

**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

Жанна Иналовна Курданова, Камила Тимуровна Шахмурзова, Артур Эльдарович Байказиев, Рустам Мухамедович Мамхегов, Азамат Асланович Жанситов*

Управление научно-исследовательской и инновационной деятельности, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Российская Федерация, 360004

E-mail: kurdanova09@mail.ru, shahmurzova.kamila@yandex.ru, 2303tzoo@mail.ru, mamheg@bk.ru, azamat-z@mail.ru*

Светлана Юрьевна Хаширова

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Российская Федерация, 360004

E-mail: new_kompozite@mail.ru

Полифениленсульфид – полукристаллический инженерный термопласт, на мировом рынке суперконструкционных материалов представлен в двух модификациях: первая – сшитый полимер, вторая – линейный полимер с высокоупорядоченной надмолекулярной структурой. Полифениленсульфиды, синтезированные по классической методике в N-метил-2-пирролидоне, характеризуются низкими значениями молекулярно-массовых характеристик из-за протекания побочных реакций. Основной выход целевого продукта не превышает 45 % даже при увеличении времени синтеза до 120 ч. Полимеры с более высокими вязкостными характеристиками возможно получить путем термообработки синтезированного полифениленсульфида при 240-260 °С. Синтезированы сополимеры с новыми мономерными фрагментами, такими как сульфоновые, кетонные, амидные, имидные и т.д., которые приводят к получению аморфных полимеров. Полученные полимеры хорошо растворимы в апротонных растворителях при комнатной температуре и имеют более высокие выход и молекулярную массу. Введение циклических групп в макромолекулу полифениленсульфида приводит к увеличению теплостойкости (до 500 °С) и растворимости. За последние 10-15 лет особое внимание было уделено синтезу макроциклических олигомеров, используемых в дальнейшем для получения высокомолекулярных сополимеров реакцией полимеризации с раскрытием цикла. Такая методика позволяет получать полимеры за короткое время и без образования побочных продуктов. В процессе изучения синтеза сополимеров были получены обширные знания о влиянии химического строения на эксплуатационные свойства материалов, а также разработаны новые методы, уменьшающие возможность протекания побочных реакций. В настоящее время большое внимание уделено синтезу новых полигетероариленов. В обзоре отражены результаты исследований за последние несколько лет по разработке на их основе материалов с уникальными ценными свойствами.

Ключевые слова: полифениленсульфид, высокотемпературная поликонденсация, сополимер, суперконструкционный полимер

ON SYNTHESIS OF POLYPHENYLENE SULFIDE AND COPOLYMERS BASED ON IT BY REACTION OF NON-EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION

Zh.I. Kurdanova, K.T. Shakhmurzova, A.E. Baikaziev, R.M. Mamkhegov, A.A. Zhansitov, S.Yu. Khashirova

Zhanna I. Kurdanova, Kamila T. Shakhmurzova, Artur E. Baikaziev, Rustam M. Mamkhegov, Azamat A. Zhansitov*
Department of Research and Innovation, H. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004, Russia
E-mail: kurdanova09@mail.ru, shahmurzova.kamila@yandex.ru, 2303tzoo@mail.ru, mamheg@bk.ru, azamat-z@mail.ru*

Svatlana Yu. Khashirova

Department of Organic Chemistry and High-Molecular Compounds, H. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004, Russia
E-mail: new_kompozite@mail.ru

