожаробезопасности) – классу V-0 стандарта UL-94 [158].

Одним из недостатков ПФС является низкая ударопрочность и невысокая эластичность. Для устранения этих недостатков используют полиолефины. Исследования авторов [149] показали, что наиболее подходящим является сополимер этилена с глицидилметакрилатом. При этом также отмечается, что кардинальным образом меняется механизм высокотемпературной деструкции при переработке. Введение полиолефинов в ПФС способствует повышению ударопрочности, эластичности и уменьшению хрупкости.

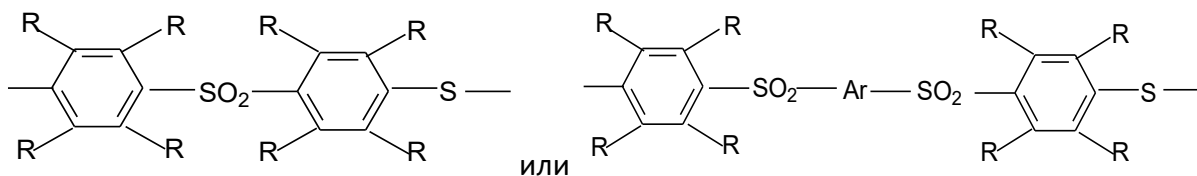
Авторами изучена температурные режимы переработки ПФС из расплава в изделия. Найдено, что температура длительной эксплуатации изделий составляет 240 °С, а кратковременной – 270 °С [154].

Разработан новый способ получения ароматического полимеробразующего мономера, содержащего мостиковую группу -S- и кетоксимные группировки. Полифениленсульфидпиррол синтезирован реакцией полигетероциклизации, его состав и строение изучены и подтверждены различными методами. Показана возможность переработки данных полимеров при более мягких условиях, чем ПФС [159].

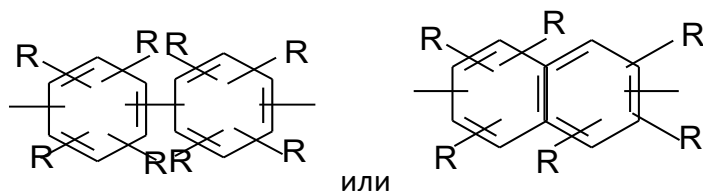
В патенте [160] описан сульфидсульфоновый сополимер на основе ДХДФС 4,4'-бис(п-хлорфенилсульфонил)бифенил с гидросульфидом натрия. Полученный сополимер обладал повышенными значениями температур стеклования около 260 °С. Методика получения сополимера аналогична методике получения полифениленсульфида:



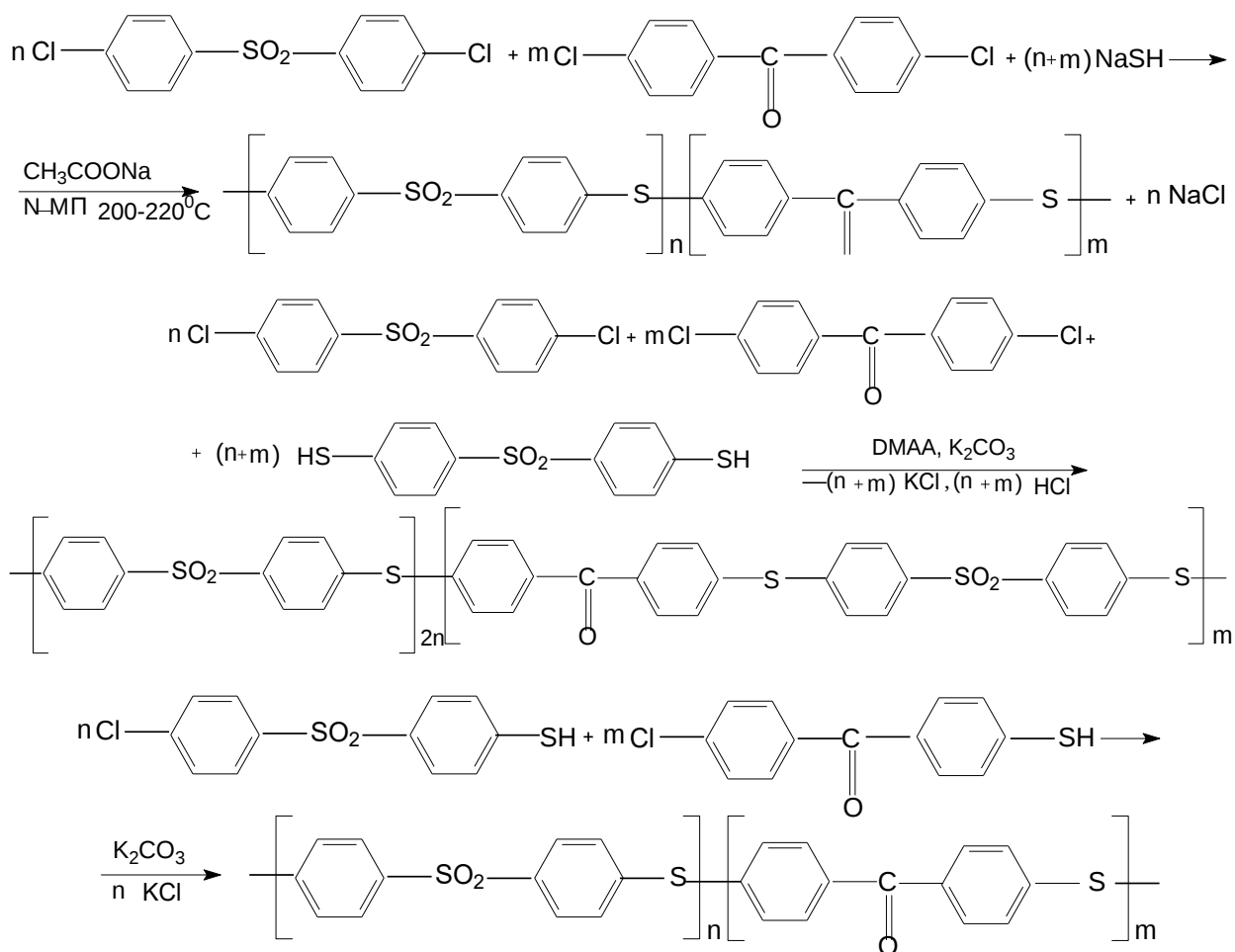
Элементарное звено описанных сополимеров можно представить в виде:



где: Ar =



Описаны статистические и блок-сополимеры, в которых кроме сульфоновой и сульфидной групп, содержат и другие, в частности, кето-группы по следующим схемам [161, 162]:



В зависимости от соотношения сульфоновых и кетоновых групп, сополимеры имели аморфную или полукристаллическую структуру. Увеличение доли кетоновых групп приводит к снижению температуры стеклования и увеличивает термостойкость сополимеров.

В работе изучено влияние фосфористого антиоксиданта s-9228 (бис[2,4-бис(1-метил-1-фенилэтил)фенил]пента-эритритдифосфит), антиоксиданта фенолсодержащего N,N'-гексан-1,6-диилбис-[3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенилпропионамид]а и ацетата цинка (ZnAc) на реологические свойства поли(арилсульфидсульфона (PASS)). Антиоксиданты были выбраны в качестве технологических добавок для улучшения стабильности расплава и подвижности PASS. Обсуждались различные составы и компоненты технологических добавок. Испытание капиллярным реометром показало, что

3 мас.% ZnAc продемонстрировал лучший эффект при изменении скоростей сдвига. В противоположность этому, испытание на плоскопараллельном реометре показало, что комплексный антиоксидант, включающий 0,8 мас.% s-9228 и 1,6 мас.% 1098, показал лучший эффект при изменении температуры. И капиллярный реометр, и тест с параллельным реометром показали, что добавка для компаундирования, состоящая из 0,8 мас. % s-9228, 1,6 мас. % 1098 и 3 мас. % ZnAc, показала наилучший эффект с резко улучшенной стабильностью и подвижностью расплава. Кроме того, PASS можно успешно перерабатывать путем экструзии и через машину для литья под давлением с помощью компаундирующей добавки. Между тем, также обсуждалось влияние применяемых технологических добавок на вязкость и модуль расплава [163].

Ацетат цинка (ZnAc) и дифенилсульфон использовали в качестве стабилизатора расплава и пластификатора для улучшения стабильности и текучести поли(ариленсульфидсульфона) (PASS) во время обработки расплава. Исследовано влияние этих технологических добавок на реологические, механические, динамические механические и термические свойства ПАСС и их совместимость с полимерной матрицей. Измерения как капиллярным реометром, так и реометром с параллельными пластинами показали, что технологические добавки могут значительно улучшить стабильность и подвижность расплавов PASS, особенно добавка для компаундирования. Динамический механический анализ и испытание на растяжение показали, что дифенилсульфон увеличивает жесткость чистого PASS при более низкой температуре ($T < T_g$) и проявляет эффективные пластифицирующие эффекты при более высокой температуре ($T > T_g$), а ZnAc снижает жесткость и T_g чистого PASS. Также обсуждались совместимость и тепловые характеристики PASS с дифенилсульфоном или ZnAc [164].

Большая часть ПФС используется для получения композитов [66, 70, 15, 152]. При этом более 2/3 приходится на композиты со стекловолокном. Часть

ПФС идет на получение композитов с углеродными, базальтовыми и др. волокнами [66].

Для модификации полимеров часто используют различные органоглины [165-173].

Наноккомпозиты полифениленсульфид (ПФС)/органическая глина были приготовлены путем простого смешивания в расплаве. Синтезированная бензимидазолиевая соль была использована для модификации монтмориллонита натрия с целью улучшения совместимости с ПФС. Кинетику неизотермической кристаллизации композитов ПФС/органическая глина исследовали (ДСК). Было замечено, что пиковая температура кристаллизации композитов ПФС/органическая глина была выше, чем чистый ПФС при различных скоростях охлаждения. Для описания кинетики кристаллизации при неизотермическом охлаждении композитов ПФС/органическая глина использовалось несколько моделей, таких как уравнение Одзавы и Мо. Результаты показали, что уравнение применения Одзавы было затруднительным, в то время как уравнение Мо было успешным для описания кинетики наноизотермической кристаллизации наноккомпозитов ПФС/органическая глина. Результаты также показали, что органическая глина не только служила гетерогенным зародышеобразователем для кристаллизации ПФС при более низком содержании, но также ограничивала подвижность и диффузию цепей ПФС при более высоком содержании. Эти результаты были дополнительно подтверждены энергией активации кристаллизации образцов, определенной методом Киссинджера [174].

Японская фирма «DIC Corporation» выпускает широкий ассортимент композитных материалов на основе ПФС. В качестве наполнителей используют угле- и стекловолокна, тальк, монтмориллонит, каолин и другие, а также различные модификаторы, сшивающие агенты, различные реологические добавки [175, 176].

В работе [177] исследованы реологические характеристики полимерных композитов на основе ПФС фирмы «DIC Corporation». В качестве

наполнителей использованы стеклянные волокна и тальк. Показано, что введение коротких стеклянных волокон от 30 до 40% для изученных марок ПФС ПТР снижается на единицу: от 6 до 5 г/10 мин. Введение таких наполнителей способствует образованию дисперсно-армированной системы и, как следствие, ухудшается перерабатываемость данных композитов литьем под давлением и экструзией. Однако введение в ПФС коротких стеклянных волокон приводит к повышению механических и термических свойств, температурный интервал термостабильности расплава увеличивается [177].

Методом динамического термогравиметрического анализа изучена термодеструкция композита на основе полифениленсульфида при температуре вплоть до 800 °С. Значения энергий активации (E_a) определены с использованием метода нелинейного регрессионного анализа в рамках кинетической модели процесса с двумя невязанно связанными невязанно действующими стадиями. Оценки E_a этим и другими методами сопоставлены с величиной E_a при деструкции в изотермическом режиме [178].

Методами количественной цветометрии и ИК-спектроскопии изучено влияние спектрального состава света, температуры и содержания модификатора на образование полисопряженных структур и продуктов окисления при облучении композита на основе полифениленсульфида. Оценены масштабы изменения окраски и количества кислородсодержащих групп при последовательном облучении полным излучением и видимым светом, а также облучении и термическом воздействии [179, 180].

Исследовано влияние размера углеродных волокон на механические и трибологические характеристики углекомпозитов полифениленсульфида (ПФС). Показано, что при высокой степени наполнения (40 вес. %) молотыми углеродными волокнами длиной 70 мкм износостойкость повышается в 5 раз, коэффициент трения снижается в 1,7 раза [181].

Исследована возможность использования композитов на основе ПФС в качестве защитного покрытия. С использованием метода механоактивации

получены композиты, в качестве подложки – различные марки стали и чугуна [182-184].

Изучены динамический модуль сдвига и спектр внутреннего трения в композитах на основе ПФС в области механического стеклования. В качестве наполнителя использован ультрадисперсный скрытокристаллический графит. Показана мультиплетность процессов стеклования, а также влияние наполнителя, на процессы α -релаксации, протекающие в матрице полимера [185].

Исследованы физико-механические характеристики композита на основе ПФС и углепластика. Методом растровой электронной микроскопии исследованы поверхности трения антифрикционных углепластиков на основе различных полимерных связующих [186].

С 2018 года в России разработан, а с 2020 года налажено серийное производство стеклонаполненных ПФС до 2500 тонн в год, что позволило расширить области применения данных материалов [150-154, 187].

В работе представлены результаты исследования ПФС, модифицированные светостабилизатором. Испытания показали, что модифицированные волокна ПФС устойчивы к УФ-облучения. Для улучшения ударной вязкости ПФС, в матрицу вводят нано-SiO₂. При этом происходит снижение способности ПФС к кристаллизации, удлинение при разрыве и ударная вязкость значительно увеличиваются [188].

Фотостабильность повышается при введении в матрицу ПФС дофамина. Благодаря сильной адгезионной способности и самополимеризации дофамина в щелочном растворе можно легко наносить на полифениленсульфидное волокно в мягких условиях. Анализ УФ-спектров покрытия из полидофамина показал, что оно обладает сильным поглощением ультрафиолетовой волны и очень стабильно к нему, что предполагает, что полидофамин является потенциальным фотозащитным агентом. В работе также доказано, что с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил является хорошим анитоксидантом за счет способности гасить свободные радикалы [189].

Изучены температурные переходы в полимерных смесях ПФС с полиамидом 6. В смесях наблюдаются двойные пики плавления, при этом наблюдается более низкая температура плавления в смесях по сравнению с чистым ПФС. Предполагается, что ПА6 может ускорять холодную кристаллизацию аморфного ПФС за счет возможного наличия межфазного взаимодействия между компонентами полимеров, индуцируя гетерогенное зародышеобразование [190].

Несколько новых сополимеров поли(ариленэфиркетонсульфона) (PEKS), содержащих ксантеновую группу в основной цепи с улучшенной растворимостью, были получены реакцией прямой поликонденсации в растворе 1,4-бис(4-фторбензоил) с различными молярными соотношениями 9,9-бис(4-гидроксифенил)ксантен и 4,4'-сульфонилдифенол с использованием сульфолана в качестве растворителя. ПЭКС хорошо растворимы в N,N-диметилацетамиде, сульфолане, пиридине, хлороформе и тетрагидрофуране. Термический анализ показал, что сополимеры демонстрируют высокие температуры стеклования (T_g) 208–221°C и превосходную термическую стабильность, связанную с 5%-ной потерей веса в диапазоне температур от 490°C до 521°C и 62–66% остаточного веса при 650°C. в атмосфере азота. Этот новый вид ксантенсодержащих сополимеров ПЭКС можно отнести к перспективным материалам для использования в качестве высокоэффективных конструкционных материалов [191].

В работе описан новый метод введения иминодиуксусной кислоты (ИДА) в матрицу полиэфирсульфона (ПЭС) путем хлорсульфирования, а полученный ПЭС-ИДК использован в качестве адсорбента для удаления ионов металлов из водных растворов. Хлорсульфоновые группы ($-SO_2Cl$) вводили сначала в ПЭС, затем к ПЭС прививали ИДА взаимодействием между хлорсульфоновой группой и иминогруппой. Исследования показали, что адсорбент ПЭС-ИДК можно использовать для очистки водных растворов [192].

Исследованы основные свойства полимерных композитов на основе ПФС, сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и углеродного волокна различных размеров. Показано, что надмолекулярная структура, образующаяся при компрессионном спекании ПФС и СВМПЭ, контролирует характер распределения углеродных волокон в матрице, что влияет на уровень трибологических свойств. Композиты на высокопрочной ПФС-матрице, предназначенные для конструкционно-триботехнического применения и наполненные короткими углеродными волокнами (70 мкм), могут быть изготовлены при высокой степени нагружения (40 мас.%), что обеспечивает пятикратное увеличение износостойкости и снижением коэффициента трения в 1,7 раза [193].

Износостойкость повышается за счет образования третьего тела, состоящего из частиц износа, что существенно снижает коэффициент трения. Наполнение ППС углеродными нановолокнами модифицирует структуру полимерной матрицы за счет механизма дисперсионного упрочнения, но не улучшает ее трибологические свойства. Добавление в матрицу ППС рубленых углеродных волокон (длиной несколько миллиметров) приводит к существенному упрочнению, но существенно ухудшает трибологические свойства. Композиты из СВМПЭ могут быть изготовлены путем заполнения матрицы равномерно распределенными в ней 10 мас.% рубленых углеродных волокон.

Углеродные нановолокна считаются наиболее эффективными наполнителями матрицы СВМПЭ сферолитовой надмолекулярной структуры с точки зрения повышения ее износостойкости. Они играют роль твердой смазочной среды (износостойкость увеличивается в 2,7 раза, коэффициент трения снижается в 2 раза). Сравнительно длинные рубленые углеродные волокна миллиметрового диапазона (2–3 мм) играют армирующую роль в отличие от коротких углеродных волокон размером в десятки и сотни микрометров (70, 200 мкм). Они не увеличивают коэффициент трения и не приводят к абразивному износу стальной детали [193].

Методом низкотемпературной поликонденсации в растворе были получены пара-поли(арилэфирсульфонэфиркетонкетоны) (p-PESEKKs) взаимодействием 4,4'-бис(феноксидифенилсульфона) (DPODPS) и терефталойлхлорида (TPC) в присутствии $AlCl_3$. Было исследовано и сравнено влияние некоторых факторов на поведение p-PESEKK при кристаллизации, вызванной растворителем. Результаты показали, что p-PESEKK низкой кристалличности были получены в системе с использованием растворителей, в которых полимеры хорошо растворялись. p-PESEKK становились аморфными после плавления. Было обнаружено, что скорость кристаллизации и степень кристалличности, индуцированные растворителем, уменьшаются с увеличением числа атомов углерода концевых сложноэфирных групп, а концевые группы, имеющие ту же структуру, что и основная цепь, являются благоприятными для кристаллизации. Высокомолекулярные p-PESEKK с более низкой долей концевых групп легко кристаллизовались под действием различных растворителей [194].

В патенте взаимодействием дигалогендифенилсульфона с п-фенилендитиолом получены термопластичные сополимеры, содержащие сульфоновые и сульфидные группы. Соплимеры могут подвергаться дальнейшей дополимеризации, такими реагентами как перекись водорода в ледяной уксусной кислоте или с помощью перманганата калия [195].

Полиариленсульфидсульфоны, содержащие сульфоновые, эфирные и бифенильные группы, получают двухстадийным процессом. На первой стадии бисфенол подвергают взаимодействию либо с дигалогенароматическим сульфоновым мономером, либо с бис(галогенарилсульфонил)бифенильным мономером, либо с обоими в присутствии основания щелочного металла и полярного органического соединения. На второй стадии вышеуказанную реакционную смесь подвергают взаимодействию с серосодержащим мономером или другим любым мономером, который не использовался на первой стадии, если таковой имеется. Данные полимеры показывают повышенные температуры стеклования по сравнению с известными

полимерами полиариленсульфидсульфонами. Структурой повторяющихся звеньев полимера можно управлять, варьируя последовательность добавления мономеров [196].

В работе [197] представлены исследования аморфных высокомолекулярных поли-1,4-фениленсульфидсульфонов, полученных поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона с сульфидом натрия.

Формованием из расплава из них получены волокна и пленки [197]. Твердофазным окислением сульфидных связей в сульфоновые непосредственно в пленке или волокне были получены неплавкие и нерастворимые химически стойкие поли-1,4-фениленсульфоновые волокна и пленки, сохраняющие эксплуатационные свойства при температуре до 400⁰ С. Изучены физико-механические свойства исходных пленок и волокон, а также окисленных образцов [197].

В работе [198] в качестве исходной матрицы использовались линейные низкохлористые полифениленсульфиды производства NHU (Китай) с различной вязкостью. В качестве армирующего наполнителя использовался среднемодульный углеродный некрученный жгут (ровинг) TenaxIMS65 E23 24K 830tex (количество филаментов в жгуте – 24000, 384 изготовлен на основе полиакрилонитрильных нитей) производства TohoTenaxEurope. В процессе исследований отработаны оптимальные режимы получения непрерывно армированного ТКМ методом прессования, изучена структура термопластичной матрицы, образующаяся в процессе формования. Показана возможность применения низковязких полифениленсульфидов в качестве термопластичной матрицы для изготовления низкопористых ЛУТ на основе непрерывного углеродного наполнителя [198].

Полифениленсульфидсульфон (ПФСС) использован в качестве матрицы композита, который может быть использован как полимерный клей. В качестве наполнителя предлагается стальная проволока. Показано, что при постоянной температуре образования полимера (320⁰С) зависимость прочности клея от продолжительности формирования клеевого соединения

описывается кривой с максимумом. Значения адгезионной прочности, соответствующие максимумам на графиках зависимости адгезионной прочности от продолжительности образования адгезионного шва, зависят от молекулярной массы полимера и увеличиваются от 27 до 37 МПа при увеличении молекулярной массы от $13,8 \times 10^3$ до 40×10^3 . Предполагается, что наблюдаемый эффект связан с разным способом упаковки полимерных цепей различной длины в приповерхностных слоях [199].

Тепло- и химстойкие волокна и пленки на основе поли-п-фениленсульфидсульфона и поли-п-фениленсульфона описаны в работе [200].

В статье [201] было изучено влияние естественного выветривания на механические и поверхностные свойства композитов на основе полифениленсульфида (PPS). Были исследованы литьевые композиты из короткого стекловолокна и короткого стекловолокна/частиц карбоната кальция (гибридные) PPS. Эти образцы подверглись естественному выветриванию в течение 3216 часов. Исследованы ударная прочность по Шарпи, поверхности образцов исследовались методом СЭМ. Продемонстрировано, что армирование частицами (в дополнение к хаотически ориентированным коротким стекловолокнам) снижает ударные характеристики композиционного материала, но материал становится более устойчивым к атмосферным воздействиям. Ударная вязкость после естественного выветривания композита PPS, наполненного волокном/частицами, меньше по сравнению с композитом PPS, наполненным короткими волокнами. С другой стороны, морфология поверхности композита PPS, армированного частицами CaCO_3 , меньше подвержена естественному выветриванию [201].

В патентах [202-216], с целью повышения смачиваемости наполнителя, улучшения реологических свойств, предлагаются композиты на основе полифениленсульфида, армированные стекловолокнами и углеволокнами, для использования в качестве конструкционных полимерных материалов и способы их получения. Используются молотые углеродные волокна с длиной

0,2 мм производства фирмы R&G(Германия), стеклянное волокно марки RK-306 (IFI Technical Production) и полифениленсульфид марки PPS Z-200 фирмы DIC Corporation, аппретированные 4,4'-диоксифенилсульфоном [206, 207, 214], 3-(фенилсульфонил)бензолсульфохлорид [216], полигидроксиэфир [209, 211, 212], олигофениленсульфоном фенолфталеина [202, 215], 4,4'-бис-([(4-фенил)сульфонил]фенил)сульфидом [204, 205], 1,4-бензолдикарбоновой кислотой [203], полифениленсульфид, обработанный раствором плавиковой кислоты, в качестве аппрета - 1,3-диаминобензол [208, 210, 213].

ПС и ПЭС часто используются для синтеза нанофильтрационных мембран из-за их химической, термической и механической стабильности. Недостатком применения ПС/ПЭС является их высокая гидрофобность. Чтобы оптимизировать характеристики нанофильтрационных мембран ПС/ПЭС проводят модификацию. В статье рассмотрены методы химической и физико-химической модификации, применяемые для повышения гидрофильности нанофильтрационных мембран ПС/ПЭС. Модификацию поли(эфир)сульфоновых мембран с целью повышения гидрофильности можно осуществлять несколькими способами. Процессы физической или химической модификации мембран приводит к увеличению гидрофильности поверхности. К таким процессам модификации относятся: привитая полимеризация, которая химически прикрепляет гидрофильные мономеры к поверхности мембраны; плазменная обработка, при которой на поверхность мембраны вводятся различные функциональные группы; физическая преадаптация гидрофильных компонентов на поверхности мембраны [217].

Классами полимеров, обладающие уникальными свойствами, являются полисульфоновые полимеры, в частности полисульфоны и полифениленсульфиды. Для создания материалов с уникальными свойствами часто используют механическое смешивание полимеров (физическая модификация) или химическую модификацию – создание сополимеров на основе различных мономеров. В сополимерах возможно сочетание различных

мономеров, различное их чередование, регулирование числа, что открывает большие перспективы создания новых полимеров. Знание закономерностей синтеза и регулирования свойств позволяет создавать сополимеры с заданными свойствами, которых не имеют гомополимеры. Развитие данного направления позволит синтезировать полимеры, содержащие разные функциональные и мостиковые группы.

Известно, что одним из путей снижения горючести полимерных материалов является введение в полимерную цепь некоторых химических элементов, в частности, атомов брома и хлора.

Анализ литературы показал, что полисульфоновые полимеры и сополимеры можно получать методом нуклеофильной поликонденсации в АПДР растворителях. Получение полиэфирсульфидсульфонов, обладающих повышенными эксплуатационными и технологическими свойствами, с целью расширения полисульфоновых полимеров, является актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и методы очистки

Все исходные вещества очищались по известным методикам, описанным в литературах [218-224] и сравнивали с литературными данными.

Азот (аргон)

Для очистки аргона использовалась система, заполненная гранулированными KOH, CaCl₂, молекулярными ситами.

N,N-Диметилацетамид CH₃CON(CH₃)₂

Для очистки N,N-диметилацетамида его выдерживали над P₂O₅, кипятили над P₂O₅ в течение 1 часа и перегоняли под вакуумом.

N,N-Диметилформамид (CH₃)₂NC(O)H

N,N-Диметилформамид встряхивали с гранулированным NaOH и перегоняли над CaO.

Диметилсульфоксид (C₂H₆OS)

Бесцветная жидкость без запаха со специфическим сладковатым вкусом. Диметилсульфоксид марки «ч» медленно замораживали, удаляли жидкость, твёрдую фракцию расплавляли, выдерживали в течение 12 часов над гидроксидом натрия и перегоняют под уменьшенным давлением (~2-4 мм рт. ст., температура кипения приблизительно 50 °C) над гранулами едкого натра.

Хлорбензол (C₆H₅Cl)

Бесцветная горючая жидкость с характерным запахом. Хлорбензол марки «хч» использовали без очистки.

