

Синтез и применение полифениленсульфидов: проблемы и пути решения

Synthesis and application of polyphenylene sulphides: problems and solutions

*E.M. СУХАРЕВА¹, А.М. ПИЧУГИН¹, А.П. КОНОВАЛОВ¹, К.Р. ПОПОВ¹, Н.А. КОРНЕЕВ¹,
И.В. ТЕРТИШНИКОВ², Е.Н. САВЕЛЬЕВ¹, Е.А. АЛЫКОВА¹, М.А. ВАНИЕВ¹*
*E.M. SUHAREVA¹, A.M. PICHUGIN¹, A.P. KONOVALOV¹, K.R. POPOV¹, N.A. KORNEEV¹,
I.V. TERTISHNIKOV², E. N. SAVELIEV¹, E. A. ALYKOVA¹, M. A. VANIEV¹*

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ВолгГТУ), Россия, Волгоград

² Волгоградский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ВФ ИК СО РАН), Россия, Волгоград

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Volgograd State Technical University», Russia, Volgograd

² Volgograd branch of the Federal State Budgetary Institution of Science «Federal Research Center «G.K. Borekov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences», Russia, Volgograd

esuhareva@vst.u.ru

В настоящем обзоре представлена актуальная информация, касающаяся развития синтеза и применения полифениленсульфидов (ПФС). Рассмотрено влияние на молекулярно-массовые характеристики ПФС условий протекания синтеза, таких как остаточное содержание воды в реакционной массе, природа растворителя, время синтеза и температура. В последние 10–15 лет активно развивается направление прямой функционализации ароматических соединений атомами серы в присутствии окислителей и под действием УФ-излучения. Установлено, что таким образом удастся получить линейные полифениленсульфиды с молекулярной массой до 10000 в более мягких условиях. В обзоре также рассмотрены области применения ПФС в различных отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, авиакосмическая техника, электротехника; в аддитивных технологиях, в сфере производства мембран для разделения газов и нефтеводяных эмульсий. Отдельное актуальное направление – использование полифениленсульфида в качестве подложек фотокатализаторов в реакциях окисления органических соединений.

Ключевые слова: полифениленсульфид, серосодержащие полимеры, аддитивные технологии, 3D-печать, мембраны

This review presents current information regarding the advancement of synthesis and application of polyphenylene sulfides (PPS). The molecular weight characteristics of PPS are significantly influenced by synthesis conditions such as residual water content in the reaction mixture, the nature of the solvent, synthesis time, and temperature. In the past 10–15 years, there has been significant development in the direct functionalization of aromatic compounds with sulfur atoms in the presence of oxidizers and under UV irradiation. This method has been shown to produce linear polyphenylene sulfides with molecular weights up to 10000 under milder conditions. The review also covers applications of PPS in various industries such as automotive, aerospace, electrical, additive manufacturing, gas separation membranes and oil-in-water emulsions. An emerging application is the use of polyphenylene sulfide as substrates for photocatalysts in the oxidation reactions of organic compounds.

Keywords: polyphenylene sulfide, sulfur-containing polymers, additive technologies, 3D printing, membranes

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-21-29

Введение

Бурное развитие таких областей, как микроэлектроника, биотехнологии, нанотехнологии, аддитивные технологии, авиастроение и автомобилестроение требует получения полимеров с лучшими эксплуатационными характеристиками. Особое внимание, благодаря своим высоким физико-химическим характеристикам – устойчивости к воздействию высоких температур, химической, гидростатической, радиационной устойчивости, высоким механическим свойствам – привлекли серосодержащие полимеры, такие как полифениленсульфид (ПФС), полифениленсульфон (ПСФ), полифениленсульфидсульфон (ПФСС) и различные их модификации.

Крупнейшими мировыми производителями полифениленсульфида являются Toray Industries (Япония), DIC Corporation (Япония), Solvay S.A. (Бельгия), Kureha Corporation (Япония), Forton Industries LLC (Гонконг, КНР).

По данным агентств, специализирующихся на маркетинговых исследованиях, наблюдается значительный рост рынка полифениленсульфида. Компанией Exactitude consultancy [1] опубликованы данные исследований рынка, согласно которым объем рынка с 1,42 млрд долларов США в 2020 году вырастет до 3,05 млрд долларов США к 2029 году при темпе роста 8,85%. По данным Straits

research [2] объем мирового рынка полифениленсульфида оценивался в 1,53 млрд долларов США в 2021 году, и ожидается, что к 2030 году он достигнет 3,2 млрд долларов США при среднегодовом темпе роста 8,85%. Компания IMARC Group [3] делает прогноз, что с 1,8 млрд долларов США за 2023 год объем рынка вырастет до 2,7 миллиарда долларов США к 2032 году, демонстрируя темпы роста в 4,45%. По представленным Global Information [4] данным мировой рынок полифениленсульфидов достиг 2,6 млрд долларов США к 2022 году и, как ожидается, достигнет 5,3 млрд долларов США к 2030 году, увеличившись в среднем на 9,6%.

На рис. 1 показана динамика публикации по базе данных Semantic Scholar, на которой прослеживается рост интереса к данной тематике.

В связи с высокой потребностью рынка в обозначенных выше областях изучению свойств и методов синтеза ПФС и его сополимеров посвящен ряд обзоров [5–11]. Однако в них не в полной мере освещен вопрос влияния условий проведения процесса на физико-химические свойства (молекулярная масса (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР)) и не детализируется протекание побочных процессов в процессе синтеза. Данные характеристики являются необходимыми при дальнейшем прог-

нозировании технологических свойств полимера, так как основной задачей является получение продукта, востребованного в различных сферах применения.

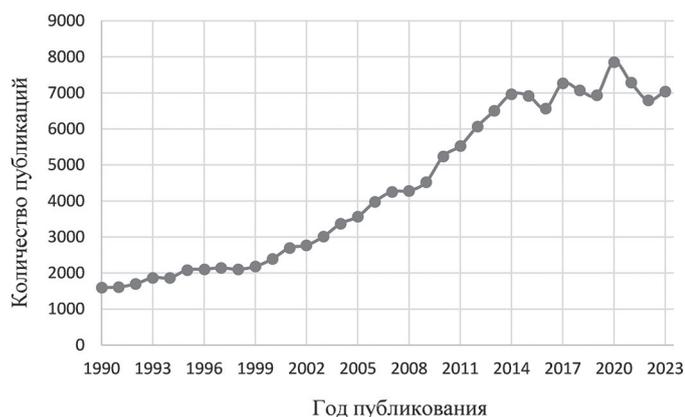


Рис. 1. Динамика публикации с 1990 по 2023 гг.

Сегодня на мировом рынке представлено несколько видов полифениленсульфидов. Так, фирма Solvay, исходя из свойств и структуры полимера, выделяет следующие виды: линейный, разветвленный и сшитый.

Линейный полифениленсульфид представляет собой материал с невысокими значениями молекулярной массы и механических свойств. Температура стеклования полимера составляет приблизительно 85°C, а температура плавления — около 285°C. Линейный полифениленсульфид в основном используется для изготовления покрытий [12]. Разветвленный полифениленсульфид обладает повышенной прочностью и ударной вязкостью, что делает его востребованным для изготовления волокон и смесей для литья под давлением. Сшитый полифениленсульфид обладает высокой термической стабильностью и устойчивостью к агрессивным химическим средам. Широко применяется в покрытиях и составах для литья под давлением [13, 14].

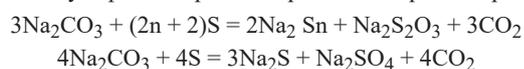
Рекомендованный диапазон средней молекулярной массы полифениленсульфида от 15000 и выше. Когда средняя молекулярная масса составляет менее 10000, снижается способность к формованию, а такие характеристики, как механическая прочность и химическая стойкость формованного изделия, ухудшаются. Оптимальные значения степени полидисперсности ПФС составляют 2,0–2,5. В случае, если степень дисперсии превышает 2,5, увеличивается содержание низкомолекулярного компонента, что приводит к снижению механических характеристик при переработке полимера, увеличению количества газообразования при нагревании и растворяющегося компонента при контакте с растворителем. Вязкость расплава ПФС не ограничена, но обычно в качестве предпочтительного диапазона можно привести диапазон от 5 до 10000 Па·с (300°C, скорость сдвига 1000 с⁻¹) [15].

Цель настоящего обзора — актуализировать состояние исследований о взаимосвязи условий синтеза ПФС с его технологическими характеристиками с учетом задач обеспечения технологической независимости и новой стратегии научно-технологического развития РФ в соответствующей области полимерного материаловедения.