Polyphenylene sulfide is a semicrystalline engineering thermoplastic. In the world market of super constructive materials, it is presented in two modifications: the first is a cross-linked material; the second is a linear polymer with a highly ordered supramolecular structure. Polyphenylene sulfides, synthesized according to the classical procedure in N-methyl-2-pyrrolidone, are characterized by low molecular weight characteristics due to the occurrence of side reactions. The main yield of the target product does not exceed 45%, even with an increase in the synthesis time of up to 120 h. Polymers with higher viscosity characteristics can be obtained by heat treatment of synthesized polyphenylene sulfide at 240-260 °C. Copolymers with new monomeric fragments, such as sulfonic, ketone, amide, imide, etc., have been synthesized, which lead to amorphous polymers. The copolymers obtained are well soluble at room temperature and have a higher yield and a molecular weight. The introduction of cyclic groups into the macromolecule of polyphenylene sulfide results in an increase in heat resistance (500 °C) and solubility. Over the past 10-15 years, special attention has been paid to the synthesis of macrocyclic oligomers, which are used subsequently for the preparation of high molecular copolymers by a ring-opening polymerization reaction. This technique allows obtaining polymers in a short time and without the formation of by-products. During the synthesis of copolymers, extensive knowledge of the effect of the chemical structure on the performance properties of materials was obtained, and new methods were developed that reduced the possibility of percolation reactions. Thus, the synthesis of new polyheteroarylenes becomes topical. The review reflects the results of research over the past few years on the development on their basis of materials with unique valuable properties.

Key words: polyphenylene sulfide, high-temperature polycondensation, copolymer, super-structural polymer

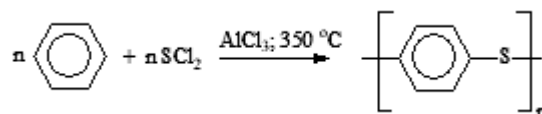
Для цитирования:

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 реакцией неравновесной поликонденсации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 4–14

For citation:

Kurdanova Zh.I., Shakhmurzova K.T., Baikaziev A.E., Mamkhegov R.M., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu. On synthesis of polyphenylene sulfide and copolymers based on it by reaction of non-equilibrium polycondensation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 3. P. 4–14

Первый направленный синтез полифениленсульфида (ПФС) осуществлен в конце 1940-х годов методом электрофильного замещения [1], основанном на реакции Фриделя-Крафтса, взаимодействием бензола с серой или дихлоридом серы в присутствии хлорида алюминия:

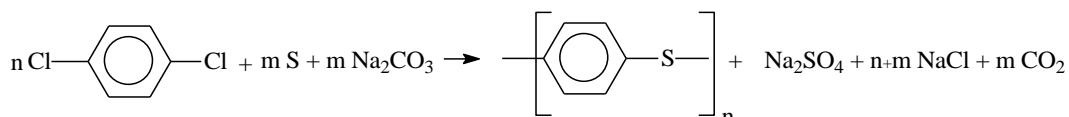


Полученный по такому методу полимер имеет температуру плавления 290-305 °С и является нерастворимым при комнатной температуре.

Существенным недостатком данного способа получения ПФС является низкий выход целевого продукта (ниже 50%).

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

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



Реакция протекает в две стадии:

- на первой сера вступает в реакцию с карбонатом натрия, синтез проводят при 300 °С в течение 24 ч и более;

- на второй образовавшийся сульфид натрия взаимодействует с *n*-дихлорбензолом, образуя полимерную цепь в течение 20 ч.

Однако, авторы [6, 8] отмечают, что при одновременной загрузке исходных компонентов смеси реакция между элементарной серой и карбонатом натрия протекает быстрее (20-25 ч). Очевидно, это связано с тем, что *n*-дихлорбензол либо выступает в качестве растворителя, либо препятствует протеканию обратной реакции между неорганическими соединениями. Так, при одновременной загрузке синтез проводится при ступенчатом подъеме температуры до 300 °С. Это связано, прежде всего, с ветвлением полимерной цепи в результате того, что при $T = 200$ °С и выше еще не вступившая в реакцию с карбонатом калия сера "атакует" атом водорода в ароматическом кольце, замещая его.

Введение в реакцию небольших количеств 1,2,4-трихлорбензола приводит к образованию полимеров с более высокими механическими показателями наряду с хорошей текучестью расплава [7].