Толуол ($C_6H_5CH_3$)

Бесцветная жидкость с характерным запахом. Перегоняли в токе азота над Na.

Хлороформ ($CHCl_3$)

Бесцветная летучая жидкость с эфирным запахом и сладким вкусом. Практически нерастворим в воде, смешивается с большинством органических растворителей. Хлороформ марки «хч» использовали без очистки.

Уксусный ангидрид (CH_3CO)₂O

Бесцветная жидкость с резким запахом, растворимая в бензоле, диэтиловом эфире и других органических растворителях. Уксусный ангидрид достаточной степени очистки получали встряхиванием уксусного ангидрида с P_2O_5 , затем с карбонатом калия и фракционной перегонкой с эффективным дефлегматором. Реактив после очистки хранится не более трех суток.

4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС)

ДХДФС представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 148-149⁰С. ДХДФС марки «чда» использовали без очистки.

Сульфид натрия нонагидрат - ($Na_2S \cdot 9H_2O$)

$Na_2S \cdot 9H_2O$, очищенный с помощью анионита марки АВ-17-8, сушили в эксикаторе над $CaCl_2$. Перед каждым использованием определения содержания Na_2S титрованием 0,1 н раствором НС.

Определение гидроксидных групп методом ацетилирования

В колбу помещают небольшое количество исследуемого олигомера ($g, г$), взвешенного с точностью до четвертого знака, добавляют ацетилирующую смесь (уксусный ангидрид), присоединяют обратный холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Смесь нагревают в течение 15 минут. По окончании нагрева в колбу через холодильник вливают 30 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивают в

течение 1-2 минут и содержимое колбы титруют 0,5 н раствором гидроксида калия (b , мл) в присутствии 5-8 капель раствора фенолфталеина до явно розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты.

Содержание НО-групп X (масс.%) вычисляли согласно формуле [225]:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}$$

где: a – количество 0,5 н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольного опыта, мл; g – навеска олигомера; 0,0085 – поправочный коэффициент.

Ацетилирующую смесь готовят за полчаса до употребления смешением 12 мл безводного уксусного ангидрида с 88 мл высушенного пиридина. Относительная ошибка определения составляет 5%.

Проба Бейльштейна

Проба образца, находящегося на предварительно прокаленной медной проволоке, вносится в пламя газовой горелки. Хлориды и бромиды меди окрашивают пламя в сине-зеленый цвет, интенсивность и продолжительность (1-2 с) окраски зависит от количества (содержания) галогенов.

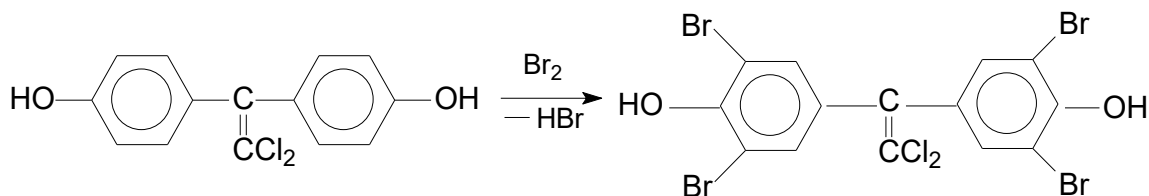
2.2. Методики синтеза исходных мономеров, олигомеров и полимеров

2.2.1. Синтез 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен(бисфенол С-2)

1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен получали из фенола и трихлоруксусного альдегида. После перекристаллизации из водно-спиртового раствора бисфенол имел температуру плавления 213 °С.

2.2.2. Синтез 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (бисфенол ТБС-2)

1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен получали бромированием 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена по схеме:



После перекристаллизации из водно-спиртового раствора бисфенол имел температуру плавления $T_{\text{пл.}} = 149^\circ\text{C}$.

2.2.3. Синтез олигосульфона на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 4,4'-дихлордифенилсульфона

В колбу загружают ($n=5$) 14,057 г 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (0,05 моль), 100 мл ДМСО, 70 мл метилбензола и при 80°C приливают 9,9602 мл (0,08 моль) 10 н раствора NaOH. Температуру повышают до $120-140^\circ\text{C}$ и отгоняют воду и метилбензол. Количество воды и метилбензола контролируют по ловушке Дина-Старка. Температуру понижают до $50-60^\circ\text{C}$ и добавляют 17,2296 г (0,06 моль) ДХДФС. Реакцию проводят при $145-150^\circ\text{C}$ в течение 2-4 ч. Разбавляют ДМСО и высаждают в подкисленную щавелевой кислотой дистиллированную воду.

Олигосульфоны с другими степенями поликонденсации получают по той же методике, меняя мольные соотношения С-2 и ДХДФС.

2.2.4. Синтез олигосульфона на основе 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (ТБС-2) и 4,4'-дихлордифенилсульфона

В колбу загружают ($n=5$) 29,8361 г 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (0,05 моль), 200 мл ДМСО, 100 мл метилбензола и при 80 °С приливают 9,9602 мл (0,08 моль) 10 н раствора NaOH. Температуру поднимают до 120-140 °С и отгоняют воду и метилбензол. Температуру понижают до 50-60 °С и добавляют 17,2296 г (0,06 моль) ДХДФС. Реакцию проводят при 145-150 °С в течение 2-4 ч.

Олигосульфоны с другими степенями поликонденсации получают по той же методике, рассчитывая соотношения мономеров.

2.2.5. Синтез статистических полиэфирсульфидсульфонов на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена

В колбу загружают 43,074 г (0,15 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона, 21,0855 г (0,075 моль) 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена, 18,0137 г (0,075 моль) сульфида $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 17,9667 г (0,13 моль) карбоната калия и 300 мл ДМАА.

Инертная среда в реакционной системе в ходе синтезов поддерживалась за счет установки, состоящей из кварцевой трубки, заполненной медной стружкой и дополнительных колонок, заполненных гранулированными КОН, CaCl_2 и цеолитом.

Температуру поднимают до 160-165 °С при непрерывной подаче инертного газа и перемешивании. После полной отгонки следов воды (частично отгоняется ДМАА), добавляют 0,86148 г ДХДФС и реакцию ведут при температуре кипения растворителя, разбавляют ДМАА до получения раствора необходимой вязкости, охлаждают до 70-90 °С и осторожно маленькими порциями вводят в раствор рассчитанное количество щавелевой

кислоты в ДМАА. После выделения и очистки, полимер сушат до постоянной массы.

Аналогично проводят синтез ПЭСС на основе ТБС-2. Загрузка компонентов (г) для других систем дана в таблице 7.

Таблица 7

Загрузка компонентов

<i>Стам</i> -ПЭСС-С-2	С-2	ДХДФС	Na ₂ S·H ₂ O	K ₂ CO ₃
<i>Стам</i> -ПЭСС-90-С-2	25,3026	28,7166	2,4018	16,1700
<i>Стам</i> -ПЭСС-80-С-2	24,4912	28,7166	4,8037	14,3733
<i>Стам</i> -ПЭСС-70-С-2	19, 6791	28,7166	7,2055	12,5767
<i>Стам</i> -ПЭСС-60-С-2	16,8643	28,7166	9,6073	10,7800
<i>Стам</i> -ПЭСС-50-С-2	14,0570	28,7166	12,0091	8,9833
<i>Стам</i> - ПЭСС-40-С-2	11,2456	28,7166	14,4110	7,1867
<i>Стам</i> -ПЭСС-30-С-2	8,4342	28,7166	16,8128	5,3900
<i>Стам</i> -ПЭСС-90-ТБС-2	53,705	28,7166	2,4018	16,1700
<i>Стам</i> -ПЭСС-80-ТБС-2	47,7378	28,7166	4,8037	14,3733
<i>Стам</i> -ПЭСС-70-ТБС-2	41,7706	28,7166	7,2055	12,5767
<i>Стам</i> -ПЭСС-60-ТБС-2	35,8033	28,7166	9,6073	10,7800
<i>Стам</i> -ПЭСС-50-ТБС-2	29,8361	28,7166	12,0089	8,9833
<i>Стам</i> -ПЭСС-40-ТБС-2	23,8689	28,7166	14,4110	7,1867
<i>Стам</i> -ПЭСС-30-ТБС-2	17,9017	28,7166	16,8130	5,3900

2.2.6. Синтез статистических полиариленэфирсульфидсульфонов на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена с использованием азеотропообразователя

В колбу загружают 43,074 г (0,15 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона, 21,0855 г (0,075 моль) 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена, 18,0137 г

(0,075 моль) сульфида $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 17,9667 г (0,13 моль) карбоната калия, 70-80 мл хлорбензола и 400 мл ДМАА.

После полной отгонки азеотропной смеси, добавляют рассчитанное количество ДХДФС и реакцию ведут при температуре кипения растворителя, разбавляют, охлаждают до 70-90°C и осторожно маленькими порциями вводят в раствор рассчитанное количество щавелевой кислоты в ДМАА. После выделения и очистки, полимер сушат до постоянной массы.

Аналогично проводят синтеза ПЭСС на основе ТБС-2.

2.2.7. Синтез блок-сополиэфирсульфидсульфонов на основе С-2 без выделения олигосульфона

Установка аналогичная. В колбу загружают 16,86843 г (0,06 моль) С-2, 14,358 г (0,05 моль) ДХДФС, 17,9667 K_2CO_3 и 150 мл ДМАА.

Реакцию проводят в течение 2-4 часов и добавляют 4,8037 г (0,02 моль) сульфида натрия девятиводного. Добавляют рассчитанное количество ДХДФС и проводят синтез при температуре кипения ДМАА.

Загрузка компонентов для других систем с различными соотношениями бисфенола и сульфида натрия проводят согласно таблице 8.

Таблица 8

Загрузка компонентов

n (°C)	С-2	ДХДФС 1 стадия	ДХДФС 2 стадия	$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	K_2CO_3 1 стадия	K_2CO_3 2 стадия
5	16,6228	14,3581	5,7432	2,4018	8,2923	2,4877
10	30,926	28,716	5,7432	2,4018	15,203	2,7645
20	59,038	57,434	5,7432	2,4018	29,024	8,706

2.2.8. Синтез блок-сополиэфирсульфидсульфонов с использованием олигосульфонов различной степени конденсации

В аналогичную установку вносят 7,7652 г (0,01 моль) ОС со степенью конденсации $n=1$, 1,7967г (0,01 моль+ 30% избытка) K_2CO_3 , 5,7432г (0,02 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона, 2,4018 г (0,01 моль) $Na_2S \cdot 9H_2O$, 100 мл N,N-диметилацетамида (ДМАА), 30 мл хлорбензола и при перемешивании и пропускании азота постепенно поднимают температуру до 160-165°C и проводят реакцию в течение 3 ч. Инертная среда в реакционной системе в ходе синтезов поддерживалась за счет установки, состоящей из кварцевой трубки, заполненной медной стружкой и дополнительных колонок, заполненных гранулированными КОН, $CaCl_2$. Добавляют 0,86148 г ДХДФС и проводят реакцию до достижения нужной вязкости.

Загрузка компонентов (г) для других систем с использованием ОС различной степени конденсации проводят согласно таблице 9.

Таблица 9

Загрузка компонентов

Блок-со-ПЭСС на основе ОС	С-2	ДХДФС	$Na_2S \cdot H_2O$	K_2CO_3
ОС–5С– 2	27,5805	5,7432	2,4018	1,7967
ОС–10С– 2	5,2349	0,57432	0,24018	0,17967
ОС–20С–2	10,1888	0,57432	0,24018	0,17967
ОС– 1ТБС – 2	14,0769	5,7432	2,4018	1,7967
ОС– 5ТБС – 2	46,5156	5,7432	2,4018	1,7967
ОС– 10ТБС– 2	8,7064	0,57432	0,24018	0,17967
ОС– 20ТБС– 2	16,8161	0,57432	0,24018	0,17967

2.3. Методы исследования

Получение пленок полимеров

Пленки из соответствующих полимеров получали методом полива из раствора полимера определенной концентрации в чашку Петри.

Определение приведенной вязкости

Приведенную вязкость полимера определяли используя 0,1г полимера (олигомера) в 20 мл растворителя. Определяли время истечение раствора и время истечение растворителя и, используя соотношение время истечения раствора на время истечения растворителя, вычисляли приведенную вязкость.

Определение элементного анализа

Элементный анализ на углерод и серу проводили на элементном анализаторе MultiEA200CS фирмы AnalyticJena (Германия).

Определение элементного анализа на содержание серы, хлора и брома проводили также рентгенофлуоресцентным методом с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL ADVANT'X фирмы Thermo Fisher SCIENTIFIC (Швейцария).

Исследование кристалличности

Рентгенофазовый анализ полимеров проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0.

Определение полидисперсности и образование химической связи в со- и блок-сополимерах

Исследование полидисперсности, а также образование химической связи между мономерами/олигомерами оценивали с методом турбидиметрии.

Исходный раствор с концентрацией близкой к 0,1г/100мл. Необходимым условием метода является полное растворение полимера в выбранном

растворителе (необычайно высокие значения энтропии смешения). Также необходимым условием возможности использования метода является обстоятельство, что C начальная должна быть, чтобы полимер высаждался в виде суспензии с одинаковой величиной частиц.

По полученным данным оптической плотности растворов и количество пошедшего на титрования осадителя строят графики интегральную и дифференциальную (дифференцируется графически) кривую титрования.

Определение водопоглощения

Водопоглощение определяли согласно ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Методы определения водопоглощения [226]. Испытания проводили на пленочных образцах, подготовленных согласно ГОСТу. Образцы погружали в дистиллированную воду при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. По истечении времени образцы вынимали из воды, сушили между листами фильтровальной бумаги (не более 1 мин) и взвешивали.

Водопоглощение образца X в % вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

где: m_1 – масса образца до выдержки, m_2 – масса образца после выдержки.

Исследование химической стойкости

Химическая стойкость образцов оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред» [227]. Исследования проводили на образцах в виде гранул, полученных экструзией. Время выдержки - 24 часа и 1 неделя. Образцы после испытаний многократно промывают дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Изменения массы Δm образца вычисляют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

где: m_1 – масса образца до выдержки; m_2 – масса образца после выдержки

Исследование реологических характеристик

Для оценки показателя текучести расплавов полимеров (ПТР) использовали вискозиметре ИИРТ-5. Температура камеры зависит от состава ПЭСС и лежит в интервале от 280 до 320 °С, время выдержки 5-10 минут до полного расплавления.

ПТР (г/10 мин), определяли, используя формулу:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}$$

где m – масса выдавленного через капилляр полимера, г;

t – интервал времени между двумя отсечениями, с.

Определение механических характеристик

Определение твердости

Определение твердости по Шору (шкала D) проводили согласно ГОСТ 24621-91 на дюрометре Hildebrand [228]. Подготовку образцов проводили согласно по ГОСТ 12423-2013 «Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб)». Измеряли глубину вдавливания в полимер индентора под действием силы в заданных условиях. Толщина образца должна иметь не менее 6 мм.

Определение ударной вязкости по Изоду

Ударную вязкость полимеров по Изоду определяли согласно ГОСТ 19109-84 «Метод определения ударной вязкости по Изоду» [229].

Определение деформационно-прочностных характеристик

Необходимые характеристики определяли и вычисляли согласно ГОСТ 11262-80 «Метод испытания на растяжение» [230], образцы кондиционируют

согласно ГОСТ 12423-2013 «Условия кондиционирования и испытания образцов» [231] и по ГОСТ 9550-81 [232].

Определение кислородного индекса (КИ)

Значения кислородного индекса полимеров определяли по ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса» [233].

Значения кислородного индекса (КИ) в % вычисляют по формуле:

$$\text{КИ} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \cdot 100$$

где V_{O_2} – объем O_2 ; V_{N_2} – объемный расход азота.

Изучение морфологии

Исследования морфологии поверхности образца синтезированных образцов проводили с помощью сканирующий электронного микроскопа Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИР- СУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ

3.1. Получение статистических полиэфирсульфидсульфонов

Известно, что прогресс в любой области химии и в том числе в полимерной во многом зависит от сырьевой базы. 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.

Известно, что любые факторы, которые оказывают влияние на реакционные центры или их относительную доступность, могут сильно влиять на реакционную способность исходных мономеров при их взаимодействии [234]. Важнейшим из них является химическое строение исходных веществ, в первую очередь их реакционные функциональные [234].

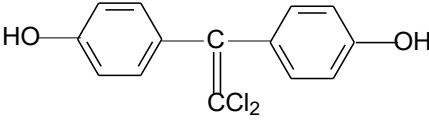
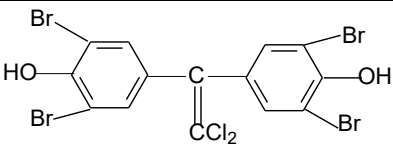
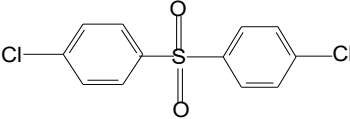
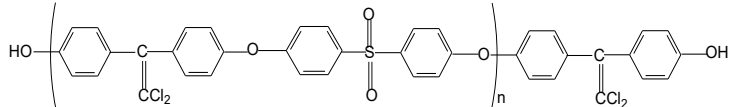
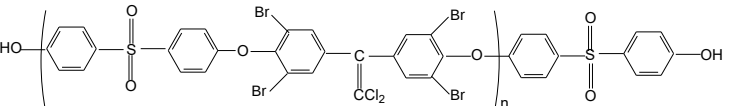
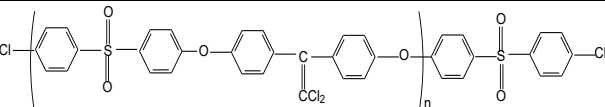
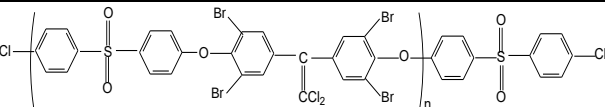
Для повышения эксплуатационных свойств полисульфонов проводят сополимеризацию различных полимерных структур. Сополимеризацию проводят с использованием различных бисфенолов или различных диалогенароматических соединений.

С этих позиций большое количество экспериментальных данных, разработанные на их основе методики и технологии синтеза новых полисульфонов и полиарилсульфонов и сополимеров на их основе являются исключительно важными.

В таблице 10 представлены основные мономеры и олигомеры, использованные в работе для получения *стат*-ПЭСС и *блок-со*-ПЭСС.

Таблица 10

Исходные гидроксидсодержащие соединения и кислотные компоненты для синтеза ПЭСС

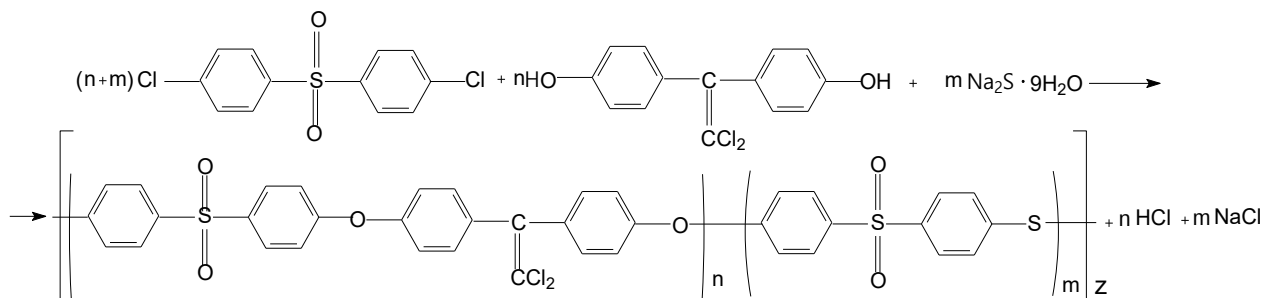
Название	Сокращенное название	Структурная формула
1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен	С-2	
1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен	ТБС-2	
4,4'-дихлордифенилсульфон	ДХДФС	
ОС на основе С-2 с НО-группами	ОС- <i>n</i> С-2(ОН)	
ОС на основе ТБС-2 с концевыми НО-группами	ОС- <i>n</i> ТБС-2(ОН)	
ОС на основе С-2 с концевыми Cl-группами	ОС- <i>n</i> С-2(Cl)	
ОС на основе ТБС-2 с концевыми Cl-группами	ОС- <i>n</i> ТБС-2(Cl)	

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 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена атомов галогена (хлора и брома) подразумевает возможность получения полимеров с повышенной огнестойкостью. Присутствие двойной связи в 1,2-дихлорэтиленовой группе позволяет проводить дополимеризацию олигомеров до полимеров высокой молекулярной массы [235-237].

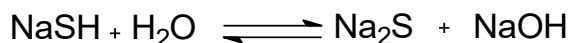
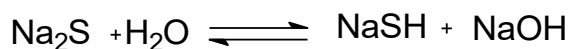
Синтез сополиэфирсульфидсульфонов с различным соотношением звеньев $-SO_2-$ и $-S-$ проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения. Основные результаты данной главы подробно представлены в работе [238].

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 (165-167 °С) по общей упрощенной схеме [238]:



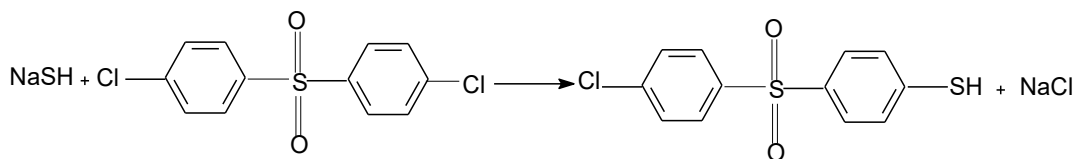
Высокая селективность реакций нуклеофильного замещения позволяет получать различные полиэфиры (полисульфоны, поликарбонаты, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, полиарилаты и др.) и сополиэфиры с регулируемыми молекулярными массами.

Из литературы известно, в сульфид натрия Na_2S разбавленном водном растворе ДМСО претерпевает ряд превращений, наиболее вероятны следующие уравнения [238]:

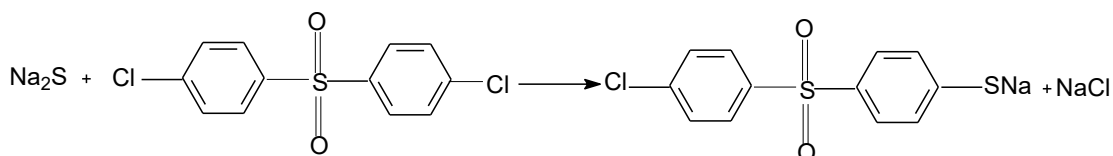


При небольших содержаниях H_2O в системе находится в основном гидросульфид натрия (NaSH). Образовавшийся гидросульфид натрия и

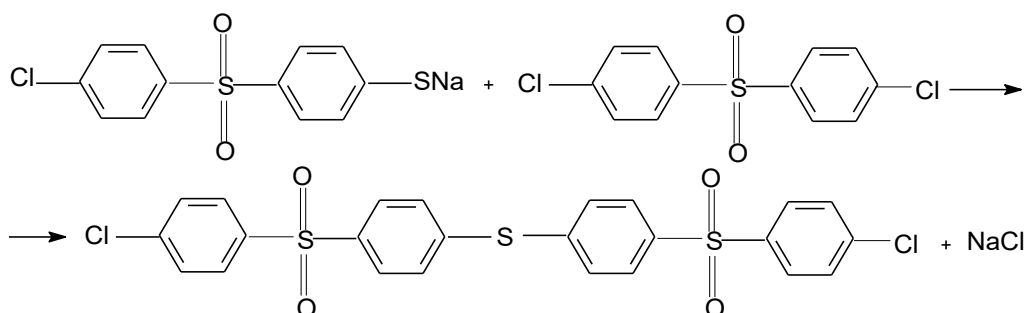
исходный сульфид натрия взаимодействуют с дихлордифенилсульфоном с образованием тиохлоридсульфона и натриевой соли тиохлоридсульфона. [118]:



Также ДХДФС может взаимодействовать и с исходным сульфидом натрия:

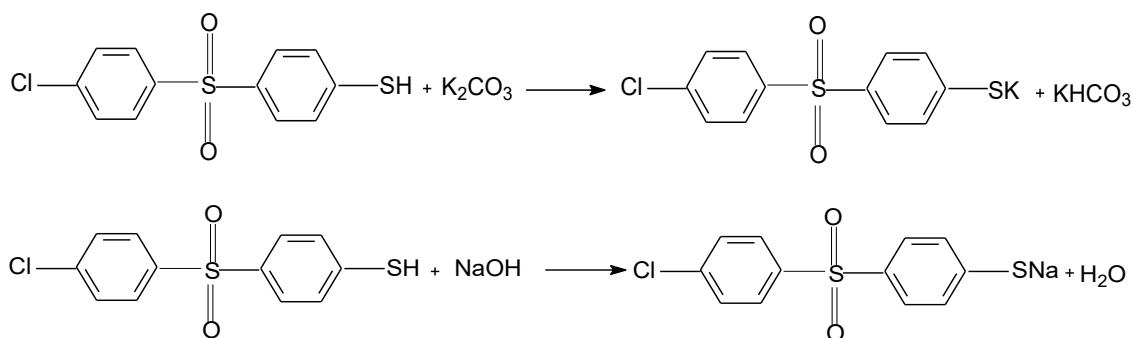


Полученные тиохлорсульфоны могут далее взаимодействовать ДХДФС, образуя 4,4'-бис(4-хлорфенилсульфонил)дифенилсульфид, согласно уравнению:

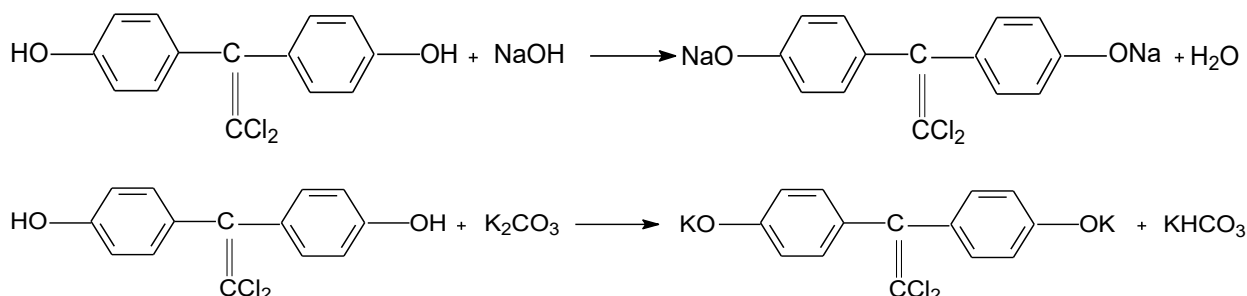


С помощью методов тонкослойной хроматографии и ЯМР авторами [43, 114-117] доказано и описано подробно в работе [118] образование соединения 4,4'-бис(4-хлорфенилсульфонил)дифенилсульфида при использовании в качестве бисфенола 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана.