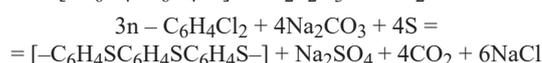
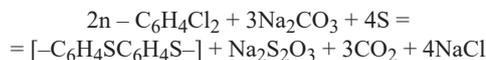
Синтез серосодержащих ароматических соединений

В 1947 году А.Д. Macallum опубликовал статью [16] с описанием способа получения полифениленсульфида путем высокотемпературной поликонденсации дигалогенбензолов в смеси с элементарной серой и карбонатами щелочных металлов, протекающей при температуре 275–360°C.

В работе автор рассматривает первую стадию процесса: реакцию образования сульфида натрия из карбоната натрия и серы:



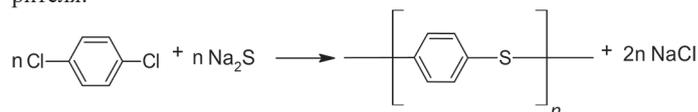
При дальнейшем нагревании избытка данной смеси с *n*-дихлорбензолом при 300–340°C было обнаружено, что в качестве побочных продуктов образуются растворимые соединения, такие как сульфат и тиосульфат, что связано с протеканием следующих реакций в процессе образования ПФС:



Согласно [17], полифениленсульфиды, полученные по данной технологии, содержат более одного атома серы в элементарном звене $[-\text{ArS}_m-]_n$, где $m = 1,15-1,25$. Синтезированные таким образом ПФС представляют собой порошки с окраской от светлой до кремовой. Полученные фениленсульфидные смолы в порошкообразном состоянии обладают высокой термической и химической стойкостью. Молекулярная масса полимеров варьируется от 9000 до 17000. Однако из-за высокого экзотермического эффекта реакция в большинстве случаев протекала неконтролируемо, что не давало возможности получать стабильный продукт с высоким выходом. В связи с этим данный процесс не был реализован в промышленных масштабах.

В 1954 году фирма Dow Chemical выкупила патенты у А.Д. Macallum и начала собственные исследования в данной области [18]. Ими был описан механизм [19], согласно которому реакция начинается с образования полисульфида через серию реакций окисления–восстановления типа нуклеофильного замещения между карбонатом щелочного металла и серой. Инициация полимеризации происходит за счет радикальной атаки серы на ароматическое кольцо с образованием полисульфидной боковой цепи. Рост цепи полимера протекает за счет последовательного нуклеофильного замещения сульфидными анионами галогенарилсульфидов.

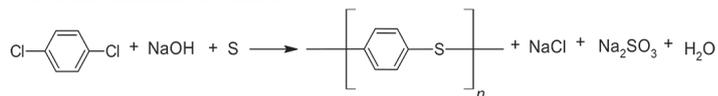
Работы Эдмондса и Хилла [20, 21] в рамках исследований фирмы Phillips Petroleum позволили наладить производственный процесс получения ПФС. Процесс, разработанный этой фирмой, основан на проведении реакции поликонденсации сульфида натрия с *n*-дихлорбензолом (*n*-ДХБ) в среде апротонного диполярного растворителя:



В качестве апротонных диполярных растворителей, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, могут быть использованы *N*-метилпирролидон-2 (*N*-МП), диметилформамид, диметилацетамид, гексаметилфосфортриамид, *N*-метилкапролактам, *N*-метил-имидазол и другие.

Поликонденсацию проводят в атмосфере инертного газа при ступенчатом подъеме температуры проведения синтеза от 230–260°C. Время проведения синтеза варьировалось от 17 до 91 часов. Выход полифениленсульфида составил от 60 до 84%. Температура плавления, полученного полифениленсульфида составляла 275–291°C. Необходимо отметить, что наибольший выход продукта удается получить при массовом соотношении сульфид натрия : *N*-метилпирролидон-2, равном 1:12.

Наилучшие результаты достигнуты при использовании гексаметилфосфортриамида. Так, в работах [22, 23], описывают получение ПФС реакцией *n*-дихлорбензола с серой и щелочью в данном растворителе. Взаимодействием *n*-дихлорбензола, элементарной серы и гидроксида натрия в мольном соотношении 1:1,5–2,2:3–4,4 соответственно по схеме:

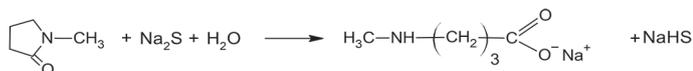


При температуре 200°C в течение 1–3 часов удается получить полифениленсульфид с выходом 91–99%. Синтезированные по данному способу полимеры представляют собой порошки белого цвета с молекулярной массой в пределах 12000–17000 с температурой плавления 290–305°C, устойчивые при нагревании на воздухе до 500°C.

Высокий выход продукта в среде гексаметилфосфортриамида объясняется тем, что среди перечисленных растворителей он обладает наибольшими электронодонорными свойствами ($\text{DN} = 38,8$) и значительным дипольным моментом (3,96 Д) [24]. Вместе с тем, главный недостаток этого растворителя состоит в его высокой токсичности. По этой причине наибольшее распространение полу-

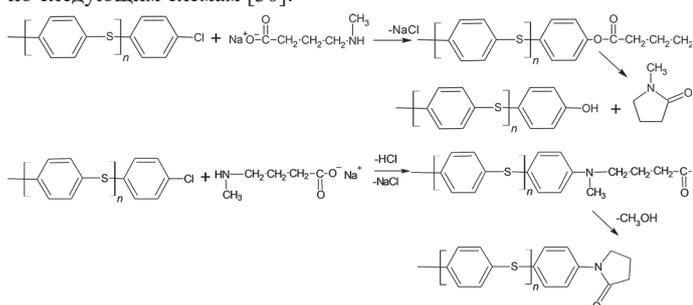
чила методика синтеза с использованием *N*-метилпирролидона-2 [25]. Кроме того, по сравнению с остальными растворителями, последний обладает наибольшей химической стабильностью.

Главным недостатком данного процесса получения ПФС является возможность протекания побочных реакций, связанных с невысокой химической устойчивостью растворителя [26]. При нагревании на воздухе *N*-МП окисляется до *N*-метилсукцинимид. В присутствии воды в реакционной массе *N*-метилпирролидон-2 способен гидролизываться с образованием *N*-метил-4-аминобутаноата натрия [27–29]:

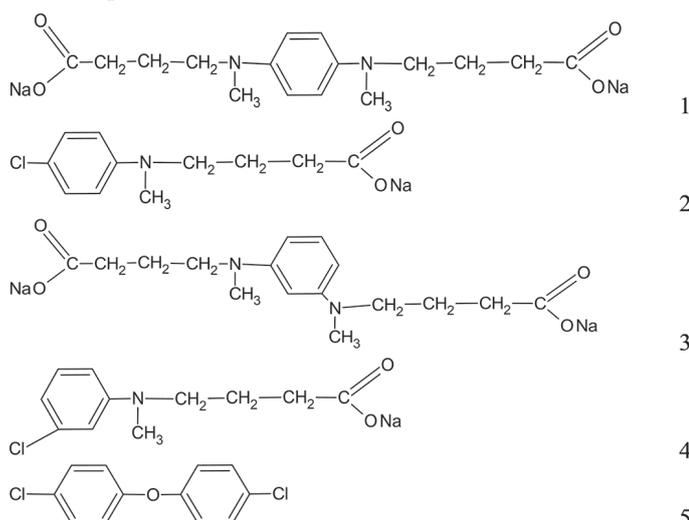


В дальнейшем данная реакция может протекать с образованием сероводорода, что приводит к потере растворителя и реагента, и, как следствие, к нарушению стехиометрии.

N-метил-4-аминобутаноат натрия вступает в реакцию с *n*-ДХБ, олигомерными промежуточными продуктами и самим полимером по следующим схемам [30]:



В дальнейшем Hong Yin, Yao Shen с сотрудниками было проведено исследование состава низкомолекулярных продуктов, получающиеся при синтезе полифениленсульфида, методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии [31]. Также было исследовано влияние соотношения дихлорбензола, *N*-метил-4-аминобутаноата натрия и воды на состав получаемых продуктов. Было установлено, что в качестве основных побочных продуктов образуются: 4,4'-[бензол-1,4-диилбис(метилимино)]дибутановая кислота (1), 4-[(4-хлорфенил)(метил)амино]бутановая кислота (2), 3,4-[бензол-1,4-диилбис(метилимино)]дибутановая кислота (3), 4-[(3-хлорфенил)(метил)амино]бутановая кислота (4) и 1,1'-оксибис(4-хлорбензол) (5).