Авторы [10] для подтверждения теории "атаки" водорода в бензольном кольце серой провели ряд исследований. Серу и *n*-дихлорбензол при их эквимольном соотношении запечатывали в ампуле и нагревали до 350 °С. Основными газообразными продуктами реакции являются хлористый

ПФС был синтезирован гомополиконденсацией *n*-галогентиофенолов методом нуклеофильного замещения в растворе пиридина [4]. Синтезированный таким способом линейный ПФС обладает термической стабильностью до 400 °С.

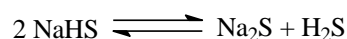
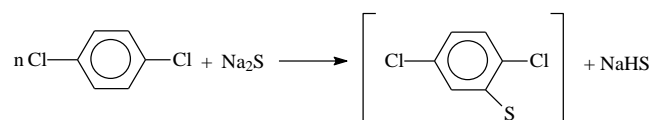
Для получения линейного ПФС гомополиконденсацию *n*-бром-тиофенола или *n*-йодтиофенола проводят в растворе пиридина при 250 °С в течение 6 ч [5] с 85-91%-ной конверсией. Согласно этому методу очистка полимера заключается в промывке дистиллированной горячей водой, экстракции толуолом, переосаждении полимера кипящим дифенилоксидом в метанол и экстракции полимера эфиром для удаления остатков дифенилоксида.

Первые попытки синтеза ПФС методом нуклеофильного замещения в расплаве были основаны на реакции взаимодействия серы, гидроксидов или карбонатов щелочных металлов с *n*-дихлорбензолом [6-9]:

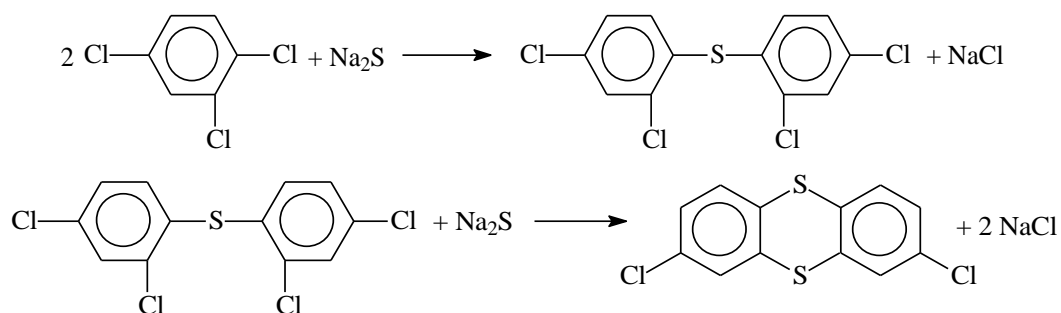
водород и в небольших количествах хлор, выделение же сероводорода зафиксировано не было, максимальная степень конверсии хлора составила 50%. Это наблюдение указывает на то, что реакция между серой и *n*-дихлорбензолом протекает по радикальному механизму.

ПФС получают и в расплаве при взаимодействии *n*-дихлорбензола с элементарной серой в присутствии оксида кальция [9] в качестве катализатора реакции. Основным недостатком данной реакции является низкий выход целевого продукта.

Авторы [11-14] провели серию синтезов, основанных на взаимодействии безводного сульфида натрия с *n*-дихлорбензолом в среде апротонного диполярного растворителя. Так, при проведении реакции в течение 24-120 ч степень конверсии реакции не превышала 45%. Скорее всего, это было связано с образованием сероводорода как побочного продукта реакции [14]:



Введение 1,2,4-трихлорбензола приводит к образованию полимера с более высокими молекулярно-массовыми характеристиками, однако в ходе побочной реакции образуется тиантрен по следующей схеме:



Было отмечено, что введение в синтез небольших количеств серы препятствует образованию сероводорода как побочного продукта реакции, снижающего степень конверсии реакции [15]. По мнению авторов это связано с тем, что сера образует с неорганической солью дисульфид натрия, который является менее щелочным и более устойчивым к гомолитическому расщеплению по сравнению с сульфидом натрия. Образование полимера с дисульфидными мостиковыми группами приводит к лучшей растворимости, а также к увеличению гибкости полимерной цепи. Введение в синтез одновременно сульфида натрия и небольшого количества смеси элементарной серы и карбоната натрия приводит к увеличению степени конверсии до 95-98 %, однако при этом наблюдается небольшой выход сероводорода.