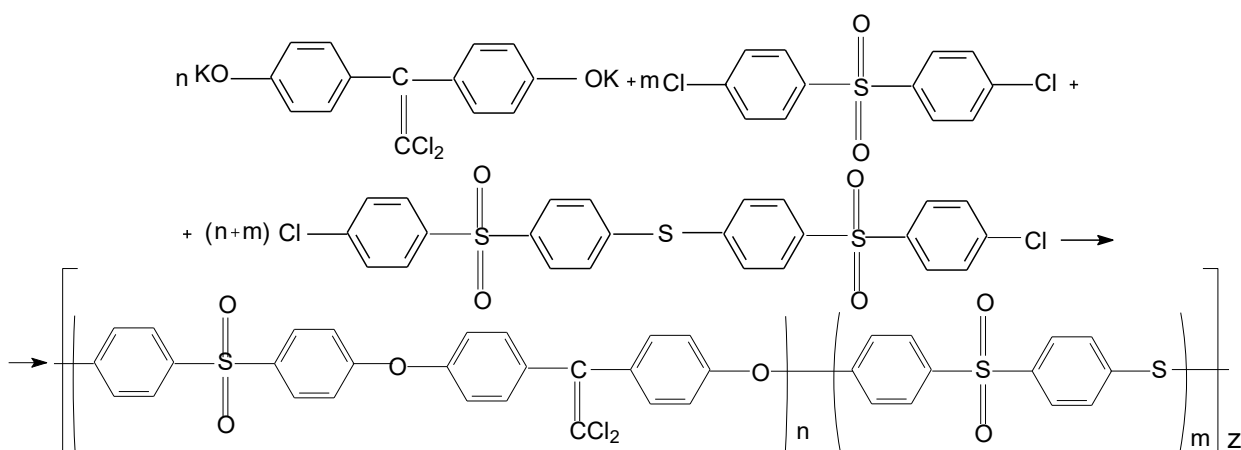
Полученные тиохлорсульфоны также взаимодействуют с K_2CO_3 , NaOH , согласно схемам:



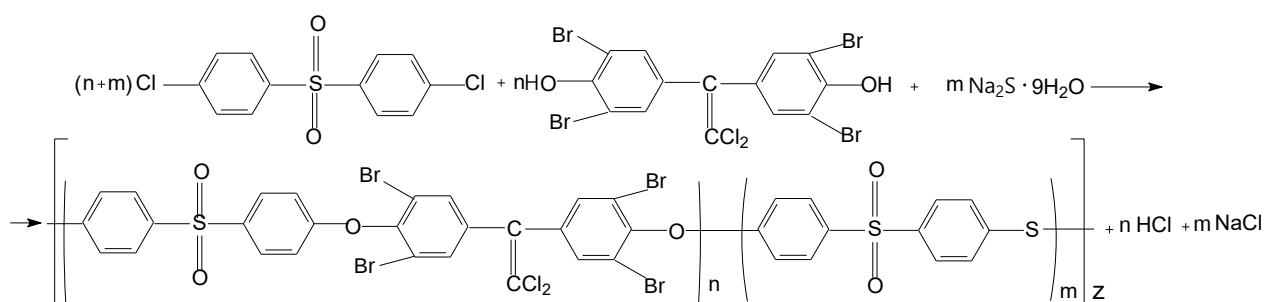
Так как в реакции предполагается избыток K_2CO_3 , то уравнение образования бисфенолята Na можно не учитывать, особенно если количество бисфенола по отношению к Na_2S намного больше [238].



Со временем в реакцию вступает бисфенолят калия и процесс синтеза ПЭСС можно представить в виде упрощенной общей схемы [238]:



По аналогичной методике получены ПЭСС с использованием бисфенола 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена:



Процесс поликонденсации проводили при атмосферном давлении в присутствии инертного газа (азота) без удержания воды в реакционной системе.

Исследования показали, что в ходе реакции образуются различные структуры. 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 ПЭСС методом высокотемпературной поликонденсации 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 . Концентрация раствора по бисфенолу – 0,6 моль/л.

Изменение приведенной вязкости со временем в различных растворителях показало, что ПЭСС с высокой $\eta_{\text{прив.}}$ получают в амидных растворителях N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде, 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 ли ДМФА отгонку воды можно проводить вплоть до кипения

реакционной массы. В случае использования ДМАА или ДМФА неорганические соли легко отделяются обычной фильтрацией раствора.

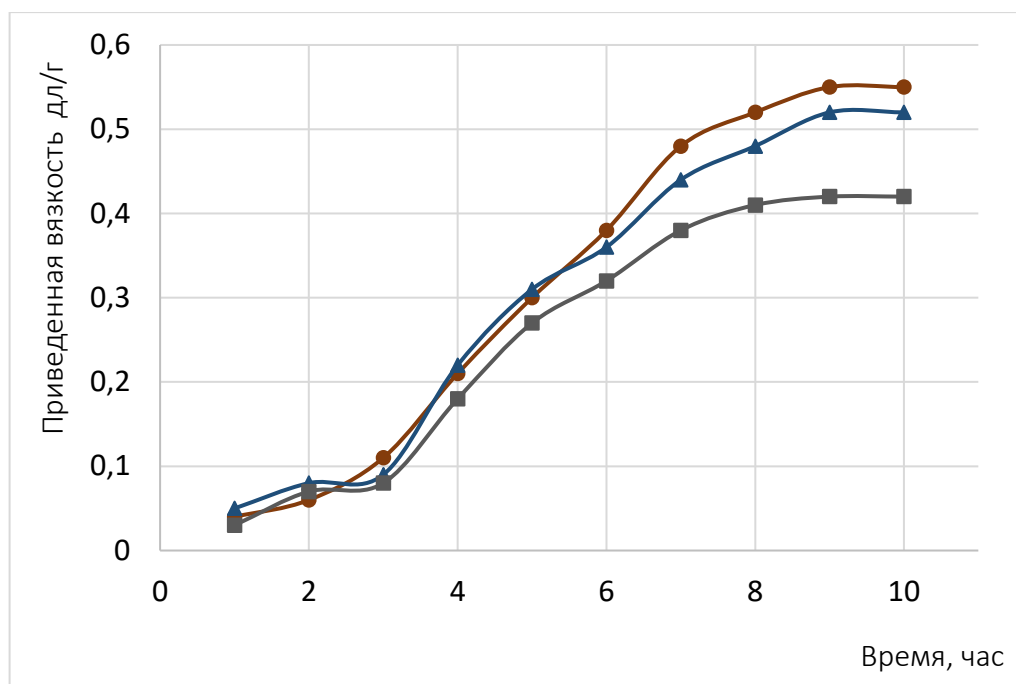


Рис. 1. Изменение $\eta_{\text{прив.}}$ стат-ПЭСС-50-С-2 со временем в различных растворителях: ●- ДМАА, ▲ - ДМФА, ■- ДМСО

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. Аналогичные результаты получены авторами [27, 145, 159].

Применение N-метилпирролидона для получения ПЭСС также малоперспективно 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 менее затратным [238].

Во всех случаях для превращения бисфенола 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и/или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена 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 каждые 1 час. Определяли вязкость раствора с концентрацией 0,5 г/дл в ДМАА (0,1 г полимера на 20 мл растворителя).

Как видно из рисунка, 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 эфирсульфоновых и сульфидсульфоновых групп представлены на рисунке 2.

Результаты исследования показывают, что при синтезе полиэфирсульфонов в диметилацетамиде 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.

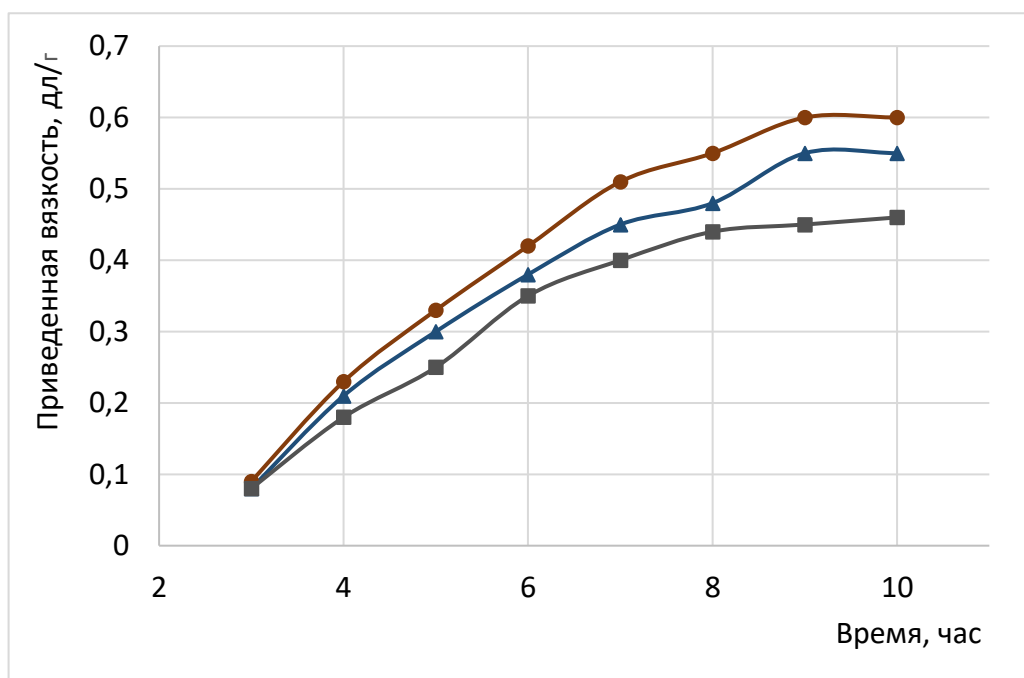


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ ПЭСС со временем от состава:

● - стат-ПЭСС-30-С-2, ▲ – стат-ПЭСС-50-С-2, ■ - стат-ПЭСС-70-С-2

Следует отметить, что это утверждение верно до содержания 70% мольных полисульфидсульфоновых звеньев. При более высоких содержаниях сульфидных групп не удастся получить высокомолекулярные ПЭСС.

Из литературных источников известно, что при использовании «карбонатной» схемы получения сульфоновых полимеров авторы исключают необходимость введения азеотропообразователя (хлорбензол, толуол и др.), поскольку в реакционную массу вносится прокаленный карбонат калия (натрия).

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

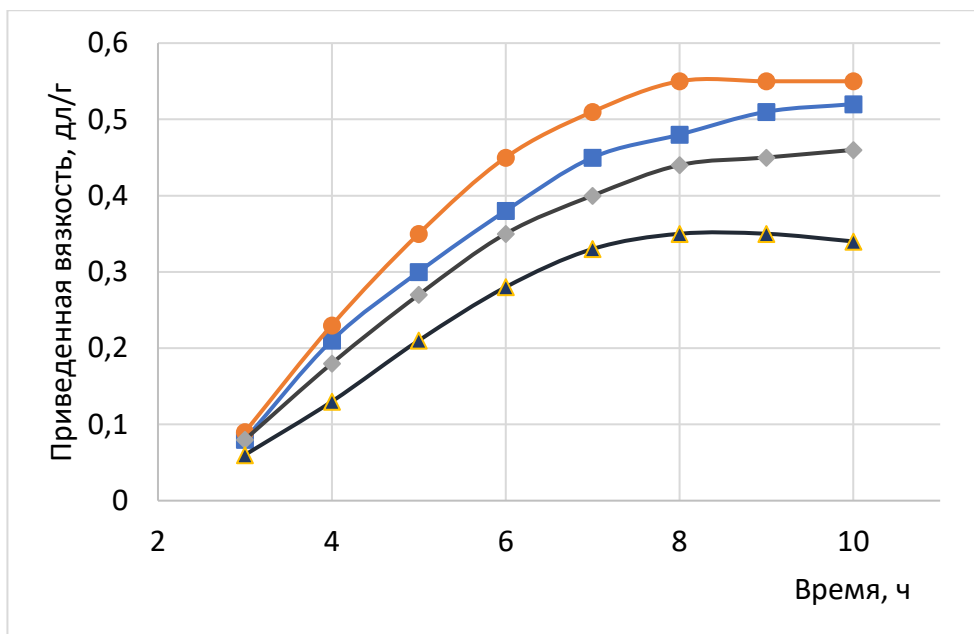


Рис. 3. Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ ПЭСС со временем от состава:

- ▲ – *стат*-ПЭСС-50-С-2 без азеотропообразователя
- – *стат*-ПЭСС-10-С-2 без азеотропообразователя
- – *стат*-ПЭСС-10-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.

При проведении поликонденсационных процессов одним из важных показателей успешности процесса является соотношение исходных компонентов. В большинстве случаев оптимальным вариантом является эквимольное соотношение исходных мономеров. Однако, в литературе имеются сведения [239], что полимеры с более высокими выходами и

вязкостью получается при использовании в избытке одного из мономеров. В частности, в литературе описываются при получении полиэфиркетонов предпочтительно использование 4,4'-дифтордифенилкетона в небольшом избытке по отношению к диоксисоединениям [27].

Исследования показали, что проведение реакции, когда все реагенты одновременно загружаются в реакционную колбу при стехиометрическом соотношении исходных веществ (диоксисоединения + $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и дигалогениды), приводит к получению полимеров с высокими значениями $\eta_{\text{прив}}$ (рис. 4).

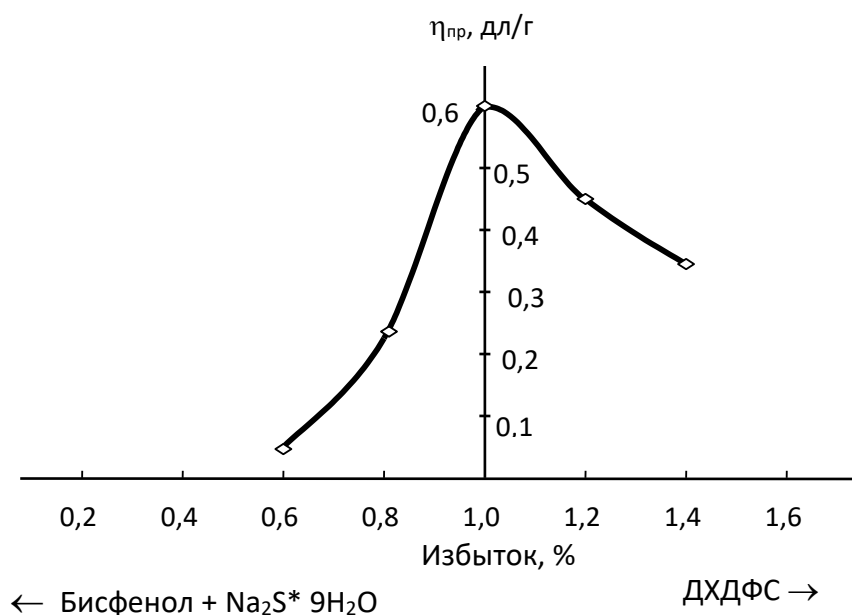


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости *стат*-ПЭСС-50-С-2 от соотношения исходных веществ

Однако, использование небольшого избытка ДХДФС по отношению к диоксисоединениям при получении *стат*-ПЭСС существенно не влияет на показатели выхода и вязкости полимера. Избыток диоксисоединений в большей степени влияет на значение приведенной вязкости, чем дигалогенид.

Также известно, что концевые фенольные группы при получении ароматических полиэфиров инициируют процессы термоокислительной деструкции, что блокирование концевых НО-групп в таких полимерах

позволяет предотвратить процессы структурирования, существенно повысить термостойкость и улучшить перерабатываемость полимеров.

Для предотвращения процессов термоокислительной деструкции и структурирования макромолекул требуется блокирование концевых гидроксидных групп. Замена гидроксидных групп на другие более стойкие концевыми группы, в частности, на галогены, способствует решению данной проблемы. В литературе доступны корреляционные таблицы, которые позволяют предсказать поведение защитных групп в различных условиях. Так, например, с этой целью часто используют избыток одного из мономеров, обычно кислотного компонента. В настоящее время выработаны определенные стратегии, позволяющие использовать защиту различных групп в процессе данного синтеза. Эти подходы подробно изложены в обзоре Н. Waldmann and M. Schelhaas [244].

Кроме того, блокирование концевых групп оказывает влияние на молекулярно-массовые характеристики, термические, реологические и механические характеристики полимера [239].

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. Некоторые результаты данных исследований представлены в работе [240].

В таблице 11, 12 и на рисунках 5-10 представлены данные элементного (определение содержания углерода), ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализов.

Таблица 11

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

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

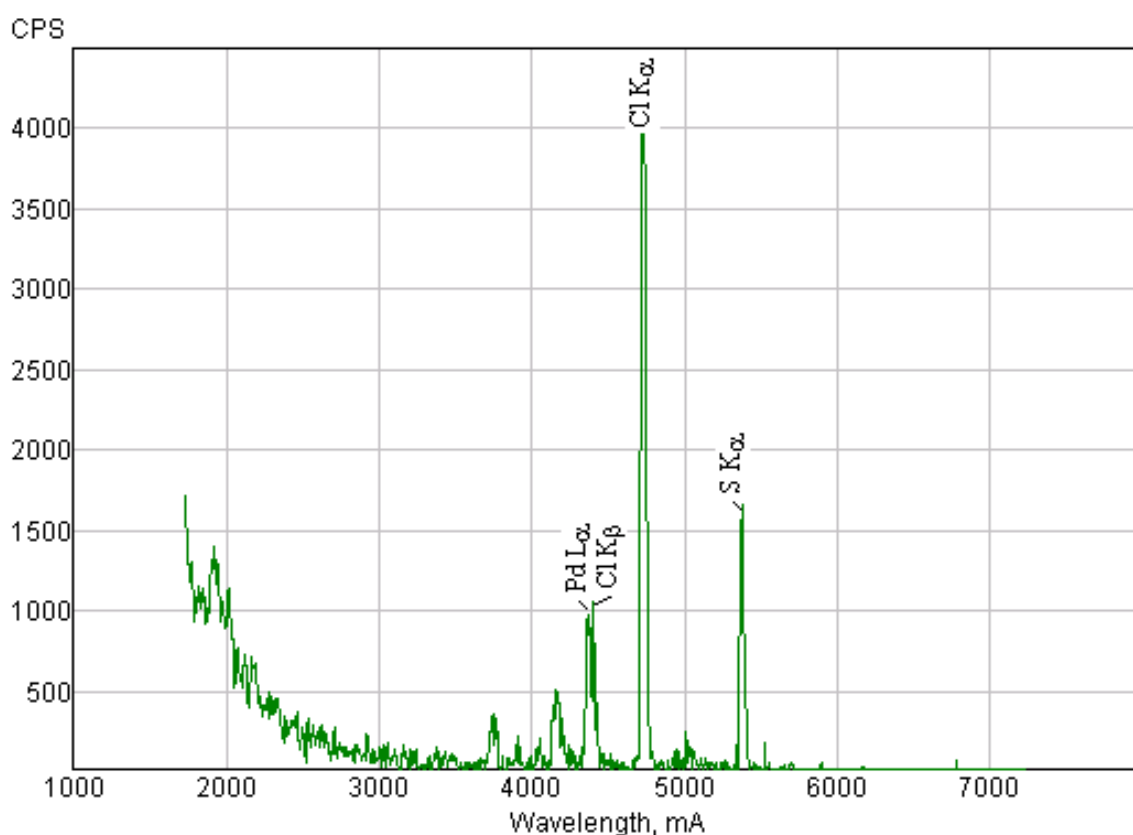


Рис. 5. Рентгенофлуоресцентный анализ *стат*-ПЭСС-70-С-2

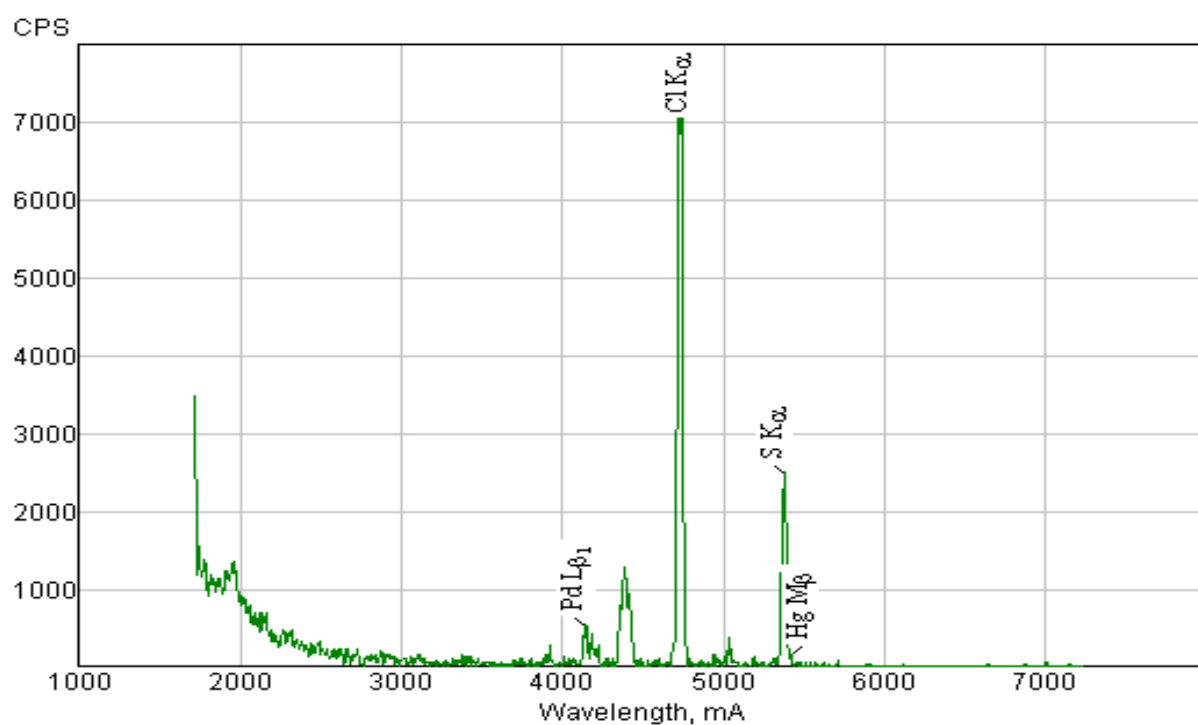


Рис. 6. Рентгенофлуоресцентный анализ *stat*-ПЭСС-30-С-2

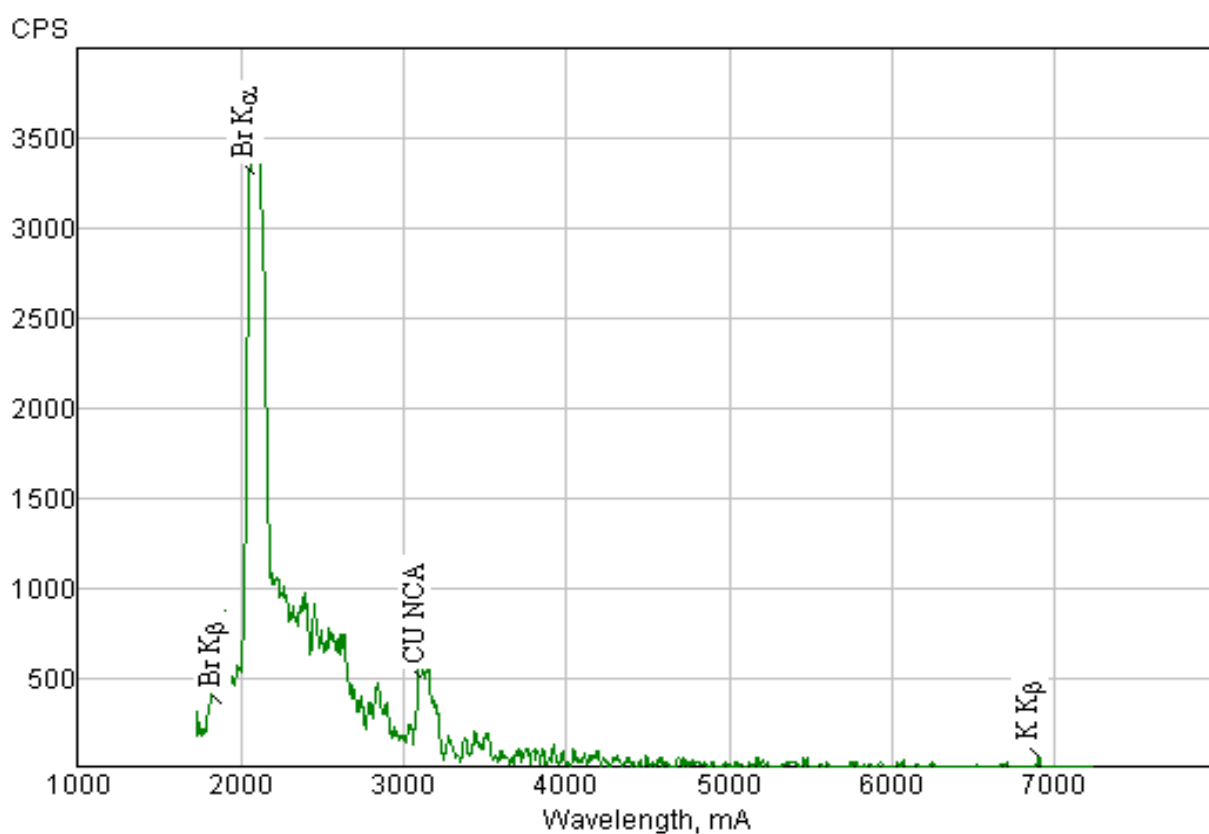
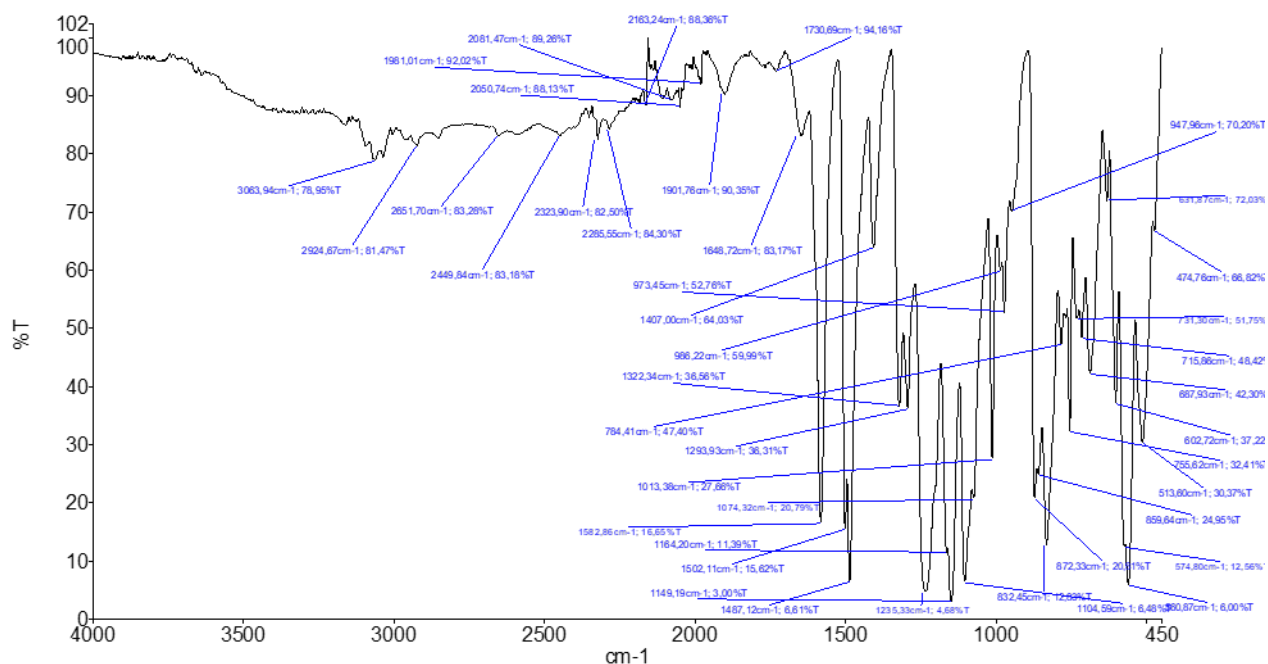


Рис. 7. Рентгенофлуоресцентный анализ *stat*-ПЭСС-70-ТБС-2

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. 8. ИК спектр *стат*-ПЭСС-50-С-2

Интенсивности полос поглощения основных групп на ИК-спектрах зависят от их содержания (%). Так, например, интенсивности поглощения в области 980-960 см⁻¹ зависят от содержания остатка бисфенола С-2.