Продукты 1 и 2 образуются в результате протекания реакции нуклеофильного замещения атома хлора аминогруппой *N*-метил-4-аминобутаноата натрия. Образование соединений 3 и 4 объясняется промежуточным образованием ариленовых структур с отщеплением хлористого водорода с последующим присоединением *N*-метил-4-аминобутаноата натрия. Наличие в качестве побочного продукта соединения 5 объясняется гидролизом 1,4-дихлорбензола с промежуточным образованием *n*-хлорфенолята натрия, который в дальнейшем взаимодействует с исходным *n*-дихлорбензолом.

Выявлены закономерности влияния воды на свойства получаемого продукта путем исследования зависимости вязкости расплава / показателя текучести расплава от соотношения вода / *N*-МП [32]. Было показано, что чем меньше соотношение вода / *N*-метилпирролидон, тем выше вязкость расплава (рис. 2).

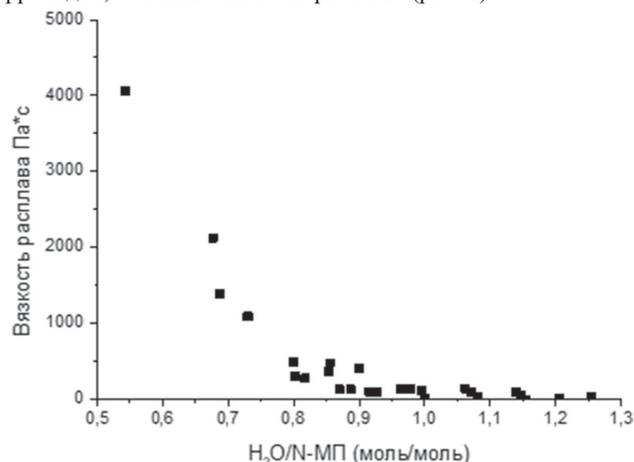


Рис. 2. Зависимость вязкости расплава от соотношения вода / *N*-метилпирролидон [32].

Как показано в работах [31, 33], остаточное содержание воды в реакционной массе, которое не приводит к увеличению доли протекания побочных процессов, составляет 0,5–1,25 моль на 1 моль сульфида натрия. Превышение этого соотношения приводит как к снижению степени превращения *n*-ДХБ, так и к увеличению доли побочных продуктов.

Методом геляпроникающей хроматографии было исследовано влияние мольного соотношения реагентов (сульфида натрия и *n*-ДХБ), температуры и времени синтеза на молекулярную массу и полидисперсность (PD) получаемого полифениленсульфида (таблица 1) [34]. Условия синтеза: время форполиконденсации и время дополиконденсации равно двум часам, температура форполиконденсации – 180°C, температура дополиконденсации – 260°C.

В результате было установлено, что для получения высокомолекулярных полимеров с низким значением полидисперсности оптимальное соотношение составляет 3–6% мольного избытка Na_2S от количества *n*-ДХБ.

Таблица 1. Молекулярная масса и степень полидисперсности в зависимости от мольного соотношения *n*-ДХБ/ Na_2S [34].

$n(\text{н-ДХБ})/n(\text{Na}_2\text{S})$	$M_n [10^4 \text{ г/моль}]$	$M_w [10^4 \text{ г/моль}]$	PD
1,03 / 1	1,19	1,96	1,65
1 / 1	0,76	1,55	2,04
1 / 1,03	1,01	2,20	2,17
1 / 1,06	1,49	2,54	1,70
1 / 1,09	1,01	2,07	2,04

Таблица 2. Молекулярная масса и степень полидисперсности в зависимости от температурного режима [34].

Температура форполиконденсации, °C	Температура дополиконденсации, °C	$M_n \cdot 10^{-4}$, г/моль	$M_w \cdot 10^{-4}$, г/моль	PD
180	260	1,24	2,11	1,69
200	260	1,13	1,83	1,62
220	260	1,19	1,96	1,65
220	240	0,77	1,59	2,07
220	260	1,20	1,96	1,65
220	280	1,09	1,85	1,69

Было показано влияние температуры синтеза на молекулярно-массовые характеристики получаемого полифениленсульфида (таблица 2). Условия синтеза: Время форполиконденсации и время дополиконденсации равно 2 час., *n*-ДХБ – 2,5 моль, *N*-МП составляло 2,5 л, мольное соотношение *n*-ДХБ к Na_2S – 1,03:1

Молекулярная масса снижается с повышением температуры форполиконденсации. Высокая температура способствует активному расходованию реагентов и образованию полимера с низким ММР и высокой степенью полидисперсности [34].

Авторами [35] проводились исследования контроля качества получаемого продукта по остаточному содержанию хлора с помощью элементного анализа, в результате которых показано, что уменьшение остаточного хлора приводит к увеличению молекулярной массы полимера (таблица 3).

Таблица 3. Молекулярная масса по результатам анализа концевых групп [35].

Степень конверсии	Содержание хлора в ПФС, % (масс.)	Mn, г/моль
0,2398	3,99	919
0,4774	3,88	966
0,7056	1,91	2029
0,7911	2,14	1900
0,8373	1,76	2333
0,8867	1,47	2920
0,9673	1,26	4173

Следовательно, как было показано сотрудниками фирмы Ticona LLC, уменьшение содержания остаточного хлора в полимере приводит к увеличению технологических характеристик, например, вязкости расплава (таблица 4).

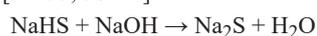
Таблица 4. Зависимость вязкости расплава от содержания остаточного хлора в ПФС [36].

Пример	Вязкость расплава, Па·с	Содержание хлора в ПФС, % (масс.)
1	4	0,26
2	10	0,41
3	39	0,23
4	22	0,37
5	<3	0,24
6*	–	–
7**	8	0,40
8**	16	0,48

* полимер не был выделен из-за плохого результата кристаллизации
** полимер кристаллизовался после нейтрализации уксусной кислотой

ПФС можно получать, используя готовый сульфид натрия, который в промышленности выпускается в виде кристаллогидрата с содержанием воды 3–9 моль [33, 37]. Проведение реакции по данному методу включает в себя предварительную стадию обезвоживания кристаллогидрата сульфида натрия.

Для снижения себестоимости был разработан способ подготовки сульфидирующего агента реакцией гидросульфида натрия с гидроксидом натрия [31–33, 38–41]:



Авторами цитируемых работ [33–35, 37] предложен способ дегидратации кристаллогидрата сульфида натрия путем предварительной отгонки воды в смеси с N-метилпирролидоном с последующим добавлением *n*-дихлорбензола. Полученный полифениленсульфид выделяют подкислением реакционной массы соляной или уксусной кислотой и промывкой полимера ацетоном. Также разработан усовершенствованный способ с предварительной промывкой полимера N-МП с последующим подкислением и дополнительной отмывкой ацетоном или этанолом [41, 42].

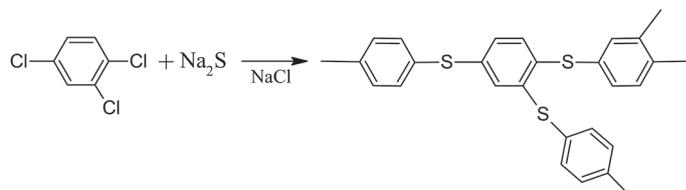
Проведены исследования по предварительному удалению воды при помощи азеотропобразователей, в качестве которых предложено использовать алкилбензолы, например, толуол [43], жирные кислоты C5–C6, например, гексановую, пентановую, изовалериановую и др. [44, 45]. Данная методика предназначена для повышения степени регенерации растворителя. Молекулярная масса полифениленсульфида, определенная методом гелепроникающей хроматографии, составляет 46000–47000.

Характеризуя полифениленсульфид, следует отметить его сравнительно высокую хрупкость и низкие значения относительного удлинения, что связано с жесткоцепным строением полимера. Максимальная кристалличность может достигать 70%. Вследствие этого могут возникать определенные ограничения при практическом применении ПФС.

В процессе плавления полифениленсульфид подвержен термическому окислению и реакции сшивания в кислородсодержащей

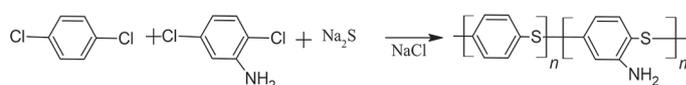
атмосфере, что приводит к снижению его текучести [45, 46]. С целью повышения эксплуатационных характеристик полифениленсульфида проводят различные вариации модификаций полимера.