Однако, авторы [16] указывают на то, что полученные ПФС в N-метил-пирролидоне не отличаются высокими значениями приведенной вязкости (0,1-0,3 дл/г). Для получения более высокомолекулярного полимера полученный олигомер подвергают термообработке при 240-260 °С в течение 12-24 ч. Для очистки от побочных продуктов полученный полимер экстрагируют различными низкипящими растворителями, такими как дихлорметан, дихлорэтан, хлороформ, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод. Использование хлорсодержащих растворителей позволяет более качественно по сравнению со спиртами и ацетоном очистить полимер от макроциклических фракций.

Синтез ПФС по классической методике приводит к получению высокоплавкого полимера с ограниченной растворимостью в полярных органических растворителях при комнатной температуре. Для получения полимеров с лучшей растворимостью в процессе поликонденсации используют смесь изомеров дихлорбензолов [17]. На первом этапе синтезируют олигофениленсульфиды на основе *m*-дихлорбензола [18] и *n*-дихлорбензола. На втором этапе для получения полимера смесь олигомеров с галогеновыми концевыми группами загружают в автоклав в присутствии небольших количеств сульфида натрия и N-метилпирролидона.

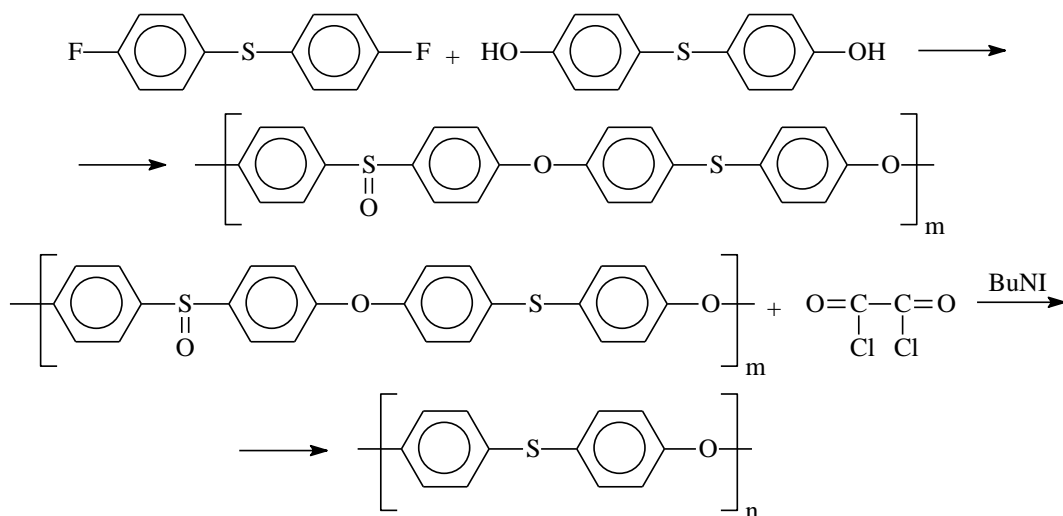
Смесь нагревают до 205 °С в токе азота, затем выдерживают при 245 °С под давлением в течение 3 ч и охлаждают до 25 °С, промывают горячей дистиллированной водой. Полученный темно-коричневый полимер является высокоплавким и практически нерастворимым в спиртах, хлорсодержащих алифатических растворителях и ароматических углеводородах, а растворяется лишь в апротонных растворителях при высоких температурах.