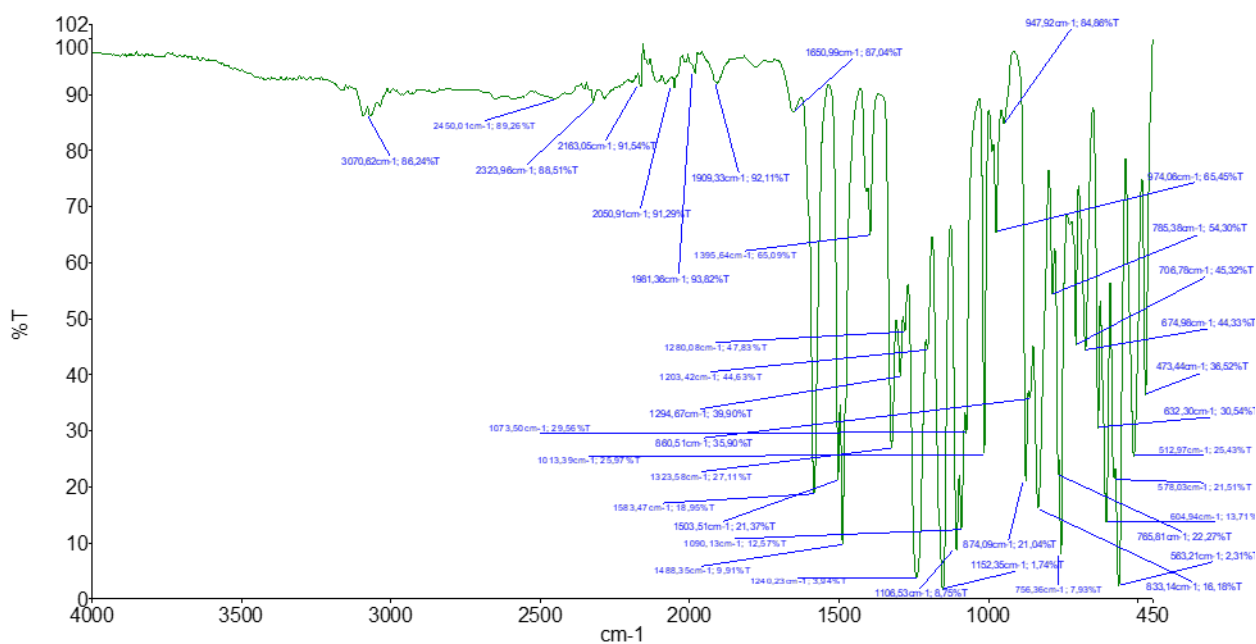


Рис. 9. ИК спектр *stat*-ПЭСС-70-C-2

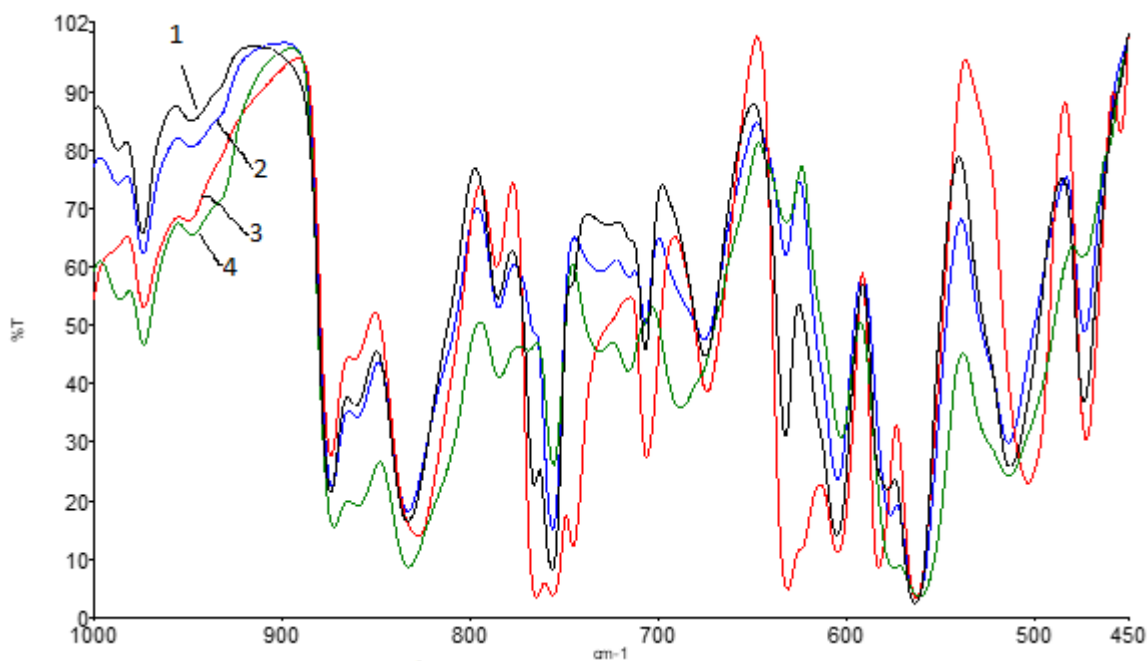


Рис. 10. ИК спектры *stat*-ПЭСС с различным содержанием сульфоновых и сульфидных групп:

1 - *stat*-ПЭСС-10-C-2, 2- *stat*-ПЭСС-30-C-2, 3- *stat*-ПЭСС-50-C-2
4- *stat*-ПЭСС-70-C-2

В ИК-спектрах блокированных ПЭСС отсутствуют полосы поглощения в области 3600-3300 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. полисульфидсульфоновых звеньев, имеет небольшие включения кристаллической фазы. Максимум аморфного состояния для всех составов ПЭСС находится при угле отклонения $2\theta=180$ (рис.11, 12).

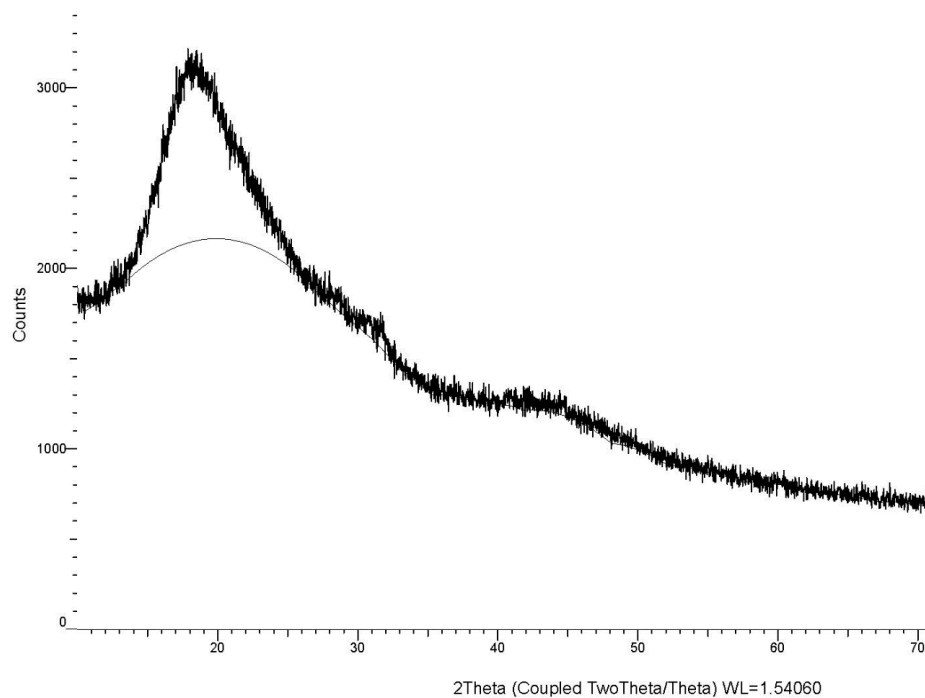


Рис. 11. Рентгенограмма *стат*- ПЭСС-50

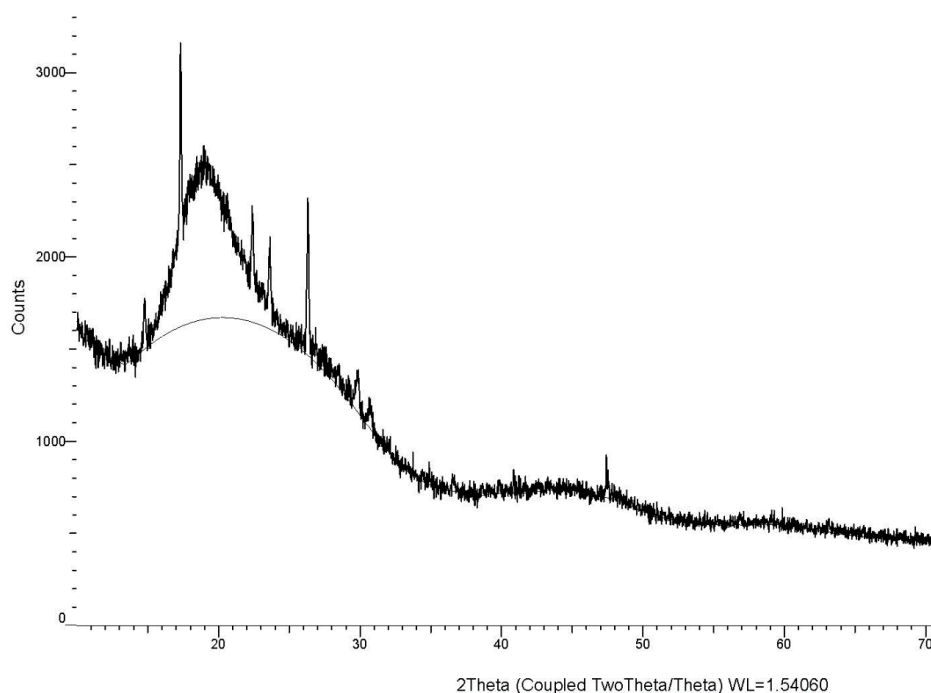


Рис. 12. Рентгенограмма *стат*-ПЭСС-70-С-2

Изучение микрофотографии СЭМ (рис. 14 и 15) образцов показало наличие пор разного диаметра.

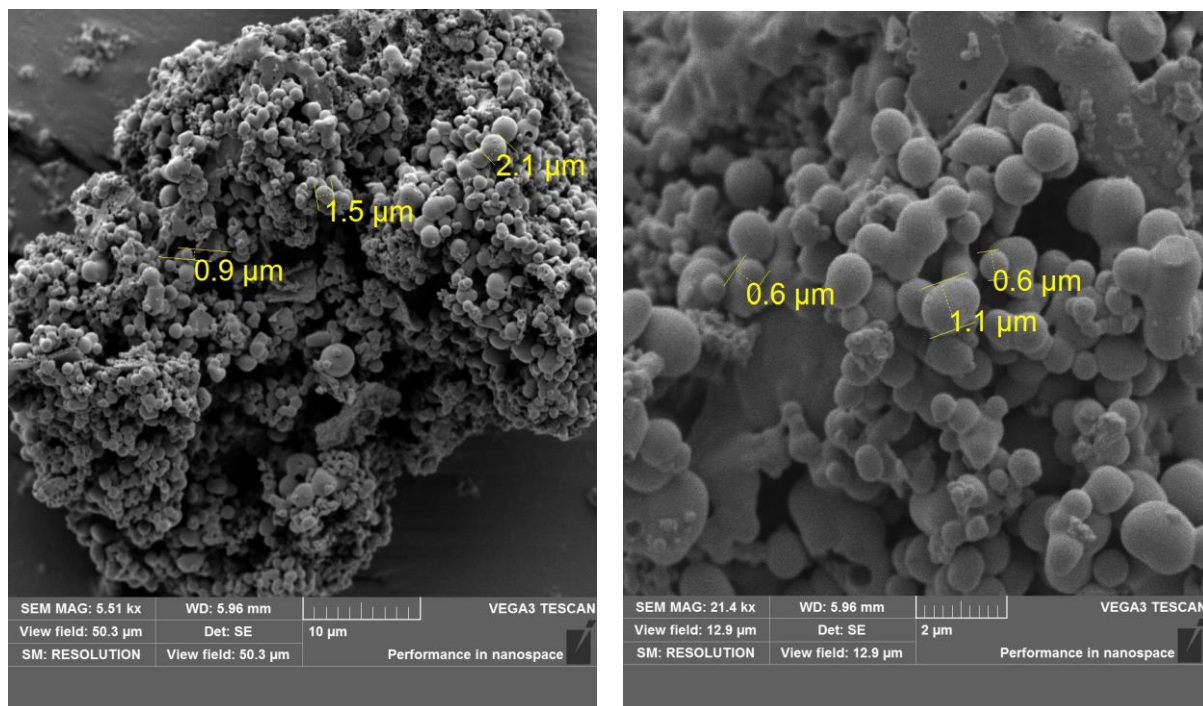


Рис. 13. Микрофотографии СЭМ для *стат*-ПЭСС-10-С-2

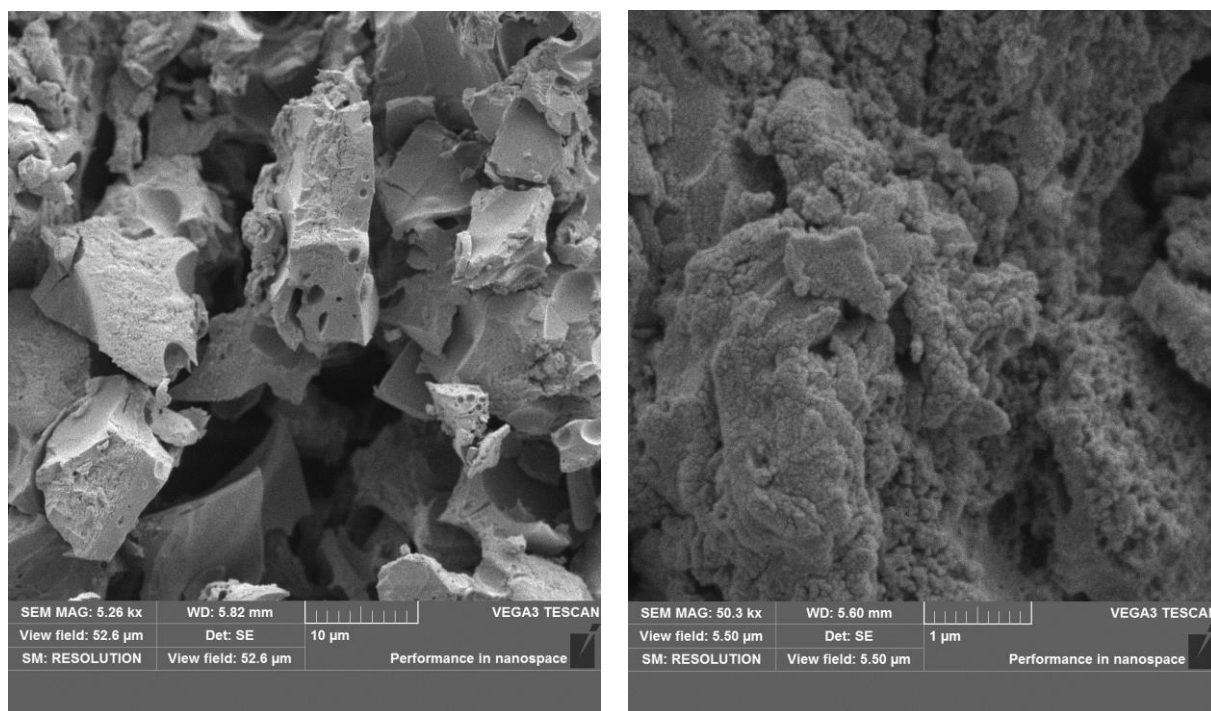


Рис. 14. Микрофотографии СЭМ для *стат*-ПЭСС-10-С-2

Так, для *стат*-ПЭСС-10-С-2 при большом увеличении наблюдаются микропоры диаметром от 0,6 до 2, 1 мк. Для определения природы

происхождения и количественной оценки результатов СЭМ будет проводиться дальнейшая работа.

Одним из информативных методов определения образования сополимера, а не смеси нескольких гополимеров, является исследование полидисперсности, связанная со статистическим характером реакций их образования. Знание молекулярно-массового распределения дает дополнительную информацию о механизмах образования и превращения макромолекул. В ряде других случаев, например, если при сополимеризации (сополиконденсации) с использованием двух и более мономеров, молекулярно-массовое распределение образующегося полимера может иметь два и более максимума (би- и мультимодальное молекулярно-массовое распределение).

Полидисперсность синтезированных *стат*-ПЭСС и блок-со-ПЭСС оценивали методом турбидиметрического титрования (зависимость оптической плотности D от объема осадителя) на фотокалориметре ФЭК 56М (рис. 15-17). Исследования также показали, что дифференциальные кривые ММР всех образцов имеют унимодальный характер, что свидетельствует о формировании сополимеров, а не просто смеси двух гополимеров. Полидисперсность полимера также оказывает значительное влияние на его реологические свойства. Однако необходимо отметить, что унимодальность молекулярно-массового распределения не может служить однозначным свидетельством того, что образуется сополимер. Для полноты данные турбидиметрического титрования необходимо оценивать в совокупности с другими методами, в частности, дифференциальная сканирующая калориметрия (наличие только одного температурного перехода), вискозиметрический метод и др.

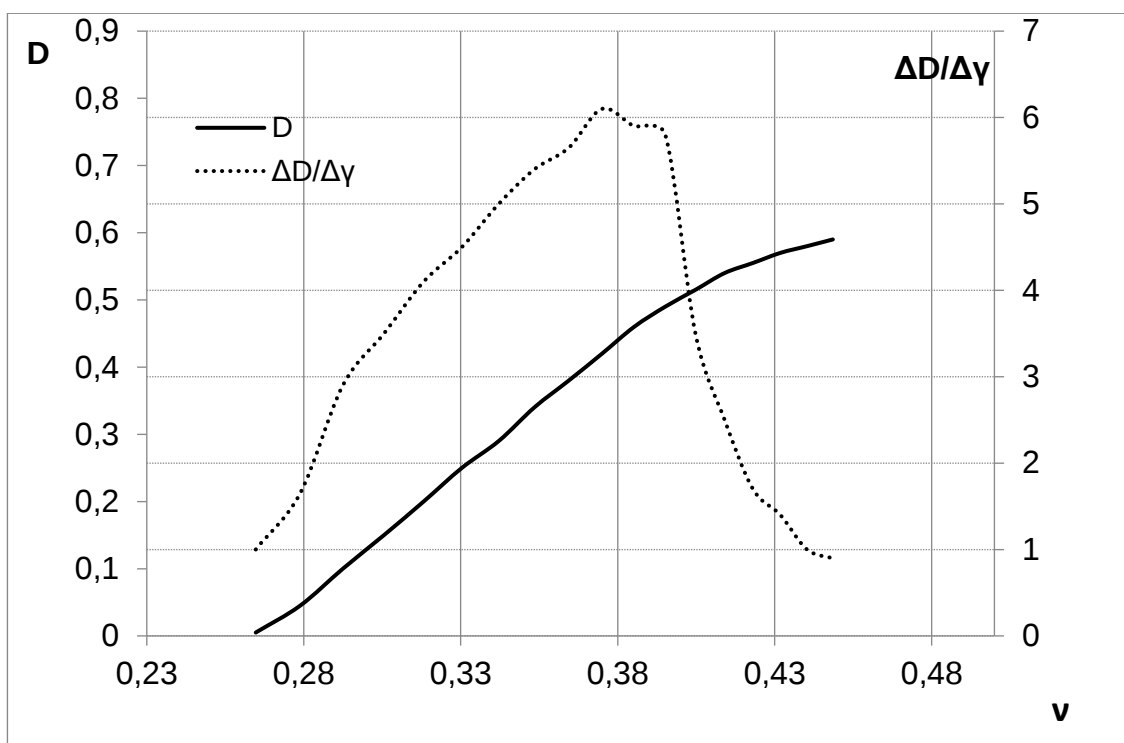


Рис.15. Кривые интегральная (D) и дифференциальная ($\Delta D/\Delta v$) турбидиметрического титрования *стат*-ПЭСС-50 -С-2

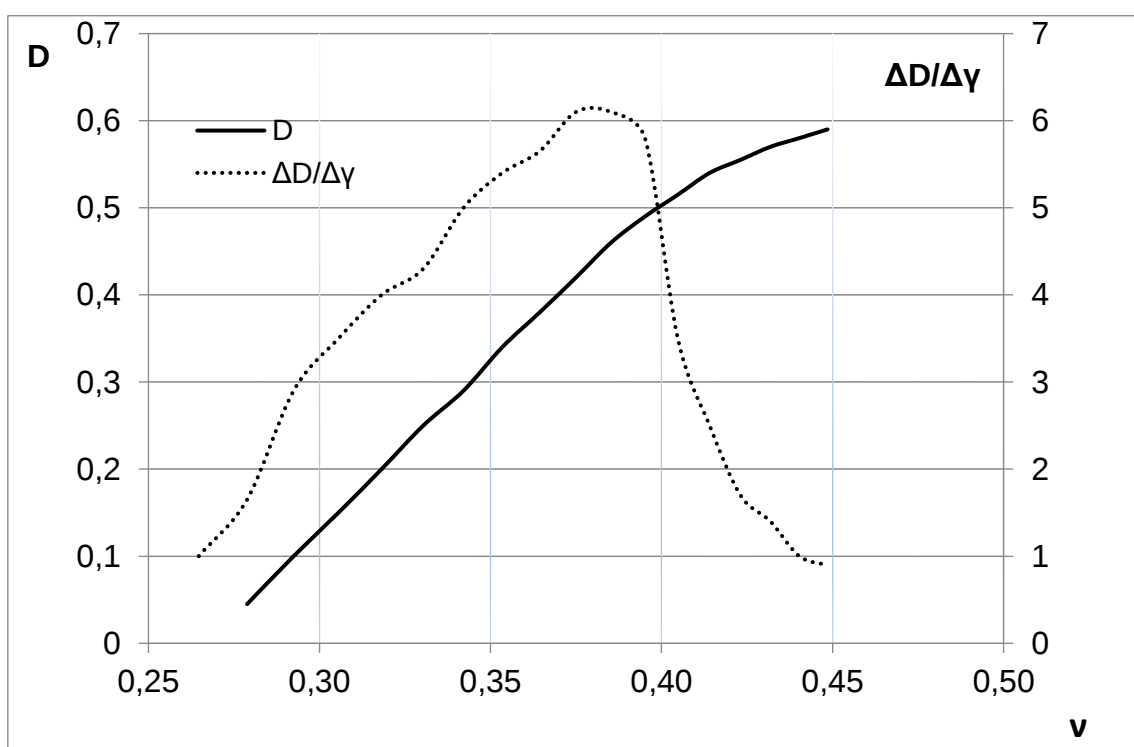


Рис. 16. Кривые интегральная (D) и дифференциальная ($\Delta D/\Delta v$) турбидиметрического титрования *стат*-ПЭСС-70 -С-2

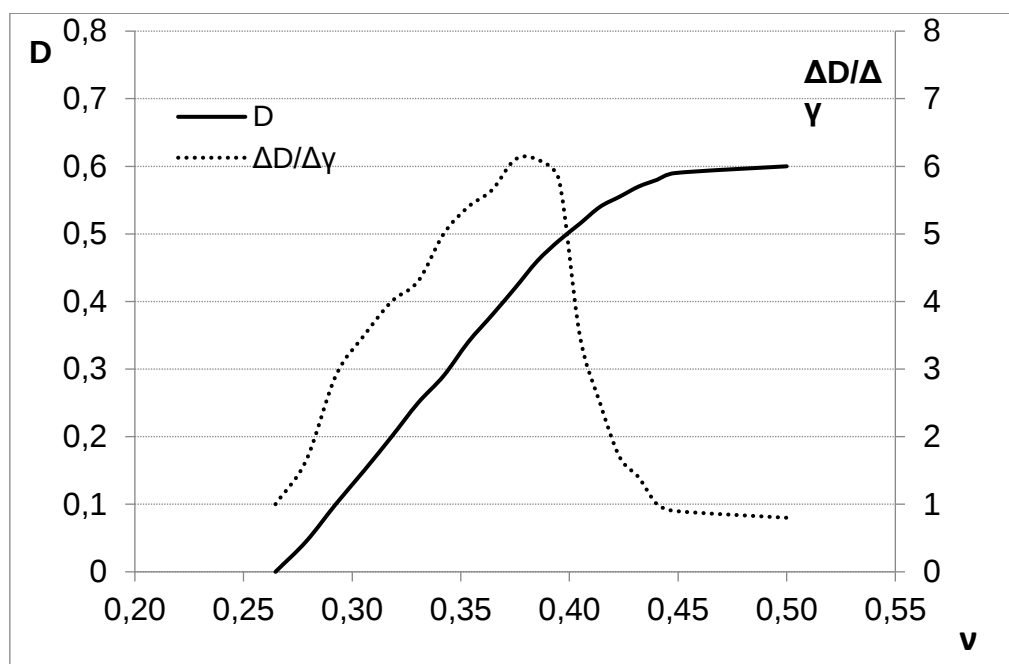


Рис. 17. Кривые интегральная (D) и дифференциальная ($\Delta D/\Delta v$) турбидиметрического титрования *stat*-ПЭСС-50 -ТБС-2

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 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 получение полиэфирсульфидсульфонов блочного строения.

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.

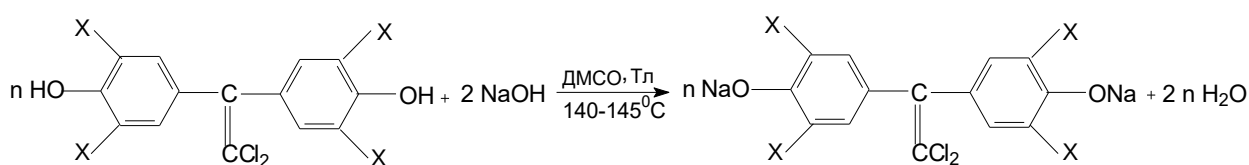
На втором этапе в реакционную смесь вносили оставшуюся часть 4,4'-дихлордифенилсульфона и теоретически рассчитанное количество сульфида натрия.

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 концевыми дигалогенидными группами.