Для повышения молекулярно-массовых характеристик полифениленсульфида на стадии синтеза в реакционную массу вводят разветвляющие или сшивающие агенты, которые представляют собой полигалогенированные органические соединения, например:



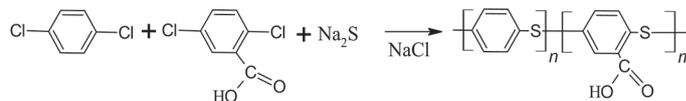
Данная модификация позволяет получать полимеры с вязкостью расплава от 20 до 110 Па·с (310°C, 1216 сек⁻¹) [47] или от 84000 до 1020000 Па·с (330°C, 2 сек⁻¹) [48]. Разветвленные ПФС могут перерабатываться в различные виды формованных изделий, пленок, листов, волокон и т.д. с помощью обычных процессов переработки расплава, таких как литье под давлением, экструзия, формование.

Модифицированные сополимеры с различным соотношением аминогрупп синтезируют реакцией нуклеофильного замещения *n*-ДХБ с 2,5-дихлоранилином и сульфидом натрия в N-МП при высоком давлении и температуре 220°C в присутствии катализатора [49].



Соотношение *n:m* может варьироваться в пределах от 99,5:0,5 до 98,5:1,5.

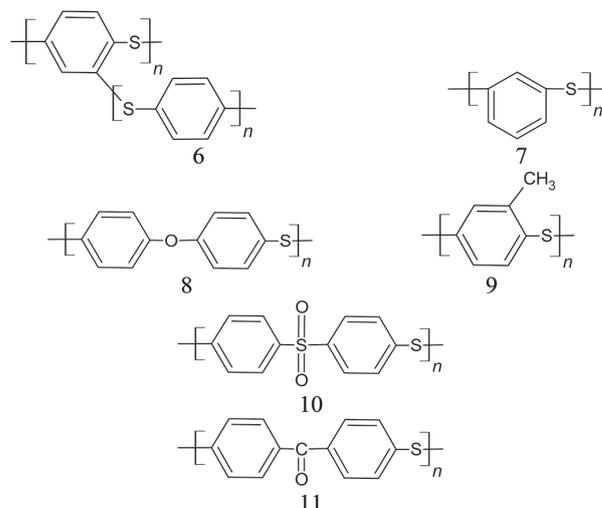
Аналогично получают сополимеры с различным содержанием карбоксильных групп, в качестве сомономера используют 2,5-дихлорбензойную кислоту [50]:



Соотношение *n:m* может варьироваться в пределах от 99:1 до 90:10.

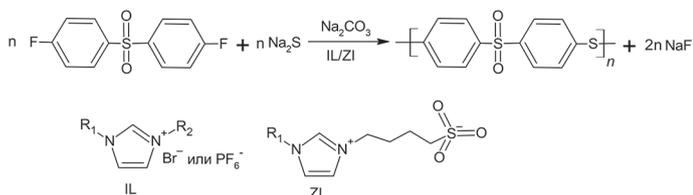
Введение в полифениленсульфид функциональных групп позволяет повысить его совместимость с наполнителями при изготовлении композиционных материалов.

Изучены модификации полифениленсульфидов путем добавления в цепь полимера фрагментов 6–11, содержание которых варьируется до 30 мол.% [51–55]:



Введение данных фрагментов позволяет повысить растворимость полифениленсульфидов и их совместимость с другими полимерами при изготовлении мембран и тонких подложек.

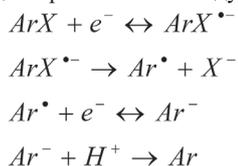
Из данного перечня продуктов наибольшее распространение получили полифениленсульфидсульфонаты (ПФСС) (10). Так, в 2017 году был представлен новый подход к получению данных полимеров в ионных жидкостях (ИЛ) при атмосферном давлении [56]:



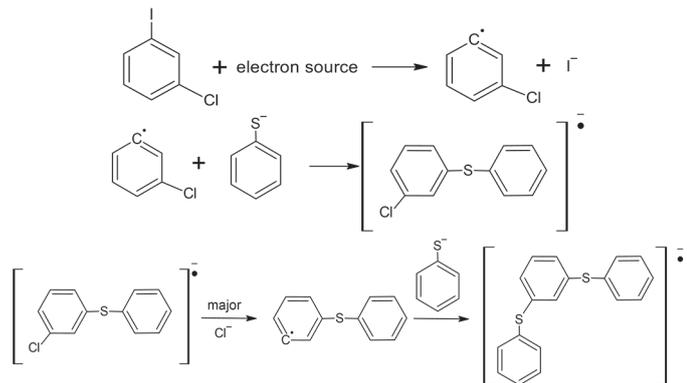
Такой метод синтеза также чувствителен к присутствию воды, поэтому для ее удаления используется толуол в качестве азеотропообразователя. Когда в качестве растворителя использовался N-МП для удаления толуола продувкой азотом требовалось 5–8 минут. При использовании IL в качестве растворителя время удаления толуола сократилось до 1–2 минут. Возможная причина в том, что N-МП обладает взаимной растворимостью с толуолом, в отличие от IL. Присутствие ионной жидкости типа ZI может значительно улучшить растворимость основной неорганической соли Na₂S, что позволяет получить ПФСС с высокой молекулярной массой (25000) и хорошим выходом (более 99%).

Фотохимическая функционализация галогенароматических соединений

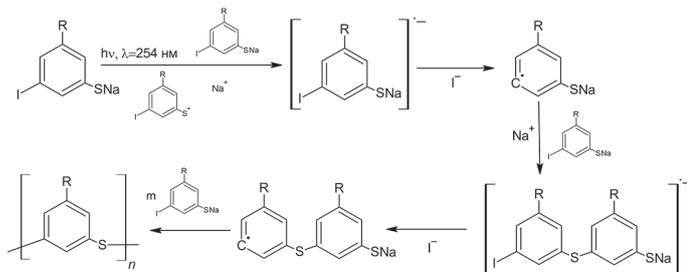
Изучение механизмов реакции нуклеофильного замещения с использованием свободных радикалов (S_{RN}1) открыло возможность для получения полифениленсульфида в более мягких условиях [57–59]. Данные реакции протекают по следующему механизму:



Первые исследования проводились для получения дифенилсульфидов [59]:

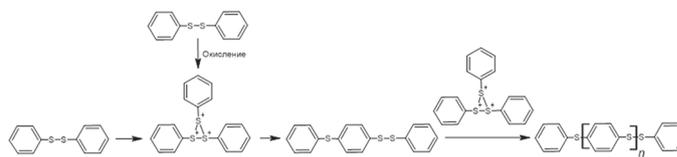


Полученные результаты позволили предположить, что интенсифицировать промышленный процесс можно ультрафиолетовым излучением. Были проведены исследования [60] по получению различных производных полифениленсульфидов с использованием УФ в ряде растворителей: диметилсульфоксид, ацетонитрил, метилхлорид. Однако молекулярная масса полифениленсульфида, полученного данным методом, не превышает 4000 г/моль.



Окислительная поликонденсация диарилдисульфидов

В работах [61–65] исследовано получение полифениленсульфида из дифенилдисульфида. Изучены методы разрыва дисульфидных мостиков с применением катализаторов: кислоты Льюиса [61], оксованадиевые комплексы [62–64], палладиевые комплексы [62, 65–67], персульфаты [61], хиноны [61] по общей схеме, представленной ниже:



По сравнению с методом получения ПФС поликонденсацией сульфида натрия с *n*-ДХБ, способ окислительной полимеризации имеет ряд преимуществ. В частности, может быть достигнут более высокий выход, высокая чистота продукта, а также получение ПФС линейной структуры, без разветвления или сшивания. Отметим, что в большинстве способов получения ПФС окислительной полимеризацией на стадии реакции фенилбис(фенилтио)иона сульфония (PhS(PhSSPh)⁺) с фенильным кольцом олигомера образуется две структуры ПФС, в одной из которых присутствует дисульфидная связь. Это приводит к тому, что молекулярная масса ПФС, полученного этим способом, намного ниже, чем у продукта, полученного по методу Филлиппа [20], и не превышает 10000. Как следствие, некоторые характеристики полимера ухудшаются и снижается температура плавления [61].

Авторы работы [68] изучали особенности синтеза высококристаллических полифениленсульфидов, в котором полимеризация дифенилдисульфидных фрагментов проводилась в присутствии олигомеров полифениленсульфида. Более высокая кристалличность ПФС объясняется повышенной реакционной способностью концевой тиофенильной группы по сравнению с дисульфидной по отношению к иону сульфония, образуемому при окислении дисульфида.