Для получения более растворимого полимера, а также упрощения технологии синтеза ПФС авторы [19] предложили заменить дорогостоящий *m*-дихлорбензол на *o*-дихлорбензол. Процесс высокотемпературной поликонденсации проводится при 25-180 °С в среде апротонного диполярного растворителя. В качестве растворителей используют N-метилпирролидон, N,N-диметилацетамид, диметилсульфоксид, N-метилкапролактан, N,N-диэтилбензамид. По данным рентгеноструктурного анализа такие полимеры являются аморфными и растворимыми в ряде ароматических и алифатических растворителей.

Для получения полимеров с лучшей растворимостью в процессе поликонденсации используют ароматические соединения с различными заместителями, и в связи с этим авторы [20] провели исследования синтеза сополифениленсульфидов на основе 1,4-дибромдуrolа и 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола, 1,4-дихлор- и 1,4-дибромбензола. Поликонденсацию проводят в автоклаве в растворе N-метилпирролидона при 250 °С в течение 8 ч. В результате полученные полимерные продукты на основе 1,4-дибромдуrolа полностью растворимы при нагревании в N-метилпирролидоне, гексаметиламинотриамиде, дифенилсульфиде, диметилформамиде. Это связывают с тем, что полимер содержит в качестве боковых заместителей у ароматического кольца метильные группы, которые уменьшают межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей, а введение в структуру 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола приводит к разветвлению полимерной цепи и, как следствие, к повышению растворимости.

Наличие простой эфирной связи в структуре ПФС приводит к получению растворимого полимера. Полифениленэфирсульфид (ПФЭС) успешно

синтезируют взаимодействием 4,4'-дифтордифенилсульфооксида с 4,4'-дигидрокси-дифенилсульфидом в среде апротонного растворителя с последующим восстановлением [21, 22] по схеме:

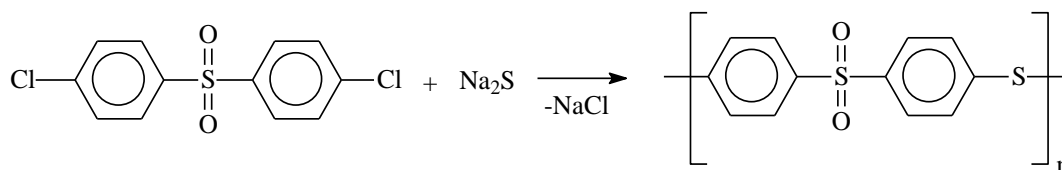


Более высокая термическая стабильность полукристаллического ПФЭС ($T_{н.д.} = 470\text{ }^\circ\text{C}$) в сравнении с ПФС обусловлена получением более высокомолекулярного полимера ($\eta_{прив} = 07\text{-}1,0\text{ дЛ/г}$).

В связи с широким применением полимерных материалов в различных областях промышленности актуальным является направленное изменение их свойств за счет новых сочетаний химических фрагментов в полимерной макромолекуле. Этот способ позволяет в достаточно широких пределах изменять свойства и структуру получаемых полигетероариленов, что позволяет решать самые разные практические задачи.

Получение ПФС методом нуклеофильного замещения путем ввода таких шарнирных групп, как кетонные или сульфоновые [23, 24], может привести к получению сополимеров с новыми уникальными свойствами: высокими прочностными показателями, огне-, термо- и терлостойкостью наряду с растворимостью в амидных и хлорированных растворителях [25].

Первые полифениленсульфидсульфоны (ПФСС) были получены и описаны в патентной литературе 1977 г [26]:



В качестве серусодержащего мономера используют также гидросульфид натрия в смеси с гидроксидом, карбонатом либо ацетатом натрия [26]. Синтез ПФСС, как и синтез ПФС, проводят в среде N-метилпирролидона при 220-275 °C и при высоком давлении.