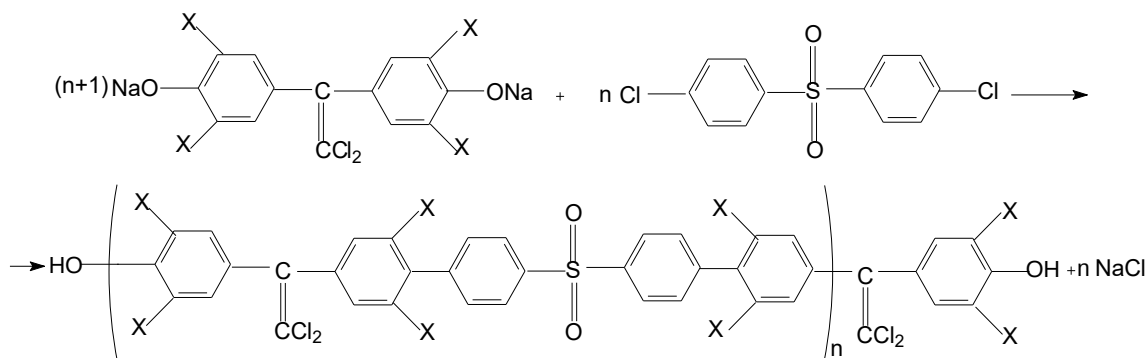
В первом случае синтез олигосульфонов проводили в диметилсульфоксиде (ДМСО) при температуре 140-145⁰С в течение 2 часов, после добавления ДХДФС [240].

С целью получения олигосульфонов с концевыми фенольными группами соотношение бисфенол: ДХДФС брали таким образом, что во всех случаях количество бисфенола всегда было на 1 моль больше, чем дигаголенид.

Реакция протекает в две стадии. Первая стадия - образования дифенолята Na 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена. Вторая стадия – взаимодействия дифенолятов с ДХДФС.



(1)



(2)

где X – Н в случае использования бисфенола 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена;

X – Br в случае использования бисфенола 1,1-бис(3,5 – дибром-4-гидроксифенил)этилена.

Таблица 13

Свойства ароматических олигосульфонов с концевыми НО-группами

ОС с концевыми НО-группами	n	Т _{разм.} , °С	Расчетная ММ	Содержание ОН-групп, %	
				Вычислено	Найдено
ОС– 1С – 2(ОН)	1	120-122	776,52	4,38	4,39
ОС– 5С – 2(ОН)	5	142-144	2758,05	1,23	1,25
ОС– 10С – 2(ОН)	10	172-174	5234,9	0,65	0,66
ОС– 20С – 2(ОН)	20	182-183	10188,8	0,33	0,34
ОС– 1ТБС – 2(ОН)	1	93-95	1407,69	2,42	2,42
ОС– 5ТБС – 2(ОН)	5	95-97	4651,56	0,73	0,74
ОС– 10ТБС – 2(ОН)	10	99-102	8706,39	0,39	0,40
ОС– 20ТБС – 2(ОН)	20	116-118	16816,06	0,20	0,21

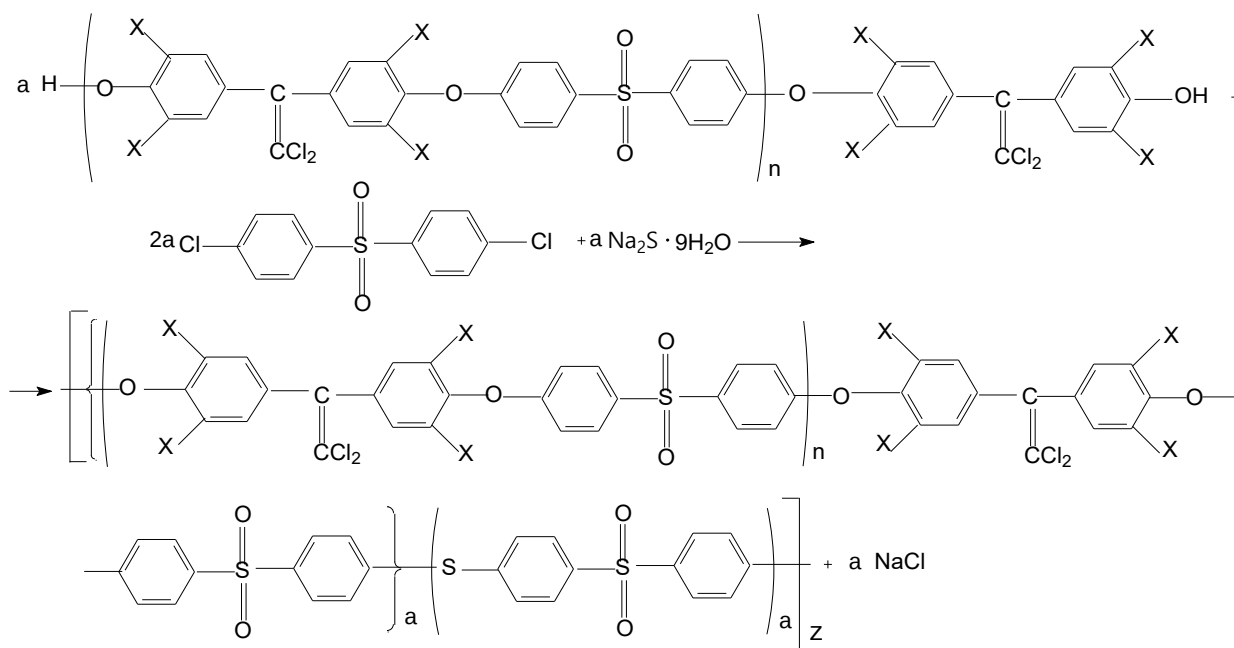
Для определения концевых фенольных групп использовали метод ацетилирования. Метод ацетилирования основан на способности гидроксидсодержащих соединений образовывать сложный эфир с уксусным ангидридом. Для предотвращения гидролиза образующейся сложноэфирной группы ацетилирования проводили в присутствии пиридина.

Для подтверждения образования ОС нужной структуры кроме метода ацетилирования использовали ИК – спектроскопию и элементный анализ (табл. 15). Наличие атомов галогена качественно подтверждается флуоресцентным анализом, также с помощью пробы Бельштейна.

Данные элементного анализа олигосульфонов

ОС с НО-группами	Вычислено, %				Найдено, %			
	C	S	Cl	Br	C	S	Cl	Br
ОС– 1С – 2(ОН)	61,87	18,26	+	-	60,12	17,17	+	-
ОС– 5С – 2(ОН)	62,71	15,43	+	-	61,96	14,34	+	-
ОС– 10С – 2(ОН)	62,87	14,89	+	-	61,10	13,99	+	-
ОС– 20С – 2(ОН)	62,95	14,61	+	-	61,21	13,75	+	-
ОС– 1ТБС – 2(ОН)	34,13	10,1	+	+	30,01	9,98	+	+
ОС– 5ТБС – 2(ОН)	37,18	9,15	+	+	37,05	9,09	+	+
ОС– 10ТБС – 2(ОН)	37,80	8,86	+	+	37,72	8,82	+	+
ОС– 20ТБС – 2(ОН)	38,14	8,85	+	+	38,03	8,87	+	+

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



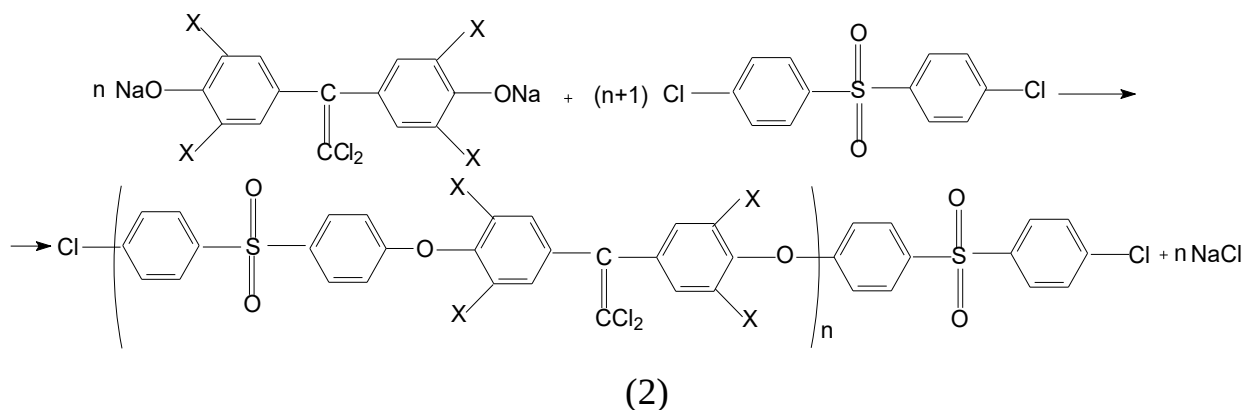
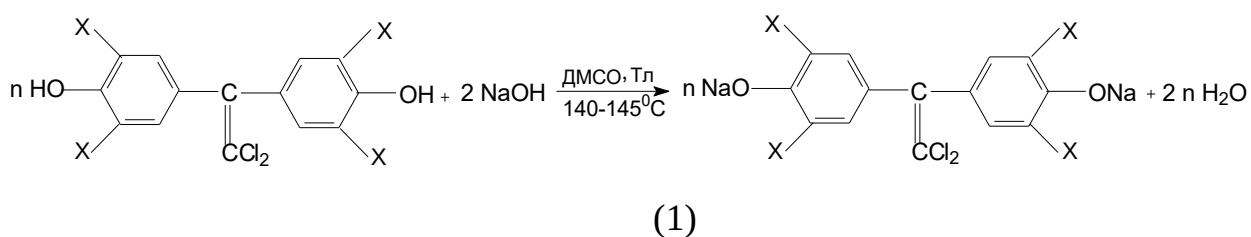
где: X = H, в случае 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена;

X = Br, в случае 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена.

При получении ПЭСС блочного строения во всех случаях количество ОС различной степени конденсации и сульфида натрия берутся в эквимольных соотношениях).

Во втором случае, когда ставилась задача получение олигосульфонов с концевыми дигалогенидными группами соотношение бисфенол:ДХДФС брали таким образом, что во всех случаях количество бисфенола всегда было на 1 моль меньше, чем дигалогенид.

Получение ОС с концевыми хлоридными группами проводили по аналогичной схеме в две стадии:



где: X = H, в случае 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена;

X = Br, в случае 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена.

Такая необходимость связана с поставленной задачей: получение олигомера с реакционноспособными дигалогенидными группами для использования в дальнейшем как исходный компонент при получении блок-со-ПЭСС.

Некоторые свойства олигосульфонов приведены в таблице 15.

Некоторые свойства олигосульфонов

ОС с концевыми Cl - группами	Степень поликонден- сации, n	Выход, %	T _{разм.} , °C	Расчетная ММ
ОС-1С-2(Cl)	1	96	130-132	782,55
ОС-5С-2(Cl)	5	97	150-152	3929,12
ОС-10С-2(Cl)	10	96	185-187	7787,33
ОС-20С-2(Cl)	20	95	192-193	15503,75
ОС-1ТБС-2(Cl)	1	97	102-105	1098,13
ОС-5ТБС-2(Cl)	5	96	105-108	5207,04
ОС-10ТБС-2(Cl)	10	95	110-112	10343,17
ОС-20ТБС-2(Cl)	20	95	125-128	20615,44

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

Схема 1:

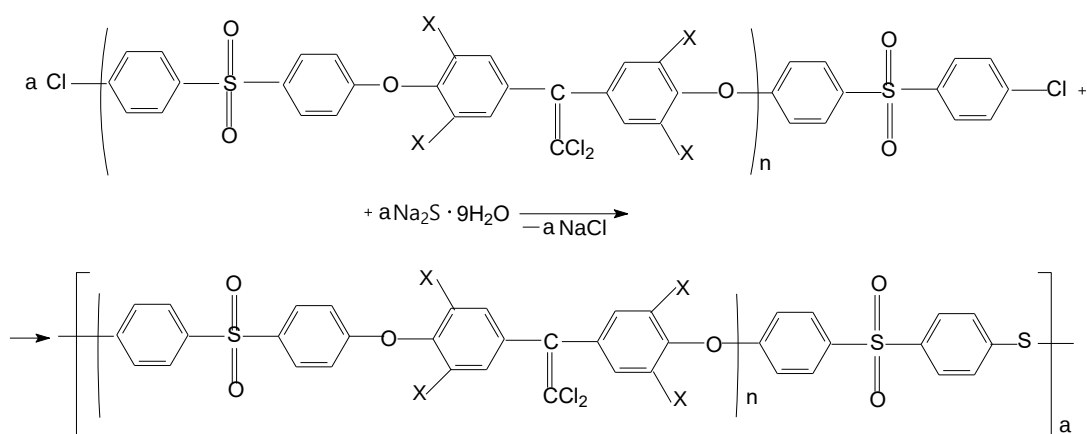
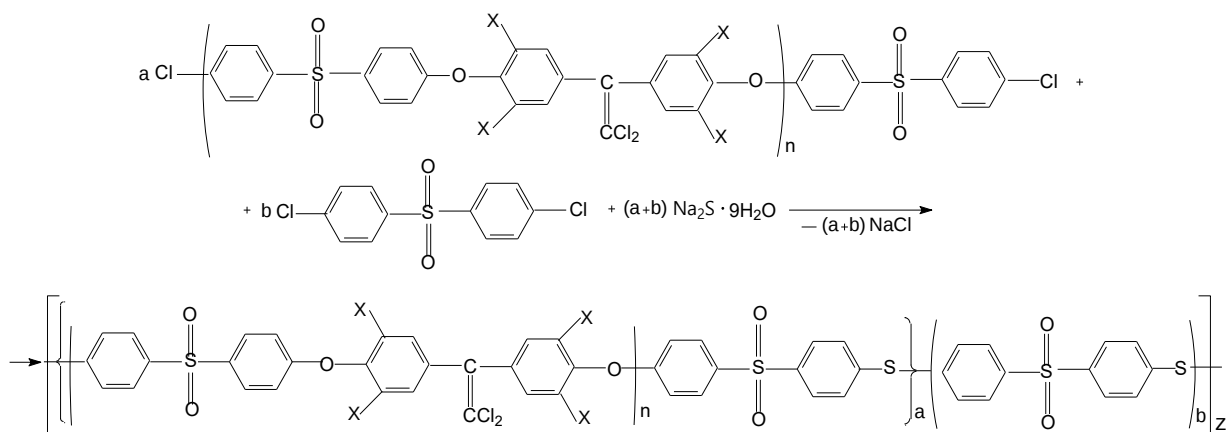


Схема 2:



Как видно из представленных схем и таблиц, *блок-со-ПЭСС*, полученные разными способами как с использованием олигосульфонов с различными концевыми группами, так 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.

Содержание $-\text{SO}_2-$, $>\text{C}=\text{CCl}_2$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ групп в синтезированных ПЭСС и их соотношения приведены в таблицах 16-19.

Таблица 16

Содержание основных групп в статистических ПЭСС

Стат-ПЭСС	Содержание, %			
	-SO₂-	>C=CCl₂	-O-	-S-
ПЭС-С-2	12,932	19,163	6,459	-
Стат-ПЭСС-10-С-2	13,611	18,152	6,119	0,681
Стат-ПЭСС-30-С-2	15,208	15,774	5,317	2,284
Стат-ПЭСС-50-С-2	17,223	12,764	4,303	4,312
Стат-ПЭСС-70-С-2	19,869	8,832	2,977	6,961
Стат-ПЭСС-90-С-2	23,675	3,477	1,172	10,570
ПЭС-ТБС-2	7,900	11,706	3,946	-
Стат-ПЭСС-10-ТБС-2	8,489	11,320	3,816	0,425
Стат-ПЭСС-30-ТБС-2	9,976	10,347	3,388	1,498
Стат-ПЭСС-50-ТБС-2	12,095	8,962	3,021	3,027
Стат-ПЭСС-70-ТБС-2	15,356	6,827	2,302	5,420
Стат-ПЭСС-90-ТБС-2	21,033	3,260	1,051	9,475

Таблица 17

Содержание основных групп в ПЭСС блочного строения

Блок-со-ПЭСС на основе ОС с концевыми ОН-группами	Содержание, %			
	-SO₂-	>C=CCl₂	-O-	-S-
Блок-со-ПЭСС-ОС-1С-2(ОН)	15,511	15,322	12,900	10,351
Блок-со-ПЭСС-ОС-5С-2(ОН)	13,916	17,674	12,904	7,960
Блок-со-ПЭСС-ОС-10С-2(ОН)	13,488	18,321	12,909	7,314
Блок-со-ПЭСС-ОС-20С-2(ОН)	13,230	18,712	12,911	6,923
Блок-со-ПЭСС-ОС-1ТБС-2(ОН)	10,269	10,144	8,546	6,853
Блок-со-ПЭСС-ОС-5ТБС-2(ОН)	8,765	11,133	8,128	5,04
Блок-со-ПЭСС-ОС-10ТБС-2(ОН)	8,383	11,386	8,022	4,545
Блок-со-ПЭСС-ОС-20ТБС-2(ОН)	8,156	11,536	7,960	4,268

Таблица 18

Содержание основных групп в ПЭСС блочного строения

Блок-со-ПЭСС на основе ОС с Cl-группами (1 схема)	Содержание, %			
	-SO₂-	>C=CCl₂	-O-	-S-
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-1С-2(Cl)</i>	17,043	12,627	4,256	4,265
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-5С-2(Cl)</i>	13,899	17,163	5,785	1,159
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-10С-2(Cl)</i>	13,340	17,969	6,057	0,61
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-20С-2(Cl)</i>	13,040	18,402	6,203	0,31
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-1ТБС-2(Cl)</i>	12,004	8,894	2,998	3,004
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-5ТБС-2(Cl)</i>	8,850	10,927	3,683	0,738
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-10ТБС-2(Cl)</i>	8,851	11,249	3,792	0,380
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-20ТБС-2(Cl)</i>	8,090	11,417	3,848	0,193

Таблица 19

Содержание основных групп в ПЭСС блочного строения

Блок-со-ПЭСС на основе ОС с Cl-группами (2 схема)	Содержание, %			
	-SO₂-	>C=CCl₂	-O-	-S-
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-1С-2(Cl)</i>	20,021	9,889	13,332	16,702
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-5С-2(Cl)</i>	15,246	16,136	13,054	9,811
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-10С-2(Cl)</i>	14,188	17,520	12,992	8,285
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-20С-2(Cl)</i>	13,588	18,304	12,957	7,420
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-1ТБС-2(Cl)</i>	15,067	7,442	10,034	12,569
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-5ТБС-2(Cl)</i>	9,923	10,502	8,496	6,386
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-10ТБС-2(Cl)</i>	8,966	11,072	8,210	5,236
<i>Блок-со-ПЭСС-ОС-20ТБС-2(Cl)</i>	8,448	11,380	8,055	4,613

Как видно из таблиц, состав и строение полученных ПЭСС зависит от способа получения. Для получения ПЭСС содержащих максимальное

количество сульфидных групп необходимо синтезировать статистические сополимеры с содержанием 90% мольных сульфидсульфоновых групп, либо получать ПЭСС блочного строения с использованием олигосульфонов минимальной степени конденсации. Так, например, статистические ПЭСС *стат*-ПЭСС-90-С-2 и блок-со-ПЭСС на основе ОС-1С-2 с НО-концевыми группами содержат 10,57 % и 10,35%, соответственно, сульфидных мостиков, тогда как блок-со-ПЭСС на основе ОС-1С-2 Cl-концевыми группами, полученными по способу 2 содержит 16,702% сульфидных групп в макроцепи. Естественно, что на свойства ПЭСС, как будет показано ниже, будет влиять соотношение различных групп и, прежде всего, сульфоновых и сульфидных групп. Также на основные свойства ПЭСС заметное влияние будет оказывать и наличие простых эфирных связей. На ряд эксплуатационных свойств значительное влияние будет оказывать также наличие в макроцепи атомов галогена (хлора и брома).

3.3.1. Растворимость и химическая стойкость полиэфирсульфидсульфонов

В таблице 20 представлена растворимость *стат*-ПЭСС в зависимости от состава.

Как показали исследования, растворимость синтезированные *стат*-ПЭСС зависит от состава. 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 N-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.

Растворимость *стат*-ПЭСС в зависимости от состава

Содержание сульфоновых 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
N-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.

Однако следует отметить, что согласно работе авторов [123], растворы подобных полимеров нестабильны в амидных растворителях, обусловленная наличием тиольных групп и способны к структурированию. Растворы ПФСС в ДМФА проявляют склонность к студнеобразованию, в N-метилпирролидоне образуют кристаллы сферолитной формы [123].

Исследования показали, что увеличение доли сульфидных групп в ПЭСС уменьшает растворимость и повышает стойкость к различным агрессивным реагентам, что, вероятно, связано с усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие более плотной упаковки и образованием небольших количеств кристаллической фазы.

Аналогичные данные получены и для *стат*-ПЭСС. Во всех случаях с увеличением степени конденсации олигосульфонов растворимость полимеров в указанных растворителях увеличивается. Лучшей растворимостью обладают блок-ПЭСС на основе ОС-20ТБС-2.

Хорошая растворимость во многих доступных растворителях дает основание считать материалы из *стат*-ПЭСС и *блок-со*-ПЭСС

перспективными в качестве пленочных материалов. Данные материалы легко можно будет переработать с использованием растворов методом полива.

К полисульфовым полимерам, которые используются в том числе и в медицине, предъявляется необходимость наличия таких очень важных характеристик, как стойкость к кислотам и щелочам, а также инертность к различным химическим соединениям (химическая стойкость).

Химическая стойкость полимеров существенно зависит от температуры эксплуатации, воздействия нагрузок, времени воздействия, концентрации вещества.

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 (таблица 21).

Для некоторых составов *стат*-ПЭСС исследовано водопоглощение (способность впитывать и удерживать воду). Полученные результаты представлены на рис.18.

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. В ряду ПЭСС на основе одних и тех же бисфенолов с увеличением доли сульфидных мостиков водопоглощение снижается.

Для исследованных образцов водопоглощение не превышает 0,3-0,35 %. ПЭСС на основе бисфенола С-2 водопоглощение несколько ниже по сравнению с образцами, полученными на основе бисфенола ТБС-2, что, вероятно, связано с более плотной упаковкой макромолекул. Составы образцов, где преобладают сульфидные группы, водопоглощение также ниже.

Химическая стойкость ПЭСС в некоторых реактивах

Химическая стойкость ПЭСС при 20°C	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

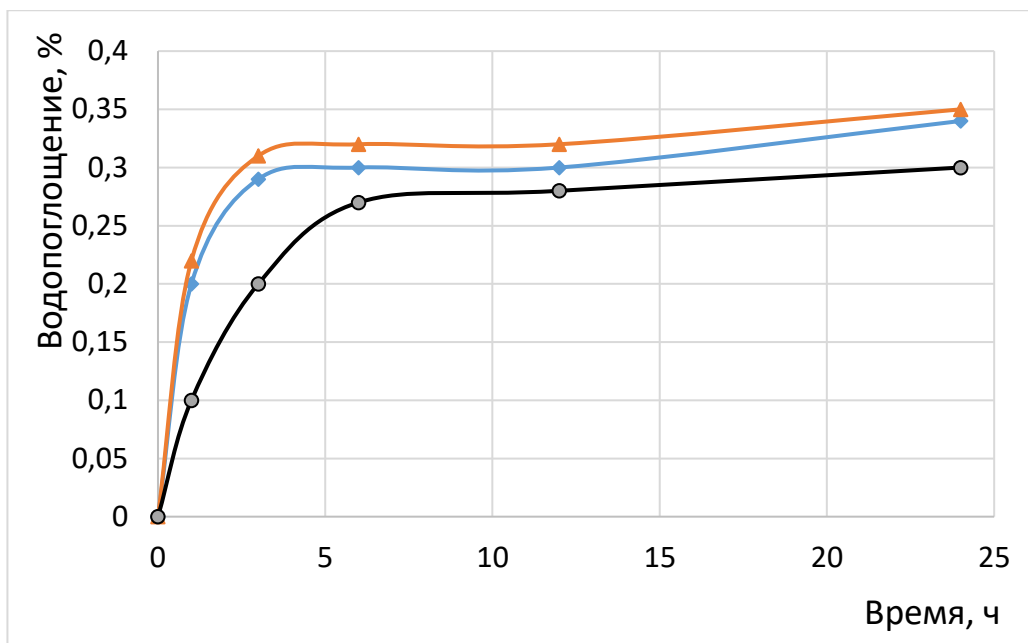


Рис. 18. Водопоглощение (%) для *стат*-ПЭСС -50-С-2(●), *стат*-ПЭСС -10-С-2 (◆) и *стат*-ПЭСС-50-ТБС-2(▲)

3.3.2. Термические свойства полиэфирсульфидсульфонов

Выпускаемые в промышленности полисульфоны являются аморфными. Теплостойкость аморфных полимеров характеризуется температурой стеклования (релаксационного перехода), которая в свою очередь зависит от состава и строения. В полисульфонах с преобладанием фенильных групп теплостойкость выше и температуры стеклования изменяются в пределах от 175 до 250°C в зависимости от марки.

Строение синтезированных ПЭСС дает возможность предположить, что основные эксплуатационные свойства будут зависеть от процентного содержания сульфо- и простых эфирных групп относительно сульфидных.

Как видно из таблиц 16-19 с увеличением сульфидсульфоновых фрагментов, естественно, увеличивается содержание сульфидных и сульфоновых групп и уменьшается содержание простых эфирных и дихлорэтиленовых групп.

Исследования температурных переходов, проведенные с помощью дифференциального сканирующего калориметра, показали, что

синтезированные ПЭСС имеют более 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.19).