Основные направления применения полифениленсульфидов

Основной недостаток полифениленсульфида – высокий показатель текучести расплава (низкая вязкость), что затрудняет его переработку и вызывает необходимость разработки наполненных композиционных материалов.

Повышение ударопрочности и эластичности достигается за счет введения в полимер функционализированных полиолефинов [69, 70] (полиэтилен, содержащий реакционноспособные группы). Такая модификация полифениленсульфида приводит к уменьшению показателя текучести расплава полимера практически пропорционально количеству вводимого модификатора. Однако было показано [71], что увеличение концентрации функционализированных полиолефинов выше 25 масс.% нецелесообразно из-за ухудшения совместимости, что сказывается на стадии экструзии, приводя к расслоению и пульсации расплава.

Для повышения прочностных характеристик композиции на основе ПФС, модифицированного функционализированным полиэтиленом, армируются стекловолокном. Такие композиции проигрывают в термостойкости: температура начала потери массы составляет 420°C. Это объясняется наличием реакционноспособных непредельных и эпоксидных групп в составе сополимера [71]. Несмотря на это, стеклонанополненные полифениленсульфиды соответствуют ТУ и пригодны для применения в специальных видах техники. Длительная изотермическая выдержка образцов стеклонанополненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при 150°C в течение 2000 часов на воздухе не изменяет физико-механические и электрофизические характеристики. Старение при температуре 260°C приводит к изменению уровня характеристик материала, не превышающему 50%, так прочность при разрыве уменьшается с 194 до 138 МПа, а ударная вязкость по Шарпи с 54 до 27 кДж/м² при выдержке в течение 720 часов [72].

В обзоре [9] представлено описание композиционных материалов на основе полифениленсульфида, указаны широко используемые наполнители: углеродное и стекловолокно. Отмечено, что наполнение полифениленсульфида значительно улучшает прочностные характеристики.

Наполненные филаменты на основе полифениленсульфидов в последнее время все шире используются в аддитивной технологии 3D-печати благодаря сочетанию высоких технологических и эксплуатационных свойств [73]. Обширные исследования показывают, что использование полифениленсульфида в смеси с различными полимерами [74, 75]: стиролбутадиен (SBS), сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (ABS), сополимер этилена

с винилацетатом (EVA) – приводит к достаточно хорошим результатам. Имеются сведения о материале, включающем 15% армированного углеволокном полифениленсульфида и содержащем дополнительно 2,5–20 масс.% полиэфиримида-силоксана [76].

Обычно филаменты из полифениленсульфида, армированного углеволокном, получают смешением ПФС с волокном, антиоксидантом и другими ингредиентами. Далее смесь нагревают до образования расплавленного материала и экструдуют с последующей подачей на роликовый пресс и матрицу для волочения нити [77].

Основным фактором, негативно влияющим на механические свойства композитов для 3D-печати методом FDM, является плохая межслоевая адгезия между волокном и матрицей из-за неполярности и химической инертности углеродного волокна. Чтобы компенсировать данные ограничения и повысить межслоевую адгезию волокна к матрице и термомеханическое уплотнение, авторы [78] используют метод горячего прессования. В тестах динамического механического анализа метод послойной укладки приводит к повышению модуля упругости гибридных ламинатов углеволокно / ПФС. Отмечается, что модуль упругости растет при использовании метода послойной укладки для композита. На повышение этого показателя также влияет и увеличение времени воздействия давления, в том числе за счет лучшего сцепления между слоями.

Исследования влияния параметров 3D-печати на свойства изделий из ПФС показали, что на механические свойства образцов влияют масса экструдированной нити из расплава и рисунок печати во внутреннем слое [79].

Температура печати существенно влияет на текучесть и процесс затвердевания филаментной нити. Это, в свою очередь, влияет на межслойную адгезию и качество поверхности изделия на этапе охлаждения. При повышении температуры печати имеет место увеличение модуля Юнга и предела прочности при растяжении. Эти результаты иллюстрируют тенденцию изменения свойств при растяжении в зависимости от степени кристалличности [80].

Выбор оптимальных параметров печати осуществляется на основе статистического метода "response surface" (RSM) [81]. Для улучшения характеристик, а именно модуля Юнга, прочности при растяжении и степени кристалличности, необходимо проводить подбор основных параметров печати: температуры сопла, скорости печати и толщины слоя. В этой же работе установлено, что наибольшее влияние оказывает толщина слоя. Согласно статистическим расчетам, оптимальные уровни факторов были достигнуты при температуре сопла 338°C, скорости печати 30 мм/с и толщине слоя 0,17 мм.

В работах [82–84] исследуется влияние углеродных нанотрубок (УНТ) на свойства филамента из ПФС. По сравнению с гомополимером, композитный материал УНТ/ПФС обладает значительно большей механической прочностью [82] и отличными показателями теплопроводности [83]. По сравнению с печатью из ненаполненного ПФС прочность при растяжении и на изгиб при наполнении нанотрубками увеличивается на 26% и 29%, соответственно [84]. Применение УНТ способствовало повышению эффективности теплопередачи и кристалличности ПФС в процессе 3D-печати, а также трибологических характеристик.

В 2020 году было обнаружено [85, 86], что несимметричная структура и различие в электроотрицательности между атомами в полифениленсульфиде способствуют накоплению микроскопической поляризации. Генерируемые собственные поляризационные электрические поля регулируют распределение заряда в темноте и способствуют фотоиндуцированному разделению зарядов при световом облучении, что чрезвычайно полезно для фотокаталитической активности. Таким образом, было выявлено, что полифениленсульфид обладает фотокаталитическими свойствами. Так, было показано, что при применении ПФС в реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида он проявляет высокую фотокаталитическую активность, и конечный продукт может быть получен с выходом 96%.

Полифениленсульфид широко применим для изготовления мембран, используемых в самых разных областях. Например, созданы мембраны на основе наноразмерного диоксида титана (TiO₂) и полифениленсульфида [87], которые могут применяться

для утилизации органических загрязнителей. Мембрана ПФС стабильна при температурах до 240°C и в контакте с сильно кислыми и щелочными средами. Благодаря этому мембраны являются перспективными материалами для использования в качестве подложек фотокатализаторов.

Основной метод получения мембран заключается в том, что полимер растворяют при нагревании в растворителе с высокой температурой кипения. Затем раствор охлаждают, в процессе образуется две фазы – полимер и разбавитель. Впоследствии разбавитель удаляется подходящим экстрагентом с образованием микропористой мембраны [88].

Проведены исследования [89] мембран из полифениленсульфида, полученных методом термоиндуцированного фазового разделения (TIPS). В качестве разбавителя была выбрана смесь дифенилкетона и дифенилсульфона, а дибутилсебакат использовался в качестве вспомогательного разбавителя. Как правило, при использовании только одного разбавителя не удается эффективно регулировать структуру мембраны ПФС в процессе нанесения. Для повышения эксплуатационных характеристик мембран в раствор для заливки необходимо добавить небольшое количество вспомогательного разбавителя, чтобы снизить совместимость полимера со смешанными разбавителями. Ключевым фактором, определяющим исходный состав процесса разделения фаз, а также структуру мембраны, является концентрация полимера, так как повышенная вязкость систем ПФС / дибутилсебакат / дифенилкетон снижает степень разделения фаз. В качестве перспективного материала мембрана на основе ПФС может применяться для очистки воды, особенно от органических растворителей, высокотемпературных жидкостей, отходов, содержащих сильные кислоты и щелочи.

Полифениленсульфид является эффективной добавкой к полисульфону (ПСФ) при изготовлении мембран для очистки газов [90]. Катионполисульфоновые мембраны были получены с использованием полисульфона и растворителя N-МП. ПФС в качестве наполнителя добавляется в количестве 1, 5 и 10 масс.%. Мембраны ПСФ/ПФС были изготовлены с использованием технологии инверсии фазы, индуцированной растворителем [91, 92]. Процедура включает приготовление раствора полимера и последующее погружение его в ванну с термодинамически невыгодным растворителем. В результате обмена растворителями мембрана разделяется на два слоя: плотный верхний и проницаемый нижний.

Использование мембран с большим содержанием ПФС при разделении метана не приводит к значительному увеличению селективности разделения по сравнению с CO₂ и H₂. Присутствие сульфидной функциональной группы может повышать проницаемость газообразного CO₂ посредством кислотно-щелочных взаимодействий. Введение 5 масс.% ПФС приводит к заметному увеличению проницаемости CO₂ (на 376%), в то время как 10 масс.% ПФС повышает проницаемость H₂ на 191%.