Проведение синтеза ПФСС в сульфолане и тетраметилмочевине приводит к получению полимеров с относительно низкой молекулярной массой по сравнению с классической методикой [26].

Введение в процессе поликонденсации монофункционального мономера, либо избытка одного из мономеров, приводит к образованию поли-

меров со строго заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Для получения более стабильного расплава ПФСС и для улучшения механических свойств полимера авторы [27] блокировали в конце синтеза активные группы 3%-м избытком 4,4'-дихлордифенилсульфона.

Авторы [27-29] разработали новый метод получения ПФСС, а также впервые изучили процессы, протекающие на ранних стадиях синтеза. Синтез ПФСС осуществляли высокотемпературной поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-дигидрокси-дифенилпропана и сульфида натрия в среде N,N-диметилацетамида в присут-

ствии карбоната калия. На первой стадии получения ПФСС с ростом температуры реакционной смеси наблюдаются цветовые переходы от бирюзового до желтого цветов, что говорит об образовании различных промежуточных соединений. Синтезированные полимеры являются аморфными, и температура стеклования увеличивается с содержанием мольной доли сульфоновых групп от 190 до 215 °С.

Полибензимидазолы являются одними из представителей класса ароматических гетероциклических соединений, обладающих превосходными термическими свойствами, химической стойкостью и высокими прочностными характеристиками [30-33]. Поликонденсацию ПФСС с бензимидазольными группами [34] в основной цепи проводят путем взаимодействия смеси 4,4'-дикарбонилдифенилового эфира и 4,4'-дикарбонилдифенилсульфида с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона в полифосфорной кислоте.

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

Новые диаминовые мономеры, содержащие сульфоновые, сульфидные и амидные звенья были синтезированы реакцией нуклеофильного замещения 4-аминотиофенола с 4-нитробензоилхлоридом в присутствии пропиленоксида [35, 36]. Полученный N-(4-меркаптофенил)-4'-нитробензамид восстанавливали до 4-амино- N-(4-меркаптофенил)бензамида, который при взаимодействии с бис-(4-хлорфенил)сульфоном образует новый диаминовый мономер. Синтез полимера на основе нового мономера проводят в две стадии: на первой стадии при взаимодействии сульфидсульфонамиддиамина с диангидридом в среде N-метил-2-пирролидона при комнатной температуре образуется полиамидокислота; на второй – образовавшийся полимер смешивают с диангидридом уксусной кислоты и пиридином в среде диметилацетамида для химической имидизации полимера. Синтезированные полисульфонсульфидамидимиды (ПССАИ) имеют температуру стеклования 214-245 °С, а температуру начала деструкции 287-312 °С.

ПФСС, содержащие в повторяющемся звене пиримидиновые циклы [37], синтезируют в N-метилпирролидоне при 160 °С в течение 6 ч с последующим осаждением в воду. Белый волокнистый полимер промывают дистиллированной водой и экстрагируют горячим этанолом.

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

Кристаллические полифениленсульфидкетоны (ПФСК) можно получить с содержанием кетогруппы до 30 %. Синтезировать ПФСК можно в две стадии: на первой при взаимодействии анилина, 4,4-дифторбензофенона получают N-фенил(4,4-дифторфенил)кетимин, который на второй стадии вступает в реакцию с 4,4-дифторбензофеноном и сульфидом натрия с образованием полимера при атмосферном давлении в среде гексаметилацетилфосфорамиде при 220 °С в течение 12 ч [38].

ПФСК синтезируют методом нуклеофильного замещения в среде N-метил-2-пирролидона взаимодействием п-хлорбензола, 3-х водного сульфида натрия и 4,4-дихлорбензофенона в автоклаве при температуре кипения растворителя.

В одну стадию ПФСК синтезируют при взаимодействии 4,4-дифторбензофенона с сульфидом натрия в смеси растворителей дифенилсульфон:1,3-диметил-4,2-имидазолидинон в соотношении 1:3. Выбор смеси обусловлен тем, что сульфид натрия нерастворим в дифенилсульфоне, а использование в синтезе второго растворителя приводит к образованию высокомолекулярного полимера [39].