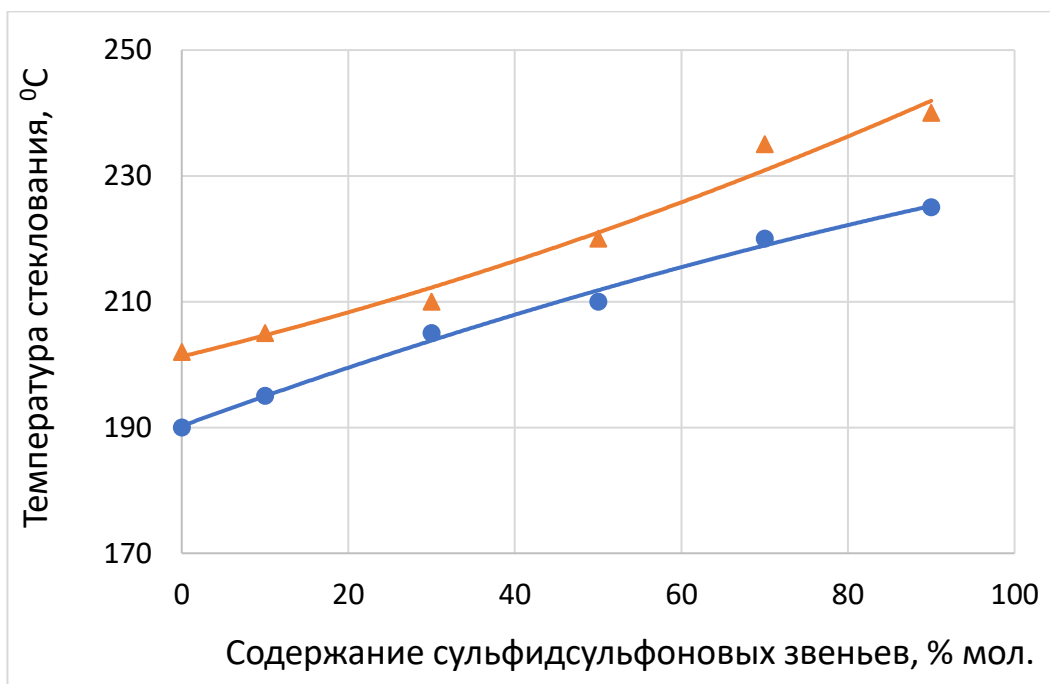


Рис.19. Зависимость T_c *стат*-ПЭСС от содержания сульфидсульфоновых звеньев: ● - *стат*-ПЭСС на основе бисфенола С-2, ▲ - *стат*-ПЭСС на основе бисфенола ТБС-2

В отличие от ПЭСС со статистическим распределением звеньев в случае блок-сополимеров увеличение степени конденсации ОС не влияет на теплостойкость (в случае получения блок-со-ПЭСС-пС-2(Cl) и блок-со-ПЭСС-пТБС-2(Cl) по способу 1), либо несколько снижается. Наибольшие значения T_c наблюдаются в ряду блок-со-ПЭСС-пС-2(Cl), полученные по второму способу (рис. 21).

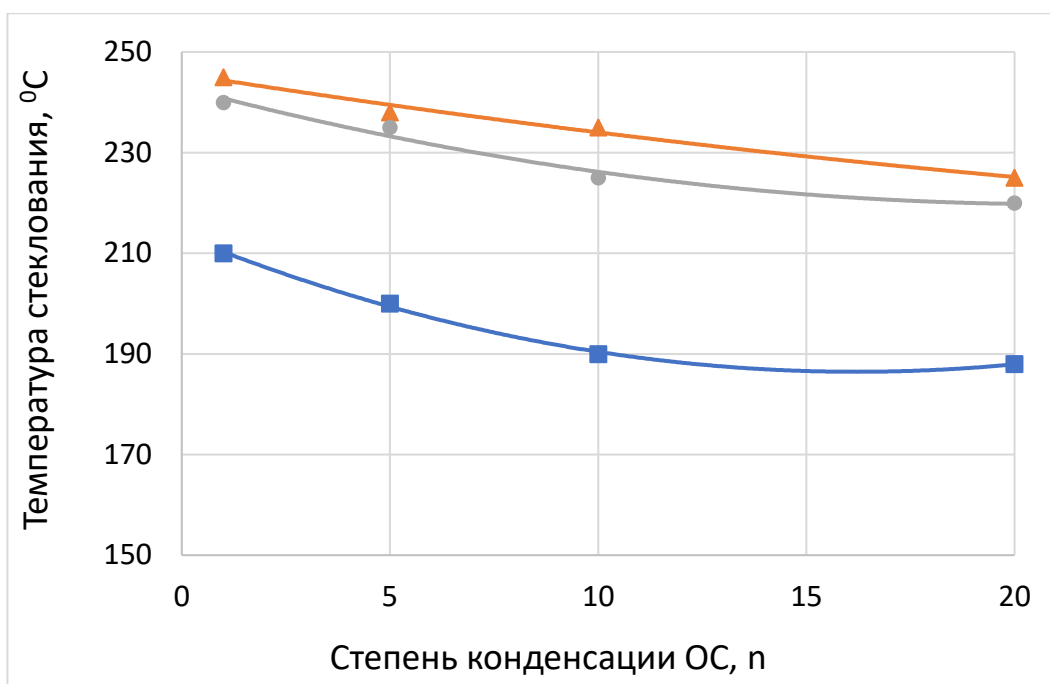


Рис.20. Зависимость T_g блок-со-ПЭСС от степени конденсации ОС:
 ■ блок-со-ПЭСС-nC-2(Cl) по способу I; ● - блок-со-ПЭСС-nC-2(OH); ▲
 - блок-со-ПЭСС-nC-2(Cl) по способу II

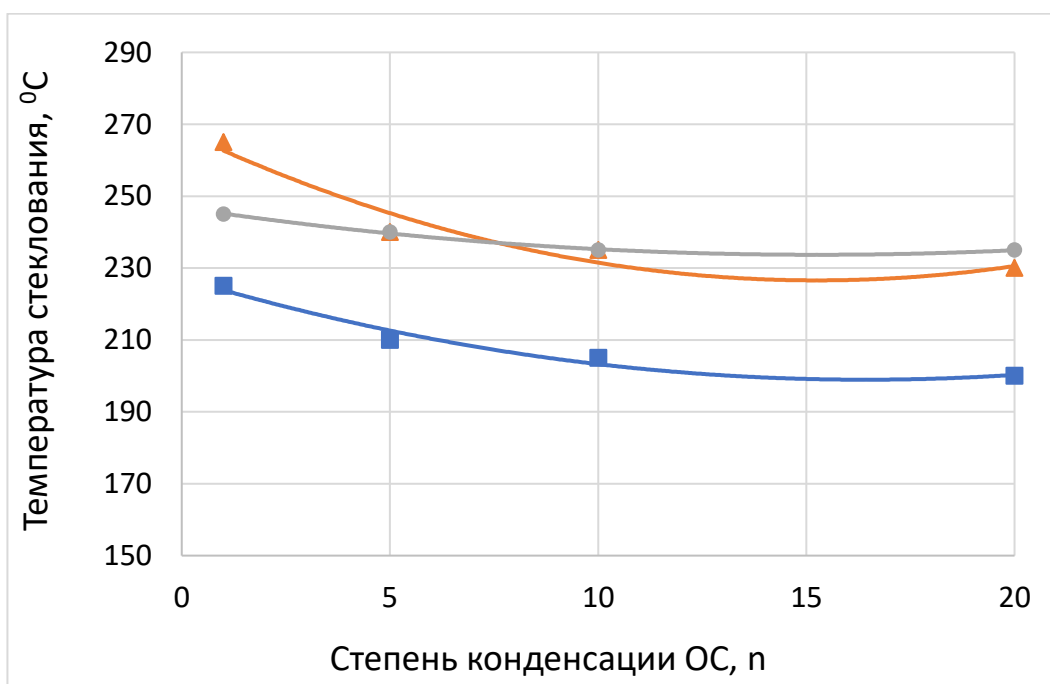


Рис.21. Зависимость T_g блок-со-ПЭСС от степени конденсации ОС:
 ■ блок-со-ПЭСС-nTBS-2(Cl) по способу I; ● - блок-со-ПЭСС-nTBS-
 2(OH); ▲ - блок-со-ПЭСС-nTBS-2(Cl) по способу II

Увеличение температуры стеклования с увеличением содержания сульфидных групп кроме вклада связи Ar-S-Ar связано, вероятно, с тем, что образуются полимеры, имеющие более плотную упаковку, т.е. имеет более упорядоченную структуру. Более высокие значения T_g в случае ПЭСС на основе бисфенола ТБС-2 связано дополнительно с наличием электроотрицательного атома Br (увеличивается интенсивность межмолекулярного сцепления) и, как следствие, уменьшение сегментальной подвижности макромолекул.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии для *блок-со-*ПЭСС наблюдаются только одна T_g , что является дополнительным свидетельством образования БСП, а не смеси двух гомополимеров, и не наблюдается микрофазовое разделение блоков.

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.

Согласно литературным данным, быстрое разложение для полисульфонов начинается при 460–500 °C в атмосфере воздуха. В этом случае изначально выделяется SO₂ и образуется полифениленовая цепь. Образцы, насыщенные сульфидными -S- мостиками, являются наиболее термически устойчивыми, чем образцы, насыщенные сульфоновыми -SO₂- группами.

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. В качестве примера приводятся кривые ТГА и ДТГ для *стат*-ПЭСС-50-С-2.

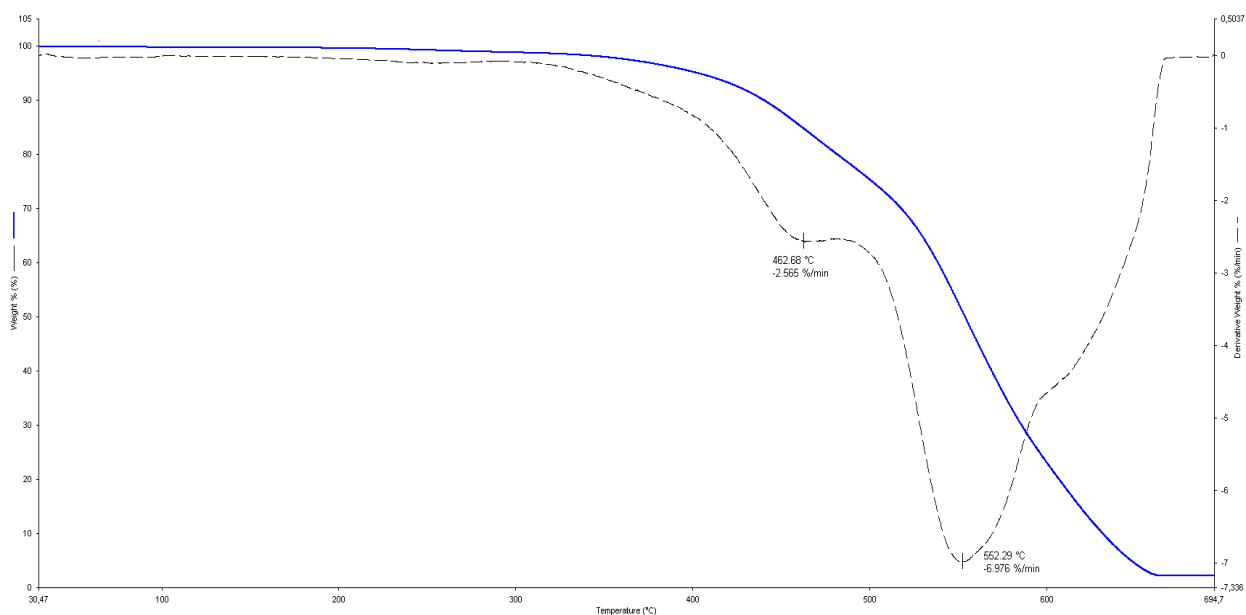


Рис. 22. Кривые ТГА и ДТГ для *стат*-ПЭСС-50-С-2.

Таблица 22

Данные термогравиметрического анализа ПЭСС

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

Как видно из таблицы 22, увеличение содержания сульфидсульфоновых звеньев в *стат*-ПЭСС приводит к снижению термостойкости с 420⁰ С до 400⁰ С 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. Сравнение температуры начала деструкции различных ПЭСС показало, что полимеры на основе мономера 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена имеют более высокую термостойкость по сравнению с ПЭСС на основе 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена с одинаковым соотношением сульфоновых и сульфидсульфоновых звеньев. Такая закономерность наблюдается и для других свойств и является логичной, поскольку полимеры на основе 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена имеют более рыхлую структуру, чем ПЭСС на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена.

3.3.3. Огнестойкость полиэфирсульфидсульфонов

Известно, что огнестойкость полимера в первую очередь зависит от строения макромолекулы. Также известно, что введение в структуру полимерной цепи некоторых элементов, таких как атомы галогена (особенно брома), фосфора. Огнестойкость также напрямую зависит от термостойкости полимера и плотности упаковки макромолекул. Известно также, что полимеры могут деструктироваться с разрывом связей основной цепи и образованием низкомолекулярных газообразных и жидких продуктов и/или могут образовывать кокс. Коксование приводит к затуханию. Образование большого коксового остатка также является косвенным свидетельством огнестойкости полимерных материалов.

Основным показателем для оценки огнестойкости полученных ПЭСС явились значения кислородного индекса (КИ).

Данные результаты представлены на рис. 23, 24 и таблице 23.

Значения кислородного индекса ПЭСС на основе бисфенола С-2

ПЭСС	Содержание			
	-Cl, % масс.	>C=CCl ₂ , моль	КИ _{эксп.} %	КИ _{расч.} %
ПЭС-С-2	14,314	1	42,5	41,7
Стат-ПЭСС-10-С-2	13,558	0,9	39,5	40,48
Стат-ПЭСС-30-С-2	11,782	0,7	38,0	38,04
Стат-ПЭСС-50-С-2	9,535	0,5	36,0	35,6
Стат-ПЭСС-70-С-2	6,597	0,3	32,5	33,16
Стат-ПЭСС-90-С-2	2,597	0,1	30,5	30,72
Блок-со-ПЭСС-10С-С-2(ОН)	11,445	0,400	33,5	34,38
Блок-со-ПЭСС-50С-С-2(ОН)	13,685	0,462	34,0	35,13
Блок-со-ПЭСС-10С-С-2(ОН)	13,685	0,478	34,0	35,33
Блок-со-ПЭСС-200С-С-2(ОН)	13,977	0,488	33,5	35,46
Блок-со-ПЭСС-10С-С-2(Cl), I	9,432	0,333	32,0	33,57
Блок-со-ПЭСС-50С-С-2(Cl), I	12,819	0,450	33,5	34,99
Блок-со-ПЭСС-100С-С-2(Cl), I	13,422	0,476	34,0	35,31
Блок-со-ПЭСС-200С-С-2(Cl), I	13,745	0,488	34,0	35,45
Блок-со-ПЭСС-10С-С-2(Cl), II	7,386	0,250	31,0	32,55
Блок-со-ПЭСС-50С-С-2(Cl), II	12,053	0,417	33,5	34,59
Блок-со-ПЭСС-100С-С-2(Cl), II	13,086	0,455	34,5	35,05
Блок-со-ПЭСС-200С-С-2(Cl), II	13,672	0,476	34,5	35,31

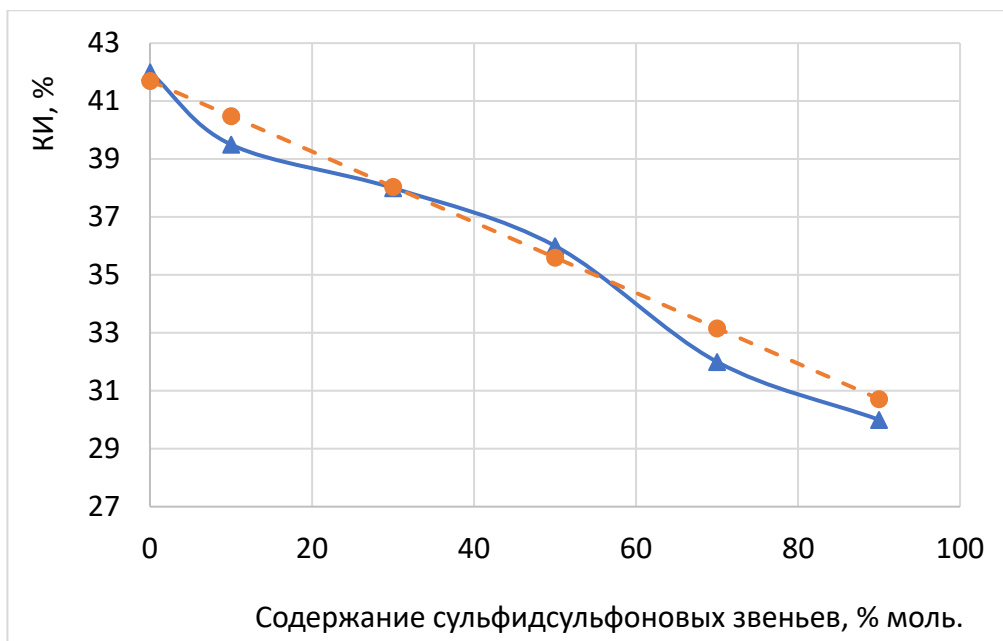


Рис. 23. Зависимость КИ от состава *stat*-ПЭСС-п-С-2: (●) – расчетные (▲) – экспериментальные данные

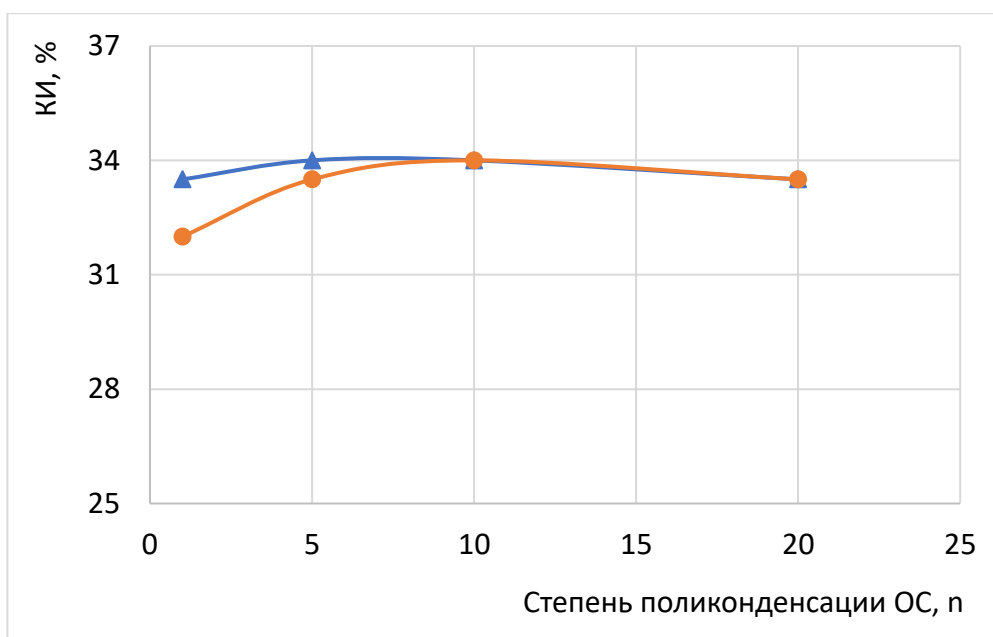


Рис. 24. Зависимость КИ от степени конденсации n ОС: (▲) -блок-со-ПЭСС-п-С-2 (ОН), (●) – блок-со-ПЭСС-п-С-2 (Cl) I

Также теоретически вычисляли для некоторых составов ПЭСС, не содержащих атомы брома, КИ по уравнению, представленной в работе [217]:

$$КИ = 29,5 + 12,2X,$$

где X- мольная доля C-2.

Данное уравнение не применимо для ПЭСС на основе 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена, т.к. оно не учитывает вклад атомов брома в КИ.

Таблица 24

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
Стат-ПЭСС-10-ТБС-2	8,456	37,617	55,5
Стат-ПЭСС-30-ТБС-2	7,729	34,844	50,0
Стат-ПЭСС-50-ТБС-2	6,694	30,173	47,5
Стат-ПЭСС-70-ТБС-2	5,100	22,988	43,0
Стат-ПЭСС-90-ТБС-2	2,328	10,380	41,5
Блок-со-ПЭСС-10С-ТБС-2(ОН)	7,577	34,155	50,5
Блок-со-ПЭСС-100С-ТБС-2(ОН)	8,505	38,336	53,5
Блок-со-ПЭСС-200С-ТБС-2(ОН)	8,617	38,841	56,0
Блок-со-ПЭСС-10С-ТБС-2(Cl) I	6,643	29,944	47,0
Блок-со-ПЭСС-100С-ТБС-2(Cl) I	8,403	37,875	45,0
Блок-со-ПЭСС-200С-ТБС-2(Cl) I	8,528	38,441	44,5
Блок-со-ПЭСС-10С-ТБС-2(Cl) II	5,559	22,861	44,0
Блок-со-ПЭСС-100С-ТБС-2(Cl) II	8,270	34,001	47,5
Блок-со-ПЭСС-200С-ТБС-2(Cl) II	8,500	34,956	50,5

В ПЭСС блочного строения 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 лежат в пределах 31-35%.

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, полученные с использованием 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 не меняется.

В случае использования 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена разрыв связи C-Br (57 ккал/моль) за счет меньшей по сравнению с C-Cl (70 ккал/моль) будет происходить легче и значение КИ больше [218].

Таким образом, все синтезированные ПЭСС вне зависимости от строения и способа получения, обладают хорошей огнестойкостью. Повышенной огнестойкостью обладают ПЭСС, в молекулах которых содержатся остатки бисфенола 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена.

3.3.4. Деформационно-прочностные свойства ПЭСС

Для качественного и количественного описания механических свойств полимеров часто пользуются деформационными (жесткость, пластичность, ползучесть) и прочностными (прочность, твердость, хрупкость, ударная вязкость) параметрами. Обычно для характеристики прочностных, деформационных свойств, жёсткости, упругости используют: разрывную прочность, деформация при разрыве, ударную вязкость, твердость и др. Данные характеристики представлены в табл.

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

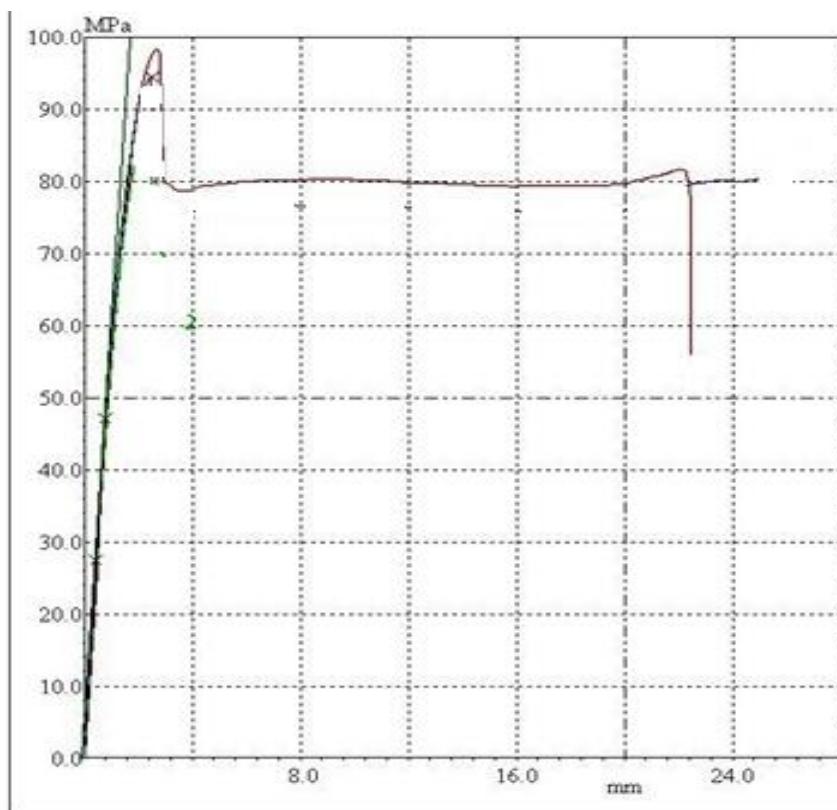


Рис.25. Диаграмма напряжение-деформация для *стат*-ПЭСС-10-С-2

При высоких содержаниях сульфидных групп деформация (форма кривых деформация-прочность) происходит подобно деформации жестких полимеров.

Разрывная прочность и относительное удлинение при разрыве зависит 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.

Таблица 25

Механические свойства ПЭСС

ПЭСС	σ_p МПа	ε_p %	E (изгиб) МПа	E (раст.) МПа
<i>Стат</i> -ПЭСС-10-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-90-С-2	90,0	7,0	3950	2990
<i>Стат</i> -ПЭСС-10-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-90-ТБС-2	102,0	5,5	3990	3010
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-С-2(ОН)	75,5	12,0	3550	2440
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-ТБС-(ОН)	88,5	6,5	3650	2590
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-С-2(Cl)	80,5	11,5	3420	2550
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-10ОС-ТБС-2(Cl)	91,0	5,5	3860	3110

Значения механических показателей (таблицы 25, 26) дает основание предполагать, что данные ПЭСС можно отнести к полимерам

конструкционного назначения. 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.

Таблица 26

Значения механических показателей ПЭСС

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

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

3.3.5. Показатель текучести расплава ПЭСС

Для многих областей техники высокие свойства материалов желательны, но это не всегда является главным критерием их применимости. Для большинства полимеров и полимерных композитов основной путь

снижения стоимости изделий – легкость их переработки (развитие высокопроизводительных технологий их изготовления).

Для расчета коэффициента термостабильности определяли показатель текучести расплавам (ПТР) при температуре расплава 320 °С, время выдержки 10 мин (первая загрузка ПТР₁₀) и 20 мин (вторая загрузка, ПТР₂₀) при стандартной нагрузке 5 кг.

Коэффициент термостабильности вычисляли по формуле:

$$K = \frac{ПТР_{10}}{ПТР_{20}}$$

Таблица 27

Значения ПТР и коэффициента термостабильности ПЭСС

ПЭСС	ПТР, 10 г/мин	Коэффициент термостабильности
<i>Стат</i> -ПЭСС-10-С-2	6,8	1,07
<i>Стат</i> -ПЭСС-10-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-100С-С-2(Сl)	9,5	1,02
<i>Блок-со</i> -ПЭСС-100С-ТБС-2(Сl)	9,6	1,05

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. Для *стат*-ПЭСС на основе бисфенола ТБС-2, наоборот, вязкость расплава увеличивается, ПТР несколько снижается, но не превышает 1-3 % от исходного значения.

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.

Таким образом, описанные в настоящей работе ПЭСС статистического и блочного строения и олигосульфоны различной степени конденсации получены с использованием метода высокотемпературной поликонденсации в растворе по механизму нуклеофильного замещения $SN_{2аром}$. Данный метод позволяет получать ПЭСС высокой $\eta_{прив.}$ и количественным выходом.

Полученные результаты по методам, способам и механизмам реакции дает основание предполагать, что для получения ПЭСС в промышленности возможно использование стандартного оборудования для получения сложных полиэфиров.

Разработка ПЭСС с высокими эксплуатационными характеристиками, частности, их термостойкость и химическая стойкость делают их привлекательными для применения в тех отраслях, где требуется высокая устойчивость к агрессивным средам. Возможность переработки ПЭСС высокопроизводительными способами будет повышать эффективность производства и снижать затраты. Эти свойства делают их привлекательными для производителей, которым важны как качество материала, так и его экономическая целесообразность.

В таблице 28 представлены некоторые составы синтезированных ПЭСС, в сравнении с промышленным полисульфоном, представляющим наибольший интерес для практического использования.