Коррозионная стойкость, сбалансированные механические показатели и определенные каталитические свойства обуславливают применение полифениленсульфида для разделения водонефтяных эмульсий. Показано, что огромную роль в их разделении играют волокнистые мембраны [93, 94]. Поэтому было предложено [95] комбинировать полифениленсульфид с цеолитоподобным имидозолатным каркасом ZIF-8 с целью увеличения гидрофильных свойств. Чтобы реализовать хороший рост наночастиц ZIF-8 на мембранах из волокон ПФС, предварительно проводится нитрование полимера [96]. Данный подход позволяет достичь 95% селективности разделения масла и воды после 14 циклов.

ПФС является диэлектриком неоднородной структуры. При действии электрического поля в нем происходят такие поляризационные процессы, как ионная, электронная, ионно-релаксационная и структурная поляризация [97]. Так была найдена перспективная область применения полифениленсульфида в качестве полимерного электролита для металлических аккумуляторов [98, 99].

Композиционные материалы на основе ПФС, армированного углеводородным волокном, нашли свое применение для изготовления деталей аэрокосмического назначения, например, для сварки ребра с поверхностью методом наплавления и для изго-

товления передней части носа самолета, а также деталей интерьера авиационных и космических аппаратов [100, 101].

Заключение

Таким образом, представленная информация свидетельствует о том, что для получения полифениленсульфидов с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением необходимо строго контролировать содержание воды в растворителе. Повышение мольного соотношения вода / Na₂S выше 1,25 моль/моль приводит к гидролизу растворителя с образованием N-метил-4-аминобутаноата натрия. Взаимодействие последнего с исходным *n*-дихлорбензолом, а также с концевыми атомами хлора растущей полимерной цепи приводит к обрыву цепи, понижению выхода и ухудшению физико-химических свойств полимера.

Применение УФ-индуцированных превращений дифенилдисульфидов является одним из перспективных способов получения ПФС линейной структуры с молекулярной массой до 10000.

Большой практический интерес представляет также использование ПФС в аддитивной технологии 3D-печати, при разработке высокоэффективных мембран и носителей фотокатализаторов в органическом синтезе.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке ВолГТУ в рамках научного проекта № 17/633-24.

Литература

1. Polyphenylene Sulfide Market. Exactitude consultancy. // URL: <https://exactitudeconsultancy.com/reports/23541/polyphenylene-sulfide-market>.
2. Polyphenylene sulfide market. Straits research. URL: <https://straits-research.com/report/polyphenylene-sulfide-market>.
3. Polyphenylene Sulfide (PPS) Market. IMARC Group. URL: <https://www.imarcgroup.com/polyphenylene-sulfide-market#:~:text=Some%20of%20the%20major%20players,Industries%20Inc.%2C%20and%20Tosoh%20Corporation>.
4. Global Polyphenylene Sulfide (PPS) Market – 2023 – 2030. Global Information. URL: <https://www.giiresearch.com/report/dmin1401296-global-polyphenylene-sulfide-pps-market.html>
5. Rahate A.S., Nemade K.R., Waghuley S.A. Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications // Rev. Chem. Eng. 2013. V. 29, N6. P. 471–489. DOI: 10.1515/revce-2012-0021.
6. Zuo P., Tcharkhtchi A., Shirinbayan M., Fitoussi J., Bakir F. Overall Investigation of Poly (Phenylene Sulfide) from Synthesis and Process to Applications-A Review // Macromol. Mater. and Eng. 2019. V. 304, N5. P. 1–27. DOI: 10.1002/mame.201800686.
7. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Мамхегов Р.М., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. О синтезе полифениленсульфида и сополимеров на его основе реакции неравновесной поликонденсации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, Вып. 3. С. 4–14. DOI: 10.6060/ivkkt0196203.5830.
8. Ахмадуллин Р.М., Ирдинкин С.А., Шкодич В.Ф., Раков А.В., Фарахов М.М., Сайфуллин И.Н., Ахмадуллина А.Г., Антипин И.С. Разработка технологии получения полифениленсульфида // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95, Вып. 7. С. 885–893. DOI: 10.31857/S0044461822070076.
9. Choi M., Lee J., Ryu S., Ku B.-Ch. Fabrication and Applications of Polyphenylene Sulfide (PPS). Composites: A Short Review // Composites Research. 2020. V. 33, N3. P. 91–100. DOI:10.7234/composres.2020.33.3.091.
10. Gao Y., Zhou X., Zhang M., Lyu L., Li Zh. Polyphenylene Sulfide-Based Membranes: Recent Progress and Future Perspectives // Membranes. 2022. V. 12, N10. P. 924. DOI: 10.3390/membranes12100924.
11. Montagna L.S., Kondo M.Y., Callisaya E.S., Mello C., Souza B.R., Lemes A.P., Botelho E.C., Costa M.L., Alves M.C.S., Ribeiro M.V., Rezende M.C. A review on research, application, processing, and recycling of PPS based materials // Polimeros: Ciencia e Tecnologia. 2022. V. 32, N1. P. e2022005. DOI: 10.1590/0104-1428.20210108.
12. Zh. Mei, D. Chung. Effect of heating time below the melting temperature on polyphenylene sulfide adhesive joint development // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2000. V. 20, N4. P. 273–277. DOI: 0.1016/S0143-7496(99)00056-1.
13. Comparison of Ryton. PPS Types. Solvay. <https://www.syensqo.com/en/brands/ryton-pps/documents>.
14. Polyphenylene Sulfide. Fortron PPS. Celanese. <https://www.celanese.com/products/fortron-polyphenylene-sulfide>.
15. Horiuchi Sh., Yamauchi K. Polyarylene sulfide and process for production thereof. Patent JP5594385B2. 2013.
16. Macallum A.D. A dry synthesis of aromatic sulfides: phenylene sulfide resins // J. Org. Chem. 1947. V. 13, N 1. P. 154–159. DOI: 10.1021/jo01159a020.
17. Macallum A.D. Process for producing aromatic sulfide and the resultant products Patent US2538941. 1948.
18. Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W. Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials. Springer Science and Business Media. 2013. 403 p.
19. Lenz R.W., Carrington W.K. Phenylene Sulfide Polymers. I. Mechanism of the Macallum Polymerization // J. Polym. Sci. 1959. V. 41, N138. P. 333–358. DOI:10.1002/POL.1959.1204113828.
20. Hill H.W. Polyphenylene Sulfide: Stability and Long-Term Behavior // ACS Symposium Series. 1979. V. 95. P. 183–197. DOI: 10.1021/bk-1979-0095.ch013.
21. Edmonds J.T., Hill H.W. Production of polymers from aromatic compounds. Patent US 3354129. 1967.
22. Антоник Л.М., Анненкова В.З., Шафеева И.В., Одинцов В.В., Воронков М.Г. Поликонденсация галогенаренов с сульфидом натрия и особенности роста макромолекул // Высокомолек. соединения. Сер. А. 1991. Т. 33, №6. С. 1311–1320.
23. Антоник Л.М., Анненкова В.З., Одинцов В.В., Воронков М.Г. Способ получения высокотермостойких полифениленсульфидов. Авторское свидетельство СССР №1462769. 1995.
24. Reichardt Ch., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 4th Ed. John Wiley & Sons. 2011. 718 p.
25. Fahey D.R., Ash C.E. Mechanism of Poly(p-phenylene sulfide) Growth from p-Dichlorobenzene and Sodium Sulfide // Macromol. 1991. V. 24, N 5. P. 4242–4249. DOI: 10.1021/MA00015A003.
26. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-метилпирролидон: получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат. 2005. 703 с.
27. Berruoco C., Alvarez P., Venditti S., Morgan T.J., Herod A.A., Milan M., Kandiyoti R. Sample contamination with NMP-oxidation products and byproduct-free NMP removal from sample solutions // Energy Fuels. 2009. V. 23, N6. P. 3008–3015. DOI: 10.1021/ef900036m.
28. Ou Y.J., Wang X.M., Lei L.Ch., Zhu Y.L., Li X.L. The Effects of Alkali and Temperature on the Hydrolysis Rate of N-methylpyrrolidone // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2017. V. 100, N1. P. 012036. DOI: 10.1088/1755-1315/100/1/012036.
29. Chiong H.A. Method of polyarylene sulfide precipitation. Patent US10882959 B2. 2021.
30. Gies A.P., Geibel J.F., Hercules D.M. MALDI-TOF MS study of poly (p-phenylene sulfide) // Macromol. 2010. V. 43, N2. P. 943–951. DOI: 10.1021/ma902117u.
31. Yin H., Shen Y., Chen Zh., Yuan Sh., Chen X., Wang Sh., Jia Y., Jiang J., Jia J., Deng H. A new insight into the reaction mechanism in preparation of poly(phenylene sulfide) // e-Polymers. 2022. V. 22, N1. P. 973–985. DOI: 10.1515/epoly-2022-0084.
32. Zhang D., Liao B. Method for continuously dehydrating multi-water sodium sulfide in polyphenylene sulfide production. Patent CN114106328A. 2022.
33. Guo R., McGrath J.E. Polymer Science: A Comprehensive Reference. Elsevier. 2012. V. 5. P. 377–430. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00153-9.
34. Zhou Y., Cheng B., Li Zh., Shen D., Zhang Sh., Feng H., Zhang L., Zhang M. The High Temperature Gel Permeation Chromatography Study on Poly(phenylene sulfide) Linear Chain Propagation // Adv. Mater. Res. 2010. V. 139–141. P. 661–665. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.139-141.661>.
35. Rajan C.R., Ponrathnam S., Nadkarni V.M. Poly(phenylene Sulfide): Polymerization Kinetics and Characterization // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 4479–4490. DOI:10.1002/APP.1986.070320416.
36. Chiong H., Haubs M., Feord D., Leonard S., Grayson J., Nekkanti V. Multi-stage process for forming polyarylene sulfides. Patent US9587074B2. 2017.
37. Kyriacos D. Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition). Elsevier Ltd. 2017. P. 545–615. DOI: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00021-9.