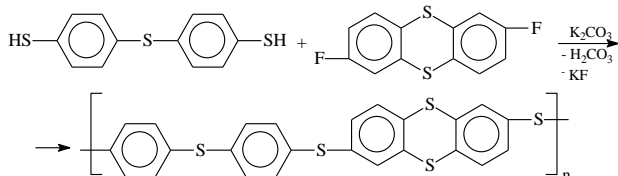
ПФСК синтезируют в диметилформамиде при взаимодействии 4,4-диоксибензентиола с 4,4-дифторбензофеноном либо 4,4-дихлорбензофеноном в присутствии карбоната натрия в течение 16 ч. Раствор полимера осаждают в подкисленную воду и промывают [40]. Макроциклические олигомеры сушат в вакуумной печи при 80 °С в течение 24 ч. Высокомолекулярный полимер получают в расплаве циклического олигомера с 2,2-дибензтиазолом при 285 °С с выдержкой в течение 30 мин в инертной среде [41].

Синтез ПФСК в апротонных растворителях приводит к преждевременному осаждению полимера из реакционной среды, что препятствует увеличению молекулярной массы, поэтому характеристическая вязкость обычно не превышает 0,2 дл/г. Кроме того, ПФСК нерастворимы в органических растворителях, а растворяются лишь в концентрированных кислотах при комнатной температуре. Введение дополнительно в полимерную цепь шарнирных групп приводит к увеличению температуры стеклования и лучшей растворимости в по-

лярных растворителях. Так, авторы [42] синтезировали аморфные ПФСК на основе N-фенил-(4,4-дифтордифенил)-кетимина, дифторбензофенона и сульфида натрия в среде гексаметиленфосфорамиды. Сополимеры с 0-25 % содержания N-фенил-(4,4-дифтордифенил)-кетимина продемонстрировали высокую температуру стеклования и хорошую термостойкость, в частности, температура плавления уменьшилась с 344 до 298 °С, что привело к лучшей перерабатываемости полимера. Кроме того, из полученных сополимеров, в отличие от классической методики, путем гидролиза можно получить ПФСК с приведенной вязкостью 0,605 дл/г.

При введении в ПФСК от 5 до 30 % сульфогрупп температура стеклования смещается с 197 °С в область более высоких температур (210 °С), а температура начала деструкцию снижается с 486 до 465 °С [43, 44].

С целью увеличения термостабильности синтезируют полимеры с чередующимися фенильными и циклическими звеньями. Авторы [45] синтезировали ПФС с триантеновыми циклами с использованием в качестве растворителя 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона взаимодействием 2,7-дифтортиантрена, 4,4'-тиобисбензентиола и сульфида натрия при температуре синтеза 185-190 °С в течение 39 ч:



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

Разветвленные ПФС получают взаимодействием 3,4-дихлор-бензолтиола с 1,3,5-трихлорбензолом в диметилформамиде или N-метилпирролидоне [44]. Ввиду плохой растворимости разветвленного полимера в апротонных растворителях при длительном синтезе и его преждевременном осаждении из раствора синтез прекращают после 24 ч при 100 °С в диметилформамиде и через 8,5 ч в N-метилпирролидоне. Неочищенный полимер выделяют путем осаждения в подкисленную воду с последующим растворением в тетрагидрофуране и пересаживанием в гексан в виде порошка.

Разветвленный ПФС в отличие от линейного является аморфным, с температурой стеклования 60-90 °С. Термогравиметрический анализ показал, что разветвленный ПФС также является термически стабильным до 480 °С, как и линейный аналог.