Сравнительные характеристики некоторых составов ПЭСС и ПСн

Показатели	Стат- ПЭСС- 50-С-2	Стат- ПЭСС-50- ТБС-2	Блок-со- ПЭСС- 100С- ТБС-2(ОН)	Блок-со- ПЭСС- 100С- ТБС-2(Сl)	ПСн (пром.)
T _c , °C (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 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 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 олигосульфов, 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dizman, C. Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones / C. Dizman, Y. Yagci, M. Tasdelen // *Polymer international*. - 2013. - V. 62. - № 7. – P. 1-17.
2. Gordon Cameron, G. Polyester synthesis by phase transfer catalysis / G. Gordon Cameron, G.M. Buchan, K.-S. Law // *Polymer*. - 1981. - V. 22. – P. 558-560.
3. Gerbi, D.J. The effect of water on the formation of polyarylethers via phasetransfer-catalyzed nucleophilic aromatic substitution /D.J. Gerbi, G. Dimotsis, J.L. Morgan, R.F. Williams, R. Kellman // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. - 1985. - V. 23. - № 11. – P. 551–556.
4. Shaffer, T.D. Functional polymers and sequential copolymers by phase transfer catalysis. Thermotropic aromatic poly(ether sulfone)s: A new class of thermotropic aromatic main-chain liquid crystalline polymers / T.D. Shaffer V. Percec, T.D. Shaffer // *Macromolecular Chemistry*. - 1986. - V. 187. – P. 1431-1439.
5. Ben-Haida, A. Macrocyclic aromatic polysulfones and sulfide-sulfones: synthesis and structural characterisation of molecular pentagons and rectangles / A. Ben-Haida, H.M. Colquhoun, P. Hodge, J. Raftery, J.P. White, J. Williams // *Organic & Biomolecular Chemistry*. - 2009. - V. 7. – P. 5229-5235.
6. Colquhoun, H.M. Isolation and structural characterization of the macrocyclic dimer present in bisphenol-A polysulfone / H.M. Colquhoun // *Macromolecules*. - 1996. - V. 29. – P. 3311-3314.
7. Colquhoun, H.M. Ring-chain interconversion in high-performance polymer systems. 2. ring-opening polymerization-copolyetherification in the synthesis of aromatic poly(ether sulfones) / H.M. Colquhoun, D.F. Lewis // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – P. 3775-3778.

8. Xie, D. Synthesis and ring-opening polymerization of single-sized aromatic macrocycles for poly(arylene ether)s / D. Xie, Q. Ji, H.W. Gibson // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – P. 4814-4827.
9. Percec, V. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. II. On the polymerizability of 4,4-bis(phenoxy)diphenyl sulfones and of 4,4-bis(phenylthiol)-diphenylsulfone / V. Percec, J.H. Wang, Y. Oishi // *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* – 1991. – Vol. 29. – № 7. – P. 949-964.
10. Percec, V. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. I. Poly(1,1-dinaphthyletherphenylsulfone)s and poly(1,1-dinaphthyletherphenylketone)s / V. Percec, H. Nava // *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* – 1988. – Vol. 26. – № 3. – P. 783-805.
11. Percec, V. Synthesis of aromatic polyether's by Scholl reaction. IV. Homopolymerization and copolymerization of α , ω -bis[4-(1-naphthoxy)phenylsulfonyl]perfluoroalkanes / V. Percec, J.H. Wang, Y. Oishi, A.E. Feering // *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* – 1991. – Vol. 29 – № 7. – P. 965-976.
12. Rose, J.B. Preparation and properties of poly (arylene ether sulphones) / J.B. Rose // *Polymer*. – 1974. – V. 15. – № 7. – P. 456.
13. Болотина, Л.М. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов / Л.М Болотина, В.П. Чеботарев // *Пластические массы*. - 2003. - №11. - С. 3-7.
14. Шленский, О.Ф. Структура и свойства ароматических полисульфонов / О.Ф. Шленский, Н.В. Минакова, В.М. Аристов, Ю.В. Зеленов, Г.П. Быков // *Материаловедение*. - 1999.- №6.- С. 15-20.
15. Зенитова, Л.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство / Л.А. Зенитова, Е.М. Штейнберг // *Международный научно-исследовательский журнал*.- 2012. - №6 (6). - С.23-28. - URL: <https://research-journal.org/archive/6-6-2012-november/polisulfon-kak-funkcionalnyj-polimernyj-material-i-ego-proizvodstvo> (дата обращения: 24.10.2023).

16. Штейнберг, Е.М. Применение и производство полисульфона. Обзор. / Е.М. Штейнберг, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - №20. - С. 168-171.
17. Пексимов, О.Е. Термостойкие конструкционные термопласты - полисульфоны марки ПСФ-190, UDEL P-1700. Теплофизические, диэлектрические, физико-механические свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытаний / О.Е. Пексимов, В.А. Балабанова, И.Л. Динзбург, С.И. Казаков // Пластические массы. – 2013. - № 11. - С. 20-21.
18. Salamone, J.C. Poly(ether sulfone)s (properties, applications and trends) / J.C. Salamone, A. Ticktin, K. Elbel-Wiser // Polymeric Materials Encyclopedia. - 1996. – P. 5936-5946.
19. Polysulfone Chemical Compatibility Chart [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.industrialspec.com/images/files/polysulfone-chemical-compatibility-chart-from-ism.pdf>.
20. Милицкова, Е.А. Свойства, переработка и применение ряда сложных ароматических полиэфиров. Производства и переработка пластмасс и синтетических смол / Е.А. Милицкова, С.В. Артемов, Т.И. Андреева, А.С. Колеров. - М.: НИИТЕХИМ. - 1991. - 65 с.
21. Милицкова, Е.А. Смеси и сплавы на основе ароматических полисульфонов, и их применение. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол / Е.А. Милицкова // М.: НИИТЕХИМ. - 1989. -72 с.
22. Рейтбурд, Л.И. Свойства полисульфона / Л.И. Рейтбурд, А.Э. Семенова, И.К. Григорьянц, В.А. Бычкова, Л.Ю. Хромова, М.А.Тихонова, Е.В. Малышева // Пластические массы. - 1977. - № 11. – С. 17-18.
23. Аскадский, А.А. Механические свойства полисульфонов / А.А., Аскадский, Ю.С. Кочергин, Л.И. Рейтбурд, С.Н. Салазкин, А.Э. Семенова, К.А Бычко // Пластические массы. - 1976. - № 7. – С. 50-51.

24. Альдперн, В.Д. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение / В.Д. Альдперн, З.Г. Каграманов // Пластические массы. – 2006. - № 11. – С. 3-6.
25. Хасбулатова, З.С. Ароматические полисульфоны / З.С.Хасбулатова // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 20-23.
26. Guo, R. Aromatic Polyethers, Polyetherketones, Polysulfides, and Polysulfones / R. Guo, J.E. McGrath. // Polymer Science: A Comprehensive Reference. - V. 5. - 2012. – P. 377-430.
27. Мусаев, Ю. И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: специальность 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения": диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Мусаев Юрий Исафилович. – Нальчик, 2004. – 343с.
28. Patent GB 1078234 A, МПК7 C08G 65/40, 75/23, Polyarylene polyethers / Johnson R.N., Farnham A.G. 09.08.1967.
29. Patent US 3984604A. Imperial Chemical Industries Limited Aromatic polysulphone coated article and bonded structure. 16.04.1974.
30. Patent GB 1060546 A.C08G75/23. Polyarylsulphone polymers. Minnesota Mining & Mfg. 08. 03.1967.
31. Patent GB 1308139A. C07C317/14. Aromatic sulphones. Imperial Chemical Industries Ltd. 21.02.1973.
32. Patent GB 1368967. C08G75/20. Imperial Chemical Industries Ltd. Aromatic polymers. 02.10.1974.
33. Patent US3332909A. C08G65/4006. Polyarylene polyethers. Alford G Farnham, Robert N Johnson; Union Carbide Corp. 25.07.1967.
34. Patent US 4105636A. C08G75/23. Production of aromatic polyethers. Ian C. Taylor. Imperial Chemical Industries Ltd. 08.08.1978.
35. Patent GB 1153528 A. C07C317/00. Production of Aromatic Polymers. Dennis Arthur Barr, John Brewster Rose; Imperial Chemical Industries Ltd. 21.02.1977.

36. Wett W. // Kunststoffe. 1988, №9. - P. 795-800.
37. Percec V., Nava H.J. Functional polymers and sequential copolymers by phase transfer catalysis. XXVIII. Synthesis and characterization of alternating block copolymers and polyformals of polyisobutylene and aromatic polyether sulfone // Polymer Sci. - 1988. - V.A.26A. - № 3. - P.783.
38. Yongpeng, Wang. Synthesis and properties of a novel poly(aryl ether sulfone) functionalized with pinacol phenylboronate pendants / Wang Yongpeng, Zhang Haibo, Liu Mengzhu, Shang Yingshuang. // High Performance Polymers. - 2014. - 26(4). - P. 408-412. DOI:10.1177/0954008313517251.
39. Patent 6548622 US. Manufacture Of Polysulfones / Marc Bruce Goldfinger; E. I. du Pont de Nemours and U.S Company. 12.04. 2003.
40. Tyobeka, T.E. Novel sulphonylating reagent: sulphuric acid–hexafluoroacetic anhydride / Themba E. Tyobeka, Richard A. Hancock and Helmut Weigel // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1980. - P. 114-115. <https://doi.org/10.1039/C39800000114>
41. Patent 4415720A US. Production of aromatic polysulphones / John B. Rose; Imperial Chemical Industries Ltd. 15.11.1983.
42. Болотина, Л.М. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов / Л.М. Болотина, В.П. Чеботарев // Пластические массы. - 2003.- №11. - С. 3-7.
43. Петрова, Г.Н. Регулирование свойств полисульфона за счет модификации / Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер, В.П. Чеботарев, С.С. Ловков, В.И. Сазиков // Пластические массы. – 2010. - №12. – С. 23-27.
44. «Композиты России» импортозамещают полисульфоны для базовых отраслей промышленности. Режим доступа: <https://emtc.ru/news/2742>.
45. Шелгаев, В. Н. Влияние молекулярной дефектности на термические свойства некоторых классов тепло- и термостойких полимеров: специальность 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения": диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Шелгаев Валентин Николаевич. – Нальчик, 2004. – 310 с.

46. Пексимов, О.Е. Влияние термоокислительного старения на структуру и свойства полисульфона и прогнозирование его срока эксплуатации / О.Е. Пексимов, Т.И. Андреева В.А. Балабанова, С.И. Казаков, И.Л. Динзбург, Н.Н. Молоткова // Пластические массы. - 2021. - № 11-12. - С. 7-11.
47. Xin, Liu. Design and synthesis of poly(arylene ether sulfone)s with high glass transition temperature by introducing biphenylene groups /Xin Liu, Yanwei Gao, Xuanbo Zhu, Yingshuang Shang, Zengduo Cui, Qixing Yan, Haibo Zhang //Polymer International. – 2020. – V. 69. – I. 12. – P. 1169-1318.
48. Брель, А.К. Полисульфоны в качестве имплантов и покрытий на их основе / А.К. Брель, С.В. Лисина, В.В. Бавлакова, И.В. Фоменко // Известия Волгоградского государственного технического университета. - 2020. - № 12 (247). - С. 39-42.
49. <https://bigenc.ru/c/polisul-fony-d6b5e9>
50. https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=5194
51. Tan, X. M. A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride) / X. M. Tan, D. Rodrigue // Polymers. – 2019. – Vol. 11, No. 7. – P. 1160. – DOI 10.3390/polym11071160.
52. Даутова, А.Н. Производство медицинских инструментов из металлозамещающих полимерных материалов. Обзор. /А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова // Вестник Казан. технол. ун-та. -2012. -№8. - С. 87-92.
53. Технические таблицы //Полисульфон, Полиэфирсульфон, Полифениленсульфон [Электронный ресурс]-Режим доступа – [URL:http://tehtab.ru/Guide/GuideMatherials/ResinesElastomersPlasticsPolimers/DiscriptionOfE lastomers/PSUPESPPSU/](http://tehtab.ru/Guide/GuideMatherials/ResinesElastomersPlasticsPolimers/DiscriptionOfE lastomers/PSUPESPPSU/)
54. Романов, С.А. Рейтинг предприятий, выпускающих медицинструменты, по показателям выпуска за 2007 год /С.А. Романов // Ремедиум. - 2009. - №5.
55. Бейдер, Э.Я. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов. Электронный научный журнал «Труды

- ВИАМ» / Э.Я. Бейдер, Г.Н. Петрова [Электронный ресурс] - URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=885 (дата обращения 24.11.2023).
56. Термопласты. Переработка и применение // Электронный журнал Энергия и энергетика сегодня. [Электронный ресурс] – URL: <http://www.energynow.ru/energys-1073-9.html> (дата обращения 25.11.2023).
57. Петрова, Г.Н. Литьевые термопласты для изделий авиационной техники / Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер, И.В. Старостина // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2016. - №6. - С. 10–15.
58. Патент № 2440182 РФ. Астахов Е.Ю., Колганов И. М., Клишпонт Э. Р., Царин П.Г., Жиронкин С. Ф., Головинов Ю. В., Козловский К.Э. Способ получения плоской пористой мембраны из полиэфирсульфона. Опубл. 01.06.2010.
59. Гидрофилизация полимеров. [Электронный ресурс] – Режим доступа - URL:<http://eco-fm.ru/project2.html> (дата обращения 08.11.23).
60. Крещик, А. А. Полиэфирсульфоны и их применение в мембранных технологиях / А.А. Крещик // Научное сообщество студентов: Междисциплинарные исследования: сб. ст. по мат. IX междунар. студ. науч.-практ. конф. № 6(9). URL: [https://sibac.info/archive/meghdis/6\(9\).pdf](https://sibac.info/archive/meghdis/6(9).pdf) (дата обращения: 20.12.2023).
61. Anokhina, T. Express Method of Preparation of Hollow Fiber Membrane Samples for Spinning Solution Optimization: Polysulfone as Example / T. Anokhina, A. Raeva, S. Makaev, I. Borisov, V. Vasilevsky, A. Volkov // Membranes. – 2021. – Vol. 11 №6 – P. 396.
62. Fink, J. K. High performance polymers / J. K. Fink. William Andrew Inc., Norwich, NY. 2008. – P. 175-207.
63. Неделькин, В.И. Получение и свойства органических соединений серы. / Под ред. Л.И. Беленького. - М.: Химия. - 1998. – 580 с.

64. Сергеев, В.А. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / В.А. Сергеев, В.И. Неделькин. Под ред. В.В. Коршака. - М.: Наука. - 1988. – 320 с.
65. Зачернюк, Б.А. Новые достижения в химии серосодержащих полиариленов / Б.А. Зачернюк, Е.Д. Савин, В.И. Неделькин // Высокомолекулярные соединения. - 2002, Серия С. - Т. 44. -№12. – С. 2322-2339.
66. Щеглов, П.А. Применение инновационных полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфида в конструкции устройств электропитания / П.А. Щеглов, Д.А. Самсонов, А. Б. Павленков, Ю.М. Сидоров, А.В. Саморядов // Пластические массы. – 2023. – № 3-4. – С. 39-43. – DOI 10.35164/0554-2901-2023-3-4-39-43.
67. Михайлин, Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. - Санкт-Петербург: НОТ. - 2009. - 660с.
68. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - СПб.: Профессия. - 2006. - 624 с.
69. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. - 2013. - № 10(109). - С. 24-30.
70. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика-2017. - Москва, 24-27 января 2017 /[Электронный ресурс]: plastinfo.ru.
71. Бикша, Дж. Использование композитных материалов в оборонной промышленности и аэрокосмической индустрии / Дженни Бикша // Вестник электроники. - 2014. - № 1(47). - С. 24-27.
72. Саламов, А.Х. Полифениленсульфид как суперконструкционный полимер / А. Х. Саламов, К. Т. Шахмурзова, Ж. И. Курданова, А.Э. Байказиев, С.Ю. Хаширова, М.А. Ялхороева, З.Х.Султыгова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 56-58.

73. Polyethersulfones. / Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, - 1982. -V.18. - P. 605-610; - P.613-615.
74. Polyethersulfones. / Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, - 1982. -V.18. - P. 832-847.
75. Rahate, A. S. Polyphenylene sulfide (PPS): State of the art and applications / A. S. Rahate, K.R. Nemade, S.A. Waghuley // Reviews Chemical Engineering. - 2013. - V. 29.- P. 471-489.
76. Iokhenning, F. Polyphenylene sulfide: production, Polyphenylene sulfide application, and prospects / F. Iokhenning // Polymer Materials. - 2012. - №2. - P. 40-44.
77. Авторское свидетельство (АС) СССР 816134 «Способ получения полифениленсульфидов». / Сергеев В.А., Неделькин В.Н., Андрианова О.Б., Денисова М.С., Ливен А.В., Юнников М.С. Опубл. 30.07.1985 г. Бюл. 28.
78. Патент № 2657245 С1 Российская Федерация, МПК C08G 75/16. Способ получения полифениленсульфидов: № 2018105823: заявл. 15.02.2018: опубл. 09.06.2018 / С. Ю. Хаширова, Р. М. Мамхегов, К. Т. Шахмурзова, А.Э. Байказиев, А.С. Виндижева.
79. Патент № 2700417 С1 Российская Федерация, МПК C08G 75/14. Способ получения суперконструкционных полифениленсульфидов: № 2019107068: заявл. 12.03.2019: опубл. 17.09.2019 / С. Ю. Хаширова, А. А. Жанситов, М. М. Мурзаканова, К.Т. Шахмурзова, Э.В. Хакяшева, Р.М. Мамхегов, Л.С. Мурзамуратова.
80. Иванов, В.Б. Общие закономерности и особенности фотодеструкции полифениленсульфида, модифицированного сополимером этилена и глицидилметакрилата / В.Б. Иванов, Е.В. Солина, С.В. Усачев //Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2022. - № 2. - С. 21-29.
81. Kalugina, E.V. Thermal Stability of engineering heterochainthermoreistant polymers / E.V. Kalugina, K.Z. Gumargalieva, G.E. Zaikov. - Boston: Utrecht. -2004. - 279 p. <https://doi.org/10.1201/b12192>

82. Shaposhnikova, V.V. Investigations on the creation of promising antifriction polymeric materials based on thermally resistant thermoplastics / V.V. Shaposhnikova D.I. Buyayev, M.O. Panova // INEOS OPEN. - 2022. - V. 5. - №1. -P. 1-6. DOI:[10.32931/io2204r](https://doi.org/10.32931/io2204r).
83. Бахарева, В.Е. Новый теплостойкий антифрикционный углепластик на основе полифениленсульфида для узлов трения, работающих без смазки и со смазкой перегретой водой / В.Е. Бахарева, И.В. Лишевич, А.С. Саргсян // Вопросы материаловедения. - 2012. - № 4 (72). - С. 160-170.
84. Бахарева, В.Е. Применение антифрикционных теплостойких углепластиков для подшипников паровых турбин/ В.Е. Бахарева, И.А. Ковалев, И.В. Лишевич, Ю.И. Моногаров, А.С. Саргсян, Д.Г. Эсперов, С.С. Энрольд // Вопросы материаловедения. - 2012. - № 4 (72). - С. 171-180.
85. Patent 3869434 US. Soluble arylene sulfide polymers. Robert W. Campbell; Lacey E. Scoggins, both of Bartlesville, Okla. Phillips Petroleum Company. 19.11.1973. №19.
86. Patent 3354129 US. Production Of Polymers From Aromatic Compounds. James T. Edmonds, Jr., and Harold Wayne Hill. Philips Petroleum Company. Filed Nov. 27, 1963.
87. Авторское свидетельство SU 1162825A C08G75/16 «Способ выделения полифениленсульфида из реакционной массы». / М.С. Денисова, А.В. Ливен, Г.С. Орехова, И.И. Тезиков, Р.Р. Шехматьева, М.С. Юнников, С.В. Вдовин, И.Н. Кононов, В.И. Неделькин, К.М. Салдадзе, В.А. Сергеев. Оpubл. 23.06.1985 г. Бюл. 23.
88. Авторское свидетельство 525717 C08G75/16 «Способ получения полифениленсульфида». / А.В. Ливен, З.И. Крутикова, Н.Н. Полякова. Оpubл. 25.08.1976 г. Бюл. 31.
89. Патент 2700417 RU. Способ получения суперконструкционных полифениленсульфидов / Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Мурзаканова

М.М., Шахмурзова К.Т., Хакяшева Э.В., Мамхегов Р.М., Мурзамуратова Л.С. Оpubл.17.09.2019. Бюл.№26.

90. Мурзаканова, М.М. Полифениленсульфид - перспективный конструкционный материал: синтез и свойства /М.М. Мурзаканова, Р.М. Мамхегов, А.А. Хаширов, М.А. Микитаев, Г.М. Данилова-Волковская // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2021. Т. 11. № 4. С. 42-53.
91. Murzakanova, M. M. Development of an Efficient Method for Polyphenylene Sulfide Production / M. M. Murzakanova, T. A. Borukaev, A. K. Mikitaev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9, No. 4. – P. 634-638. – DOI 10.1134/S2075113318040226.
92. Patent EP 1660583 (A1). Polyphenylene sulfide composition and application. Chevron Phillips Chemical Co (US) 31.05.2006.
93. Patent EP 2692799. Polyphenylene sulfide resin composition and molding comprising same. Toray industries. 05.02.2014.
94. Patent EP 1433818 (A1) Polyphenylene sulfide resin composition. Toray industries. 30.06.2004.
95. Patent EP 0286257 (A2). Process for producing improved polyphenylene sulfide resin. Polyplastics Co. Kureha chemical Ind co Ltd. 12.10.1988.
96. Patent US 4050242. 27.09.77. Donald J. Dusa. Multiple bypass - duct turbofan and method of operating same. General Electric Co. 27.09.1977.
97. Mahat, K. B. Effects of UV light on the mechanical properties of carbon fiber reinforced PPS thermoplastic composites / K. B. Mahat, I. Alarifi, A. Alharbi // Macromolecular Symposia. - 2016. - V. 365. - P. 157- 168.
98. Ivanov, V. B. Reversible and irreversible color change during photo and thermal degradation of polyphenylene sulfide composite / V. B. Ivanov V.V. Bitt, E.V. Solina, V.A. Samoryyadov // Polymers. - 2019. -V.11 - I. 10 - 1579. -10.3390/polym11101579.
99. Мамхегов, Р.М. Исследование влияния катализаторов, температуры и давления на синтез полифениленсульфида / Р.М. Мамхегов, Ж.И.

Курданова, К.Т. Шахмурзова, А.Э. Байказиев, С.Ю. Хаширова, М.М. Мурзаканова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8. № 3. С. 59-62.

100. Murzakanova, M.M. Influence of heat treatment conditions on the structure and physicochemical properties of polyphenylene sulfide / M.M. Murzakanova, R.M. Mamkhegov, V.Z. Alov // Key Engineering Materials. - 2021. -V. 899 KEM. - P. 413-419.
101. Приказчиков, А.В. Исследование частотных и температурных зависимостей электрических параметров полифениленсульфида / А.В. Приказчиков, А.М. Макаров, Г.А. Кравченко // Вестник Чувашского университета. - 2018. - № 3. - С. 126-131.
102. Patent US 4102875. C08G 75/16. Aromatic sulfide/sulfone polymer production I. Robert W. Campbell, Bartlesville, Okla.; Phillips Petroleum Company. 25.07.1978.
103. Patent US 5268449. C08G 7514. Random copolymers of poly(arylene sulfide)s and process therefor // Dwayne R. Senn (Bartlesville, OK), Rex L. Bobstein (Bartlesville, OK), Owen H. Decker (West Reading, PA), Carlton E. Ash (Sugarland, TX), Darryl R. Fahey (Bartlesville, OK), Jon F. Geibel (Bartlesville, OK). Phillips Petroleum Company. 07.12.1993.
104. Patent US 4125525. C08F 28/00, C08G75/0236. Aromatic sulfide/sulfone polymer production / Robert W. Campbell, Bartlesville, Okla.; Phillips Petroleum Company. 14.11.1978.
105. Patent US 5066774. Method for the production of light colored aromatic sulfide/sulfone polymers with 1,3-dialkyl-2-imidazolidinone diluent / Jon F. Geibel, Rex L. Bobsein, Harold D. Yelton; Phillips Petroleum Company. 19.11.1991.
106. Patent US 4127713. C08G 75/16. Aromatic sulfide/sulfone polymer production / Robert W. Campbell; Phillips Petroleum Company 28.11.1978.

107. Patent US 4988796. C08G 75/20. Process for preparing poly(arylene sulfide sulfone) polymer / Michael D. Clifton, Kingsports, Tenn Jon F. Geibel, Bartlesville; Phillips Petroleum Company. 20.02.1990.
108. Patent US 5438115. Process for preparing poly(arylene sulfide) polymers/ Darryl R. Fahey, Owen H. Decker, Carlton E. Ash, Jon F. Geibel, Fernando C. Vidaurri, Jr., Lacey E. Scoggins, Harvey D. Hensley, Wei-Teh W. Shang, Jimmie J. Straw, Paul J. DesLauriers; Phillips Petroleum Company 01.08.1995.
109. Patent US 5134224. Aromatic sulfide/sulfone polymer production / Afif M. Nesheiwat, Lacey E. Scoggins, Melvin D. Herd; Phillips Petroleum Company. 28.07.1992.
110. Patent EP 0226998 B1. C08G75/0254. Process for production of high molecular-weight polyarylene sulfides / Yo IizukaTakao IwasakiTakayuki KattoZenya Shiiki; Kureha Corp. 13.05.1992.
111. Patent EP 0594192A1. C08G 75/02. Production of poly(arylene sulfide)polymers containing reduced amounts of oligomers. / Fahey, Darryl Richard 6301 King Drive Bartlesville; Phillips Petroleum Company . 27.04.1994. Bul. 94.17.
112. Patent US 0 5015725A. C08G 75/16. Aromatic sulfide/sulfone polymer production. Scoggins, L E; Hoover, K C; Shang, W W; Phillips Petroleum Company. 14.05.1991.
113. Patent US 5110902A. C08G75/20. Aromatic sulfide/sulfone polymer production with complex of alkali metal hydrosulfide and alkali metal amino alkanoate. Lacey E. Scoggins, Kenneth C. Hoover; Phillips Petroleum Company. 05.05.1992.
114. 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.

115. Дорошенко, Ю.Е. Исследование синтеза и свойств полиариленэфирсульфидсульфонов / Ю.Е. Дорошенко, С.С. Ловков, В.П. Чеботарёв // Пластические массы. - 2011. - №1.- С.35-39.
116. Патент РФ № 2394848 «Способ получения ароматических полиэфиров» / С.С. Ловков, В.П. Чеботарёв. Оpubл. 09.04.2009.
117. Ловков, С.С. Чеботарёв В.П., Пуцылов И.А., Смирнов С.С. Синтез и свойства поли(ариленэфирсульфидсульфон)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.
118. Ловков, С. С. Синтез и свойства полиариленэфирсульфидсульфонов: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Ловков Сергей Сергеевич. – Москва, 2011. – 134 с.
119. Imai, Y. Synthesis of polysulfides by KF-catalyzed poly condensation of activated aromatic dihalides with dithiols / Y. Imai, M. Ueda, M. Nakatsugawa, M. Komatsu. // Kobunshi Ronbunshi. - 1980. - № 40 (3). – P.177-179.
120. Imai, Y. Synthesis of aromatic polysulfide from bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone and 4,4-oxydibenzenethiol under mild conditions / Y. Imai, M. Ueda, M. Komatsu, H. Urishibata // Makromol. Chem. Rapid Commun. - 1980. - № 1(11). - P. 681-685.
121. 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 // J. Polym. Sci. - 2000. - Part A: Polym. Chem. - № 38 (18). – P. 3399-3404.