38. Suzuki K., Takaki K., Suzuki Y. Method of producing polyarylene sulfide. Patent US9896548B2. 2018.
39. Fodor J.S., South. A. System and method for reducing off-gassing of polyphenylene sulfide. Patent US8263734B2. 2012.
40. Mi K.H., Sukyung O., Ho Sh.J. Method for preparing polyarylene sulfide. Patent KR20210027977A. 2021.
41. Fu H., Hu N., Zhang Zh., Yang Y. Polyphenylene sulfide desalting method. Patent CN104371103A. 2015.
42. Fink J.K. High Performance Polymers (Second Edition). // William Andrew Publishing. 2014. P. 129–151. DOI: 10.1016/B978-0-323-31222-6.00005-4.
43. Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Mikitaev A.K. Development of an Efficient Method for Polyphenylene Sulfide Production // Inorg. mater. appl. Res. 2018. V. 9, N4. P. 634–638. DOI: 10.1134/S2075113318040226.
44. Chen Zh., Li W., Li H., Lian M., Yin H., Zhou G., Zheng X. Fiber grade polyphenylene sulfide resin synthesis method. Patent US9567440B2. 2017.
45. Li W., Yin H., Chen Zh., Hu B., Zhou G., Deng H., Lian M., Zhang X., Li Q., Zhao J. Preparation method of polyphenylene sulfide resin, and polyphenylene sulfide resin prepared thereby. Patent US11440996B2. 2022.
46. Калугина Е.В., Битт В.В., Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов // Пластические массы. 2022. №3–4. С. 25–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.
47. Akihiro K., Takaki K.-I., Yoshida Y., Sato H. Fiber grade polyphenylene sulfide resin synthesis method. Patent US9567440B2. 2017.
48. Suzuki K., Sato H. Branched polyarylene sulfide resin, process for producing the same, and use thereof as polymeric modifier. Patent EP1837359B1. 2005.
49. Ren H.-H., Xu D.-X., Yu T., Yang J.-Ch., Zhang G., Wang X.-J., Yang J. Effect of polyphenylene sulfide containing amino unit on thermal and mechanical properties of polyphenylene sulfide/glass fiber composites // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 135, N6. P. 45804. DOI:10.1002/app.45804.
50. Ren H.-H., Xu D.-X., Yan G.-M., Zhang G., Wang X.-J., Long Sh.-R., Yang J. Effect of carboxylic polyphenylene sulfide on the micromechanical properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites // Compos. Sci. Technol. 2017. V. 146. P. 65–72. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.03.021.
51. Kultys A. Sulfur-Containing Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley and Sons, Inc. 2010. P. 239–266.
52. Cetina-Mancilla E., Reyes-Garcia G., Rodriguez-Molina M. Zolotukhin M.G., Vivaldo-Lima E., Gonzalez-Diaz M., Ramos-Ortiz G. Room temperature, simple and efficient synthesis and functionalization of aromatic poly(arylene sulfide)s, poly(arylene sulfoxide)s and poly(arylene sulfone)s // European Polym. J. 2022. V. 184. P. 111800. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111800.
53. Horiuchi Sh., Ishio A., Saitoh K. Method for producing a polyarylene sulfide. Patent US7115704B2. 2006.
54. Kent E. M. Inferred water analysis in polyphenylene sulfide production. Patent KR100896116. 2009.
55. Horiuchi Sh., Koji Ya. Process for producing polyarylene sulfide. Patent JP4432971B2. 2010.
56. He D., Wu Y., Liu Zh., Zhao T. The synthesis of poly(phenylene sulfide sulfone) in ionic liquids at atmospheric pressure // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 39604–39610. DOI: 10.1039/C7RA04627H.
57. Halla F. M., Pinson J., Saveant J.M. Hydrogen atom abstraction and solvent involvement in the electrochemistry of haloaromatics: Reduction of 4-bromobenzophenone in dimethylsulfoxide // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89, N2. DOI: 10.1016/S0022-0728(78)80196-X.
58. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. Fragmentation of Aryl Halide π Anion Radicals. Bending of the Cleaving Bond and Activation vs Driving Force Relationships // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126, N49. P. 16051–16057. DOI: 10.1021/ja045989u.
59. Bunnett J.F., Creary X. «Nucleophilic» Replacement of Two Halogens in Dihalobenzenes without the Intermediacy of Monosubstitution Products // J. Org. Chem. 1974. V. 39, N24. P. 3611–3612. DOI: 10.1021/jo00938a044.
60. Heine N.B., Studer A. Poly(paraphenylene sulfide) and Poly(metaphenylene sulfide) via Light-Initiated $S_{RN}1$ -Type Polymerization of Halogenated Thiophenols // Macromol. Rapid Commun. 2016. V. 37, N18. P. 1–5. DOI: 10.1002/marc.201600254.
61. Liu Y., Li Y., Yan X., Yan J., Li M., Cui Y. Why Synthesizing Poly(1,4-Phenylene Sulfide) through Oxidative Polymerization Has not so far Been Adopted as the Industrial Process // Mater. Sci. Forum. 2017. V. 896. P. 47–56. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.896.47.
62. Aida F., Takatori Y., Kiyokawa D., Nagamatsu K., Nishide H., Oyaizu K. Poly(1,4-phenylene sulfide) (PPS) synthesis via oxidative polymerization of diphenyl disulfide: Mechanistic insight into the selective formation of 1,4-thiophenylene chain // Chem. Lett. 2015. V. 44, N6. P. 767–769. DOI:10.1246/cl.150146
63. Aida F., Takatori Y., Kiyokawa D., Nagamatsu K., Oyaizu K., Nishide H. Enhanced Catalytic Activity of Oxovanadium Complexes in Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 2087–2091. DOI: 10.1039/C5PY01980J.
64. Nishide H., Koyaizu K., Takatori Y., Nagamatsu K., Kiyokawa D., Aida F. Method of manufacturing polyarylene sulfide. Patent JP2015048441A. 2015.
65. Yamashita K., Horiuchi S., Yamauchi K. Process for producing polyarylene sulfide compound– Patent JP2008163223A. 2008.
66. Watanabe S., Saito S., Hirai M., Oyaizu K. Synthesis of methylated phenylene sulfide polymers via bulk oxidative polymerization and their heat curing triggered by dynamic disulfide exchange // Polym. J. 2022. V. 54, N1. DOI: 10.1038/s41428-021-00557-0.
67. Horiuchi S., Yamamoto D., Kaiho Sh., Yamashita K., Yokoe M., Osato K., Yamauchi K. Well-Controlled Synthesis of Poly (phenylene sulfide) (PPS) Starting from Cyclic Oligomers // Macromol. Symp. 2015. V. 349. P. 9–20. DOI: 10.1002/masy.201300221.
68. Aida F., Takasu N., Takatori Y., Nishide H., Oyaizu K. Synthesis of Highly Crystallized Poly(1,4-phenylene sulfide) via Oxygen-Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2017. V. 90, N 7. P. 843–846. DOI:10.1246/bcsj.20170055.
69. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Калугина Е.В., Саморядов А.В., Приказчиков А.В. Модификация полифениленсульфида с помощью добавок // Конструкции из композиционных материалов. 2016. Вып. 143. №3. С. 51–57.
70. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Термостабильность, стабилизация, технологические примеси полифениленсульфидов // Полимерные трубы. 2018. Вып. 62. №4. С. 54–58.
71. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства // Пластические массы. 2019. №7–8. С. 52–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56.
72. Саморядов А.В., Иванов А.Н., Калугина Е.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость // Пластические массы. 2020. №5–6. С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
73. THERMAX PPS [POLYPHENYLENE SULFIDE]. 3DXTECH Additive Manufacturing. URL: <https://www.3dxttech.com/product/thermax-pps>.
74. Nara S., Oyama H.T. Effects of partial miscibility on the structure and properties of novel high performance blends composed of poly(p-phenylene sulfide) and poly(phenylsulfone) // Polym. J. 2014. V. 46. P. 568–575. DOI: 10.1038/pj.2014.21.
75. Kim S., Hong I.-K., Lee S. Modification of Linear Polyphenylene Sulfide with Functional Elastomers and Its Properties // Polym. Korea. 2013. V. 37, N3. P. 399–404. DOI: 10.7317/pk.2013.37.3.399.
76. Sweeney C.B., Vano R., Mulholland T.C., Nagabandi N. Polyphenylene sulfide blends for three-dimensional printer filament. Patent 2023086857A1. 2023.
77. Lyu Y., Koutsos V., O’Bradaigh C., Yang D. Improving the interfacial adhesion between recycled carbon fibres and polyphenylene sulphide by bio-inspired dopamine for advanced composites manufacturing // J. Compos. Mater. 2024. V. 57, N24. DOI: 10.1177/00219983231194391.
78. Hu J., Mubarak S., Li K., Huang X., Huang W., Zhuo D., Li Y., Wu L., Wang J. The Micro-Macro Interlaminar Properties of Continuous Carbon Fiber-Reinforced Polyphenylene Sulfide Laminates Made by Thermocompression to Simulate the Consolidation Process in FDM // Polymers. 2022. V. 14, N 2. DOI: 10.3390/polym14020301.
79. Geng P., Zhao J., Gao Zh., Wu W., Ye W., Li G., Qu H. Effects of Printing Parameters on the Mechanical Properties of High-Performance Polyphenylene Sulfide Three-Dimensional Printing // 3D Print Addit. Manuf. 2021. V. 8, N1. P. 33–41. DOI: 10.1089/3dp.2020.0052.

80. Magri A.E., Vaudreuil S., Mabrouk K., Touhami M.E. Printing temperature effects on the structural and mechanical performances of 3D printed Poly(phenylene sulfide) material // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V.783, N1. P. 012001. DOI:10.1088/1757-899X/783/1/012001.
81. Magri A.E., Mabrouk K.E., Vaudreuil S., Touhami M.E. Experimental investigation and optimization of printing parameters of 3D printed polyphenylene sulfide through response surface methodology // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 138, N 1. P. 49625. DOI: 10.1002/app.49625.
82. Yu S., Wong W.M., Hu X., Juay Y.K. The characteristics of carbon nanotube-reinforced poly (phenylene sulfide) nanocomposite // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 113, N 6. P. 3477–3483. DOI: 10.1002/app.30191.
83. Lv C., Wang H., Liu Z., Wang C., Li H., Zhao Y., Zhu Y. A fluorine-free superhydrophobic PPS composite coating with high thermal stability, wear resistance, corrosion resistance // Prog. Org. Coat. 2017. V. 110. P. 47–54. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.049.
84. Pan Sh., Shen H., Zhang L. Effect of carbon nanotube on thermal, tribological and mechanical properties of 3D printing polyphenylene sulfide // Additive Manufacturing. 2021. V. 47. P. 102247. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102247.
85. Fan Y., Ben H., Li L., Meng S., Zhang S., Zheng X., Zhang J., Yin L., Chen Sh. A novel metal-free photocatalyst polyphenylene sulfide: Synthesis, characterization and performance evaluation // Appl. Catal., B. 2020. V. 274. P. 119073. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119073.
86. Atashkadi M., Mohadesi A., Karimi M.A. Mohammadi S.Z., Aghaei V.H. Preparation, Characterization, and Application of Novel Ternary PPS/PVA/Fe₃O₄ Nanocomposite for Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue // J. Clust. Sci. 2024. V. 35. P. 497–518. DOI: 10.1007/s10876-023-02489-6.
87. Yang Ch., Han N., Zhang W., Wang W., Li W., Xia B., Han Ch., Cui Zh., Zhang X. Adhesive-free in situ synthesis of a coral-like titanium dioxide@poly(phenylene sulfide) microporous membrane for visible-light photocatalysis // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 1382–1393. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.215.
88. Pan J., Xiao Ch., Huang Q., Liu H., Hu J. ECTFE porous membranes with conveniently controlled microstructures for vacuum membrane distillation // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. N46. P. 23549–23559. DOI: 10.1039/C5TA07629C.
89. Wang X., Li Zh., Zhang M., Fan T., Cheng B. Preparation of a polyphenylene sulfide membrane from a ternary polymer/solvent/non-solvent system by thermally induced phase separation // RSC Adv. 2017. V. 7, N17. P. 10503–10516. DOI: 10.1039/C6RA28762J.
90. Junaidi A., Zulfiani U., Khomariyah S., Gunawan T., Widiastuti N., Sazali N., Wan Salleh Wan N. Utilization of polyphenylene sulfide as an organic additive to enhance gas separation performance in polysulfone membranes // RSC Adv. 2024. V. 14. N 4. P. 2311–2319. DOI: 10.1039/D3RA06136A.
91. Dong X., Al-Jumaily A., Escobar I. Investigation of the Use of a Bio-Derived Solvent for Non-Solvent-Induced Phase Separation (NIPS) Fabrication of Polysulfone // Membranes. 2018. V. 8, N2. P. 23. DOI: 10.3390/membranes8020023.
92. Guillen G.R., Pan Y., Li M., Hoek E.M.V. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50, N 7. P. 3798–3817. DOI: 0.1021/ie101928r.
93. Wei Y.B., Qi H., Gong X., Zhao S.F. Specially Wettable Membranes for Oil–Water Separation // Adv. Mater. Interfaces. 2018. V. 5, N23. P. 1800576. DOI: 10.1002/admi.201800576.
94. Yan X., Xiao X., Au C., Mathur S., Huang L., Wang Y., Zhang Z., Zhu Z., Kipper M.J., Tang J., Chen J. Electrospinning nanofibers and nanomembranes for oil/water separation // J. Mater. Chem. A. 2021. V.9, N38. P. 21659–21684. DOI: 10.1039/D1TA05873H.
95. Liu W., Yu L., Cui X., Tan C., Zhang M., Wu D., Li Zh., Zhang M. Polyphenylene Sulfide Ultrafine Viscous Fibrous Membrane Modified by ZIF-8 for Highly Effective Oil/Water Separation under High Salt or Alkaline Conditions // Membranes. 2022. V. 12. P. 1017. DOI: 10.3390/membranes12101017.
96. Gao Y., Li Z.H., Cheng B.W., Su K.M. Superhydrophilic poly(p-phenylene sulfide) membrane preparation with acid/alkali solution resistance and its usage in oil/water separation // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 192. P. 262–270. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.065.
97. Приказщиков А.В., Макаров А.М., Кравченко Г.А. Исследование частотных и температурных зависимостей электрических параметров полифениленсульфида // Вестник Чувашского университета. 2018. №3. С. 126–131.
98. Zhou H., Yu Ch., Gao H., Wu J.-Ch., Hou D., Liu M., Zhang M., Xu Z., Yang J., Chen D. Polyphenylene Sulfide-Based Solid-State Separator for Limited Li Metal Battery // Small. 2021. V. 17. N51. P. 2104365. DOI: 10.1002/smll.202104365.
99. Zhou H., Ling F., Zhou H., Wu J.Ch., Li X., Hou D., Ge J., Xu T., Gao H. Polyphenylene sulfite based solid-state separator for blocking polysulfide in sodium-ion battery with cheap FeS anode // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 941. P. 168886. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.168886.
100. Hamdan H., Razali N., Kamarolzaman A.A., Hamid N.A., Sharif E.A., Yusoff N.F.M., Noriman N.U., Rashidi S.A., Othman S. Layering Effect on Mechanical, Thermal & Physical Properties Carbon Fibre Reinforced Polyphenylene Sulfide // Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. 2022. V. 98, N 2. P. 128–145. DOI: 10.37934/arfmns.98.2.128145.
101. Saad N.A., Prof A., Hamzah M.S., Hamzah A.F. Numerical Investigation of Polyphenylene Sulfide Basis Composite Materials for Airframe Structure // The MacroTrend Conference on Technology and Innovation. 2013.