122. Patent US 5179193. C08G 75/16. Branched aromatic sulfide sulfone polymer production. Rex. L. Bobsein, Howard. F. Efher; Phillips Petroleum Company. 08.11.1991.
123. Гладкова, Е.А. Изучение растворов поли-1,4-фениленсульфидсульфона / Е.А. Гладкова, В.И. Неделькин, С.И. Овсянникова, О.Б. Андрианова, Я.В. Генин, Л.И. Комарова, С.-С.А. Павлова, Л.В. Дубровина, В.А. Сергее. // Высокомогл. соедин. - 1992. - Сер. А. - 34 (12). – Р. 80-91.
124. Patent US 4301274. C08G75/16, C08G75/20. Aromatic sulfide/sulfone polymer production /Robert.W. Campbell; Phillips Petroleum Company. 29.01.1980.
125. Петрова, Г.Н. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов / Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер // Российский химический журнал. - 2010. - Т. LIV.- №1. - С. 30-40.
126. Бейдер, Э.Я. Стеклопластики на термопластичной матрице / Э.Я. Бейдер, Г.Н. Петрова, Т.Ф. Изотова, С.Л. Барботько // Труды ВИАМ. - 2013. - №7. - Ст. 03 (viam-works.ru).
127. Петрова, Г.Н. Композиционные термопластичные материалы - способы получения и переработки / Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер, Т.Ф. Изотова, С.В. Малышенок // Все материалы. - Энциклопедический справочник. - 2013. - №10. - С. 10-17.
128. Баранов, А. Б. Параметры разных типов структур и физико-механические характеристики полимерных композитов на основе полисульфона со стекловолокном / А. Б. Баранов, И. Д. Симонов-Емельянов, Т. И. Андреева // Пластические массы. – 2020. – № 3-4. – С. 4-7. – DOI 10.35164/0554-2901-2020-3-4-4-7.
129. Патент № 2318804 (РФ). С 07 С 317/22, С 07 С 41/30, С08 G 75/23. /Хараев А.М. Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б. Бегиева М.Б. Ненасыщенные олигоэфирсульфоны для поликонденсации. Оpubл. 10.03.2008. Бюл. №7.
130. Патент № 2327710 (РФ). С08 G 75/23, С 07 С 315/04, С 07 С 317/22. / Хараев А.М. Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Чайка А.А. Бегиева М.Б.,

Истепанова О.И. Галогенсодержащие олигоэфирсульфоны и способ их получения. Оpubл. 27.06.2008. Бюл. № 18.

131. Аксенов А.И. Синтез и исследование свойств двух- и трехкомпонентных блок-сополимеров на основе олигоариленсульфоноксидов. – Дисс. канд. хим.наук. – М.: МХТИ, 1981. – 233 с.
132. Чайка, А. А. Ароматические блок-сополисульфонарилаты в качестве огнестойких и термостойких конструкционных и пленочных материалов: специальность 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения": диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Чайка Анна Александровна. – Нальчик, 2006. – 142 с.
133. Микитаев, А.К. Синтез и свойства блок-сополисульфонарилатов / А.К. Микитаев, Г.Б. Шустов, А.М. Хараев // Высокомолек. соедин. - 1984.- - Т.6 (А). - №1. - С. 75-78.
134. Микитаев, А. К. Синтез и свойства галоидсодержащих полиарилатсульфоновых блок – сополимеров / А. К. Микитаев, В.В. Коршак, Г. Б. Шустов. // Высокомолек. соедин. – 1983. - Т. 24А. - № 12. - С. 2558-2562.
135. Хараев, А.М. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов на основе олигосульфонфенолфталеинов / А. М. Хараев, А. К. Микитаев, Г. Б. Шустов, Б.И. Кунижев, В.Т. Дорофеев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1984. – Т. 26. - № 4. – С. 271-274.
136. Хараев, А.М. Ароматические полиэфирсы в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов: Специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Хараев Арсен Мухамедович. – М., 1993. – 317 с.
137. Хараев, А.М. Галогенсодержащие ароматические сополи-ариленэфиркетоны / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, М.М. Парчиева, М.А. Ялхороева, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева, Р.А. Хараева. // Известия

Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2023. - Т. 13. - № 3. - С. 110-115.

138. Wang, Feng. Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerization / Feng Wang, Michael Hickner, Qing Ji, William Harrison, Jeffrey Mecham, Thomas A. Zawodzinski, James E. McGrath // *Materials Science and Engineering*. -2001. – V. 175. - I.10.- P. 387-396.
139. Wu, Kaiwen Poly(arylene ether sulfone) containing diphenyl-bipthalazinedione moieties with excellent thermal resistance / Kaiwen Wu, Shouhai Zhang, Qian Liu, Peiqi Xu, Jie Zhang, Danhui Wang, Lin Zhuo, Xigao Jian // *Polymer*. – 2022. -V. 243. – 124653 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124653>
140. Cormier, L. Poly(arylene ether sulfones) and poly(arylene ether ketones) derived from dibenzofuran / L. Cormier, G. Lucotte, & B. Delfort. // *Polymer Bulletin*. – 1991. - 26. - P.395–401. <https://doi.org/10.1007/BF00302606>
141. <https://findpatent.ru/patent/270/2704260.html>
142. Steffen, R. Kinetic of degradation induced Polymer luminescence: A polyphenylene sulfide/elastomer blend under dry heat exposure / R. Steffen, M. Meir, J.Rekstad, B. Röder. // *Polymer*. - 2017. - V.136. - P. 71- 83. DOI:10.1016/j.polymer.2017.12.045.
143. Yang, X. Effect of polydopamine coating on improving photostability of polyphenylene sulfide fiber / X. Yang, L. Duan, X. Ran // *Polymer Bulletin*. - 2017. - V.74. - No3. - P. 641-656.
144. Курданова, Ж.И. О синтезе полифениленсульфида и сополимеров на его основе реакцией неравновесной поликонденсации / Ж. И. Курданова, К. Т. Шахмурзова, А. Э. Байказиев, Р.М. Мамхегов, А.А. Жанситов, С.Ю. Хаширова // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2019. – Т. 62, № 3. – С. 4-14.
145. Мамхегов, Р.М. Разработка методики очистки полифениленсульфида / Р. М. Мамхегов, М. М. Мурзаканова, З. В. Джандигова, Л.С. Мурзамуратова, М.Т. Башоров, Ю.И. Мусаев // *Известия Кабардино-*

Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 63-67.

146. Саламов, А.Х. Полифениленсульфид как суперконструкционный полимер / А. Х. Саламов, К. Т. Шахмурзова, Ж. И. Курданова, А.Э. Байказиев, С.Ю. Хаширова, М.А. Ялхороева, З.Х. Султыгова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 56-58.
147. Мурзаканова, М.М. Эффективные системы стабилизаторов для полиэтилена высокой плотности / М. М. Мурзаканова, Т. А. Борукаев, А. Х. Шаов, А. К. Микитаев // Материаловедение. – 2012. – № 9. – С. 17-20.
148. Панин, С.В. Многокомпонентные высокопрочные антифрикционные композиты на основе полифениленсульфида / С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Т.М.Х. Ле, Д.Г. Буслович, Д.А. Нгуен // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2019. – № 10. – С. 448-453.
149. 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(143). – С. 51-57.
150. Саморядов, А.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства / А. В. Саморядов, Е.В. Калугина, В.В. Битт // Пластические массы. – 2019. – № 7-8. – С. 52-56. – DOI 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56.
151. Битт, В.В. Сравнительный анализ полифениленсульфидов отечественного и зарубежного производства / В.В. Битт, Е.В. Калугина, Ю.Г. Паршиков, А.В. Саморядов // Пластические массы. – 2022. – № 11-12. – С. 13-16. – DOI 10.35164/0554-2901-2022-11-12-13-16.
152. Саморядов, А.В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов / А.В. Саморядов, В.Б. Иванов, Е.В. Калугина // Российский химический журнал. – 2020. – Т. 64, № 4. – С. 3-19. – DOI 10.6060/rcj.2020644.1.

153. Саморядов, А.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость / А.В. Саморядов, В.Б. Иванов, Е.В. Калугина // Пластические массы. – 2020. – № 5-6. – С. 8-11. – DOI 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
154. Калугина, Е.В. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов / Е.В. Калугина, В.В. Битт, А.В. Саморядов, Ю.Г. Паршиков // Пластические массы. – №3–4. – 2022. – с. 25–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.
155. Ivanov, V.B. General Regularities and Features of Photodegradation of Polyphenylene Sulfide Modified by Ethylene and Glycidyl–Methacrylate Copolymer / V.B. Ivanov, E.V. Solina, S.V. Usachev // Polymer Science, Series D. – 2022. – Vol. 15, No. 3. – P. 472-478. – DOI 10.1134/s1995421222030108.
156. Битт, В.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства полифениленсульфида / В.В. Битт, М.В. Кудрявцева, А.Н. Иванов, А.В. Саморядов, А.В. Приказчиков, Е.В. Калугина // Полимерные трубы. – 2017. – № 1(55) с. 52–59.
157. Ivanov, V. B. The effect of irradiation conditions on photodegradation of impact resistant polyphenylene sulfide-based composite/ V.B. Ivanov, E.V. Solina, A.V. Samoryadov // Polymer Science. D. - 2020. - V.13. - No3. - P.353-357.
158. Йохэннинг, Ф. Полифениленсульфид: производство, применение и перспективы/ Ф. Йохэннинг // Полимерные материалы. - 2012. - № 12. - С. 40–44.
159. Мусаев, Ю. И. Синтез дикетоксима 4,4-диацетилдифенилсульфида и полифениленсульфидпиррола на его основе / Ю.И. Мусаев, М.О. Балаева, Э.Б. Мусаева // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. 7. - № 2. – С. 53-55.
160. Patent US 5079079. B32B 7/00, B32B 9/00, D03D3/00, C08G 75/14. Reinforced plastic comprising an arylene sulfide sulfone copolymer matrix

- /Mark I. Stone, Rex L. Bobsein, Howard F. Epher; Phillips Petroleum Company. 20.09.1990.
161. Patent US 5298573A. Poly(arylene sulfide sulfone)/poly(arylene sulfide ketone) block copolymers and preparation thereof // Dwayne R. Senn; Phillips Petroleum Company. 23.03.1994.
162. Senn, D.R. Synthesis and characterization of ran-copoly(p-phenylene sulfide sulfone/ketone)s / D.R. Senn // J. Polym. Sci. – 1994. - Part A: Polym. Chem. - 32 (6). – P. 1175-1183.
163. Suying, Li. The influence of processing AIDS on the melt stability and mobility of poly(arylene sulfide sulfone) / Suying Li, Yu Kong, Xiaojun Wang, Gang Zhang High Performance Polymers. – 2015. - 28(7). DOI:10.1177/0954008315597740.
164. Kong Yu. The influence of processing aids on the properties of poly (arylene sulfide sulfone). / Yu Kong, G. Huang, G. Zhang, X. Wang. // High Performance Polymers. - 2014. - 26(8). -P. 914-921. DOI:10.1177/0954008314534278.
165. Данилова, С.Н. Полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненные модифицированным монтмориллонитом / С.Н. Данилова, Е.В. Абакунова, С.А. Слепцова, А.Н. Иванов, Д.Х.Чо // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 126-132. – DOI 10.31242/2618-9712-2019-24-2-12.
166. Хаширова, С.Ю. Структура и свойства композитов на основе полиамида-6 и модифицированной органоглины / С.Ю. Хаширова, М.Б. Бегиева, А.Т. Цурова, М.Х. Лигидов, А.К. Микитаев // Пластические массы. – 2019. – № 1-2. – С. 40-43.
167. Заворотный, В. Л. Современные аспекты применения органоглин в буровых растворах на углеводородной основе (РУО) / В.Л. Заворотный, Л.И. Воеводин // Нефть. Газ. Новации. – 2019. – № 3. – С. 12-15.

168. Куренков, В. В. Модификация лакокрасочных покрытий введением органоомтмориллонитов / В.В. Куренков, В.А. Герасин // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – № 1. – С. 4.
169. Gerasin, V.A. Structure and rheology of aqueous poly(vinyl acetate) dispersions modified with montmorillonite / V.A. Gerasin, V.V. Kurenkov, S.O. Ilyin, O.V. Pashkov // Colloid Journal. – 2017. – Vol. 79, No. 5. – P. 588-595. – DOI 10.1134/S1061933X17050064.
170. Gerasin, V.A. Erratum to: Successive Modification of Montmorillonite with Quaternary Alkylammonium Salts of Various Structures as a Method of Preparing Nanofillers for in situ Synthesis of Polymer Nanocomposites (SILAR)-Deposited CuO Thin Films of Nitrobenzene / V.A. Gerasin, I.M. Pogodin, V.V. Kurenkov, D.I. Mendelev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – Vol. 95, No. 2. – P. 308. – DOI 10.1134/s1070427222020112.
171. Нгуен, М.Т. Влияние многократной экструзии на свойства полипропилена, модифицированного органоглиной и малеинизированным полипропиленом / М.Т. Нгуен, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик, А.Н. Иванов, Т.В. Жукова // Пластические массы. – 2016. – № 11-12. – С. 57-62.
172. Vakhitova, L. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings / L. Vakhitova, V. Drizhd, N.Taran, K.Kalafat, V.Bessarabov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2016. - V. 6. - № 10 (84). - P. 10-16.
173. Zhdanyuk, N. Research of chromium (vi) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants / N. Zhdanyuk // Technology audit and production reserves. - 2016. - V. 5. - № 3 (31). - P. 11-15.
174. Jian, Xing. Nonisothermal crystallization kinetics of polyphenylene sulfide composites based on organic clay modified by benzimidazolium salt. High Performance Polymers / X. Jian, W. Xuebing, D. Bingyao, L. Qingsheng. - 2015. - 28(7). DOI:10.1177/0954008315595448.

175. Михайлин, Ю.А. Полифениленсульфид / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2000. - № 9. – С.4-5.
176. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. / Ю.А. Михайлин. - СПб: Профессия. - 2006. - 624 с.
177. Баранов, А.Б. Реологические свойства и термостабильность литевых композиций на основе полифениленсульфидов / А.Б. Баранов, И.Н. Цапенко, А.В. Петроградский, И.Д. Симонов-Емельянов, Н.Л. Шембель // Тонкие химические технологии. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 100-104.
178. Куценова, А.В. Анализ термодеструкции композита на основе полифениленсульфида при высоких температурах методом термогравиметрии / А.В. Куценова, Е.В. Калугина, А.В. Саморядов, В.Б. Иванов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 5. – С. 11-17. – DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-5-11-17.
179. Иванов, В.Б. Общие закономерности и особенности фотодеструкции полифениленсульфида, модифицированного сополимером этилена и глицидилметакрилата / В.Б. Иванов, Е.В. Солина, С.В. Усачев // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2022.- №2. – С. 21-29.
180. Иванов, В.Б. Влияние условий облучения на фотодеструкцию ударопрочного композита на основе полифениленсульфида / В.Б. Иванов, Е.В. Солина, А.В. Саморядов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 11. С. 32-38.
181. Панин, С.В. Влияние физико-химической природы термопластических матриц СВМПЭ и ПФС на формирование механических и трибологических свойств углекомполитов на их основе С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Ле Тхи Ми Хиен, В.О. Алексенко Д.Г. Буслович // Известия вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 4 (748). С. 22-29.
182. Сенатов, Ф. С. Исследование структуры покрытий на основе полифениленсульфида методом сканирующей электронной микроскопии и оптической профилометрии / Ф.С. Сенатов, А.В. Максимкин, К.С.

- Ергин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 129.
183. Задорожный, М.Ю. Исследование адгезии защитных композиционных покрытий на основе полифениленсульфида для теплоэнергетического оборудования / М.Ю. Задорожный, К.С. Ергин, В.А. Сударчиков, С.Д. Калошкин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 130.
184. Ергин, К.С. Исследование физико-механических свойств защитных композиционных покрытий на основе полифениленсульфида / К.С. Ергин, В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин // Современные проблемы науки и образования. - 2012. - № 5. - С. 128.
185. Зверев, М.А. Имультиплетность процессов α -релаксации в композитах на основе полифениленсульфида / М.А. Зверев, В.И. Суриков, В.И. Суриков, Н.А. Прокудина // Омский научный вестник. – 2011. – № 3(103). – С. 56-59.
186. Лишевич, И.В. Теплостойкий антифрикционный углепластик на основе полифениленсульфида / И.В. Лишевич, В.Е. Бахарева, А.С. Саргсян, Е.Л. Скобелева // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 1(57). – С. 111-115.
187. Битт, В.В. Подходы к стабилизации термостойких полимеров на примере полифениленсульфида и полимерных композиционных материалов на его основе / В.В. Битт, Е.В. Калугина, М.Л. Кацевман, А.В. Саморядов // Пластические массы. – 2023. – № 1-2. – С. 7-10. – DOI 10.35164/0554-2901-2023-1-2-7-10. – EDN GGEFOS.
188. Zhang, X. Z. Preparation of radiation-resistant high performance polyphenylene sulfide fiber with improved processing/ X.Z., Zhang K.Zhang, Z. Zhou // Procedia Engineering. - 2012. - V. 27. - P. 1354-1358. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.593>
189. Yang, X. Effect of polydopamine coating on improving photostability of polyphenylene sulfide fiber / X. Yang, L. Duan, X Ran // Polymer Bulletin. - 2017. - V. 74. - No 3. - P. 641-656.

190. Kancheng, Mai. Multiple melting behavior of polyphenylene sulfide blends with polyamide 6 / Mai Kancheng, Zhang Shengchun, Gao Qingfu, Zeng Hanmin // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. - V. – I. 9. - P. 1579-1585.
191. Lu, Zhu. Synthesis and characterization of soluble copoly(arylene ether ketone sulfone)s bearing xanthene moiety in the main chain / Lu Zhu, Na Hu, La-Mei Yu, Zhen-Zhong Huang // High Performance Polymers. – 2016. - 29(3). DOI:10.1177/0954008316644660.
192. Xue, L. Synthesis, characterization, and application of polyethersulfone bound-iminodiacetic acid /Xue L. Cao, Chong Cheng, Ze H. Yin, Peng L. Bai, Qiang Wei, Bao H. Fang, Chang S. Zhao // J. Appl. Polym. Sci. -2011. – V.120.- I.1. – P. 345-350 .
193. Panin, S.V. The Effect of Physical-Chemical Nature of UHMWPE and PPS Thermoplastic Matrices on the Formation of Mechanical and Tribological Properties of their Carbon Fiber Filled Composites / S.V. Panin, L.A. Kornienko, V.O. Aleksenko, D.G. Buslovich L.T. Hiep // Russian Physics Journal. – 2020. – Vol. 63, No. 4. – P. 554-562. – DOI 10.1007/s11182-020-02069-5.
194. Wen, H. Study on crystallization behavior of all para-poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone) / H. Wen, Y. Zhan, J. Li, M. Zhong, C. Song. // Acta Polymerica Sinica. - 009(1). – P. 7-10. DOI:10.3724/ SP.J.1105.2009.00007.
195. Patent US 2822351. C08G75/20. Polysulfone condensation polymers and the preparation of same /Kreuchunas Algird; 04.02.1958.
196. Patent US 5245000. C08G75/23. Poly(arylene sulfide) polymer containing sulfone, ether and biphenyl groups / Rex L. BobseinJon F. Geibel, Howard F. Efner; Phillips Petroleum Co. 14.09.1993.
197. Неделькин, В.И. Серосодержащие полиарилены для тепло- и химически стойких пленок и волокон / В.И. Неделькин, Б.А. Зачернюк, Е.Н. Соловьева, К.И. Кобраков // Химические волокна. – 2021. – № 6. – С. 47-49.

198. Зуев, К.В. Свойства листовых упрочненных термопластов на основе полифениленсульфидной матрицы и углеродных волокон / К.В. Зуев // Гагаринские чтения 2017: Тезисы докладов, Москва, 05–19 апреля 2017 года. – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет).- 2017. – С. 384-385.
199. Korneeva, N.V. Adhesion of poly(phenylenesulfide sulfones) to fibers as affected by their molecular mass / N.V. Korneeva, Yu.A. Gorbatkina, V.I. Nedel'kin, O.B. Andrianova // Polymer Science, Series A. – 2000. – Vol. 42, No. 3. – P. 314-318/
200. Андрианова, О.Б. Тепло- и химстойкие волокна и пленки на основе поли-п-фениленсульфидсульфона и поли-п-фениленсульфона /О.Б. Андрианова, В.И. Неделькин, Е.Н. Соловьева. Тезисы устных и стендовых докладов. - Т. 1. - М.: Изд-во МГУ. - 2004. - С. 34.
201. Smmazçelik, T. Natural weathering effects on the mechanical and surface properties of polyphenylene sulfide (PPS) composites / T. Smmazçelik // Materials & Design. - 2006. - V. 17. - P. 270-277.
202. Патент № 2767546 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/08, C08L 65/02, C08L 81/04. Армированные стекловолокнами полифениленсульфидные композиционные материалы и способ их получения: № 2021108835: заявл. 01.04.2021: опубл. 17.03.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
203. Патент № 2767549 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/06, C08L 65/02, C08L 81/04. Композиционные материалы на основе полифениленсульфида, углеродных волокон и способ их получения: № 2021108837: заявл. 01.04.2021: опубл. 17.03.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
204. Патент № 2767551 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/08, C08L 65/02, C08L 81/04. Полифениленсульфидные композиционные материалы с аппретированными стекловолокнами и способ их получения: №

- 2021108875: заявл. 01.04.2021: опубл. 17.03.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
205. Патент № 2767562 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/06, C08L 65/02, C08L 81/04. Полифениленсульфидные композиционные материалы с аппретированными углеродными волокнами и способ их получения: № 2021109589: заявл. 07.04.2021: опубл. 17.03.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
206. Патент № 2767564 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/06, C08L 81/04, C08L 65/02. Наполненные аппретированным углеволокном полимерные композиты из полифениленсульфида и способ их получения: № 2021109590: заявл. 07.04.2021: опубл. 17.03.2022 / А.А. Беев, С. Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
207. Патент № 2770087 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/08, C08L 65/02, C08L 81/04. Полифениленсульфидные стекловолокнистые композиты и способ их получения: № 2021107398: заявл. 22.03.2021: опубл. 14.04.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
208. Патент № 2769443 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/08, C08L 81/04, C08K 7/14. Стекловолокнистые полимерные композиции на основе полифениленсульфида и способ их получения: № 2021108872: заявл. 01.04.2021: опубл. 31.03.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
209. Патент № 2770088 С1 Российская Федерация, МПК C08L 81/04, C08J 5/06, C08K 7/02. Полифениленсульфидные композиционные материалы с углеродными волокнами и способ их получения: № 2021108831: заявл. 01.04.2021: опубл. 14.04.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
210. Патент № 2770092 С1 Российская Федерация, МПК C08J 5/08, C03C 25/24. Полимерные композиции на основе полифениленсульфида, стекловолокна и способ их получения: № 2021107404: заявл. 22.03.2021:

опубл. 14.04.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.

211. Патент № 2770094 С1 Российская Федерация, МПК С08L 81/04, С08J 5/08, С08K 7/02. Стеклонаполненные композиции на основе полифениленсульфида и способ их получения: № 2021108874: заявл. 01.04.2021: опубл. 14.04.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
212. Патент № 2770097 С1 Российская Федерация, МПК С08L 81/04, С08J 5/08, С08K 7/02. Полифениленсульфидные композиции с аппретированными стекловолокнами и способ их получения: № 2021108834: заявл. 01.04.2021: опубл. 14.04.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
213. Патент № 2770098 С1 Российская Федерация, МПК С08L 81/04, С08J 5/06, С08K 7/02. Полимерные композиты из полифениленсульфида, аппретированного углеволокна и способ их получения: № 2021108887: заявл. 01.04.2021: опубл. 14.04.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
214. Патент № 2770361 С1 Российская Федерация, МПК С08J 5/08, С03С 25/24. Полифениленсульфидные стекловолоконные композиты и способ их получения: № 2021107406: заявл. 22.03.2021: опубл. 15.04.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
215. Патент № 2773524 С1 Российская Федерация, МПК С08L 81/04, С08L 65/02. Армированные углеродными волокнами полифениленсульфидные композиционные материалы и способ их получения: № 2021107408: заявл. 13.10.2021: опубл. 06.06.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.
216. Патент № 2775606 С1 Российская Федерация, МПК С08L 81/04, С08J 5/06, С08K 7/02. Полимерные композиционные материалы из полифениленсульфида с углеродными волокнами и способ их получения:

№ 2021108838: заявл. 01.04.2021: опубл. 05.07.2022 / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева.

217. Van der Bruggen, B. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review / B. Van der Bruggen // J. Appl. Polym. Sci. -2009. – V.144 (1). – P. 630-642. <https://doi.org/10.1002/app.30578>.
218. Sandler, S.R. Polymer Synthesis and Characterization: A Laboratory Manual / S.R. Sandler, W. Karo. // Academic Press. - 1998. - 212 p.
219. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии /К. Райхардт. - М.: Мир. - 1991. - 763 с.
220. Фиалков, Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков. - Л.: Химия. - 1990. - 283 с.
221. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. 3 изд., перераб. и доп.- Л.: Химия. - 1991. - 432с.
222. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс –М.: Химия, 1991. – 447 с.
223. Потехина, А.А. Свойства органических соединений: Справочник / А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
224. Perrin, D.D. Purification of Laboratory Chemicals / D.D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin. – 4th ed. Butterworth-Heinemann. - 2000. – 480 p.
225. Кузнецова, О. Н. Общая химическая технология полимеров: Учебное пособие / О.Н. Кузнецова, С.Ю. Софьина. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2010. – 137 с. – ISBN 978-5-7882-0939-5.
226. ГОСТ 4650-80 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения).
227. ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред»
228. ГОСТ 24621-91 «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюметра».
229. ГОСТ 19109-84 «Метод определения ударной вязкости по Изоду».
230. ГОСТ 11262-80 «Метод испытания на растяжение».

231. ГОСТ 12423-2013 «Условия кондиционирования и испытания образцов (проб)».
232. ГОСТ 9550-81 «Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе».
233. ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса».
234. Мусаев, Ю.И. Закономерности высокотемпературной поликонденсации при синтезе полисульфонов в среде апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева. - Деп. ВИНТИ № 1065-B96 от 15.06.98.
235. Хараев, А.М. Ароматические полиэфиры в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов: Специальность 05.17.06 «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Хараев Арсен Мухамедович. – М., 1993. – 317 с.
236. Чайка, А.А. Ароматические блок-сополисульфонарилаты в качестве огнестойких и термостойких конструкционных и пленочных материалов: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Чайка Анна Александровна. – Нальчик, 2006. – 142 с.
237. Хараева, Р.А. Ароматические олигоэфиры и блок-сополимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-хлорфенил)этилена : специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Хараева Рузана Алексеевна. – Нальчик, 2009. – 157 с.
238. 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.
239. Курданова, Ж. И. Синтез и свойства полифениленсульфона и его сополимеров для применения в аддитивных технологиях: специальность

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Курданова Жанна Иналовна. – Нальчик, 2017. – 126 с.

240. Ялхороева, М.А. Синтез и свойства полиариленсульфидсульфонов / М.А. Ялхороева, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // XII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 18–22 сентября 2023 года. – Иваново: АО Ивановский издательский дом, 2023. – С. 166-167.