В последние годы особое внимание получили синтезы макроциклических олигомеров с последующим раскрытием цикла и образованием полимерной цепи [46-49]. Макроциклические олигомеры могут быть переработаны в расплаве при более низких температурах, чем соответствующие высокомолекулярные аналоги из-за более низкой вязкости расплава. Более того, при дальнейшем окислении олигомеров происходит раскрытие цикла и образование линейного полимера с высокими значениями молекулярной массы. Макроциклические олигофениленсульфиды нашли применение в качестве термостойких и коррозионных адгезивов, покрывающих агентов для различных наполнителей, термопластичных клеев и в качестве матрицы для композиционных материалов [50-52].

Большинство синтезированных циклических ПФС были получены из дитиолов с использованием йода в качестве окислителя [53], тетрамеры также могут быть получены в диметилсульфоксиде окислением п-тетра-фторбензентидиола. Авторы [54] синтезировали циклические ароматические дисульфидные олигомеры на основе 4,4'-тиобис(бензолтиола) в диметилацетамиде. В качестве катализатора в синтезе использовали хлорид меди, а в качестве аминного лиганда – N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин.

ВЫВОДЫ

Таким образом, из рассмотренного выше обзора можно сделать вывод, что на сегодняшний день нуклеофильная поликонденсация *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии карбонатов щелочных металлов является основным методом и единственным промышленно доступным способом получения линейного кристаллического ПФС. Введение новых звеньев в полимерную матрицу позволяет в зависимости от поставленных задач варьировать характеристики полимерного материала в широком диапазоне свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 г. Идентификатор проекта: RFMEF157717X0240.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Flory P.J.** Principles of polymer chemistry. Cornell University press. 1953. 672 p.
2. **Tasker H.S.** The action of mercaptans on acide chlorides. Part II. The acide chlorides of phosphorus, sulphur, and nitrogen. *J. Chem. Soc.* 1909. V. 95. P. 1910-1918.
3. **Beckurts H.R.** Synthese aromatischer sulfide. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1978. V. 5. P. 2066-2070.
4. **Lenz R.W.** Phenylene sulfide polymers. III. The Synthesis of Linear Polyphenylene Sulfide. *J. Polymer Sci.* 1962. V. 58. P. 351-367. DOI: 10.1002/pol.1962.1205816620.
5. **Carrington W.K., Handlovits C.E., Lenz R.W.** Method for preparing linear polyarylene sulfide. Patent USA N 3274165. 1966.
6. **Саламов А.Х., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Ялхороева М.А., Султыгова З.Х.** Полифениленсульфид как суперконструкционный полимер. *Изв. Кабард.-Балкар. гос. ун-та.* 2017. Т. 7. № 2. С. 56-58.
7. **Macallum A.D.** Mixed phenylene sulfide resins. Patent USA N 2513188. 1950.
8. **Korneeva L.A., Nedel'kin V.I., Zachernyuk B.A., Kuleshov N.V.** Synthesis of Aromatic Polysulfides on the Basis of Sulfur and Naphthalene. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 12. P. 1958-1962. DOI: 10.1134/S10704272150120095.
9. **Rahate A.S., Nemade K.R., Waghuley S.A.** Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications. *Rev. Chem. Eng.* 2013. V. 29. N 6. P. 471-489. DOI: 10.1515/revce-2012-0021.
10. **Pearson T.G.** The polysulphides of the alkali metals. Part II. Lithium. *J. Chem. Soc.* 1931. P. 413-420. DOI:10.1039/JR9310000413.
11. **Roberts J.D.** Rearrangement in the reaction of chlorobenzene-1-Cl4 with potassium amide. *J. Am. Chem. Soc.* 1953. P. 3290-3291. DOI: 10.1021/ja01109a523.
12. **Lenz R.W.** Phenylene sulfide polymers. I. Mechanism of the Macallum polymerization. *J. Polymer Sci.* 1959. V. 41. P. 333-358.
13. **Wang X., Li Zh., Zhang M., Cheng B.** Preparation of a polyphenylene sulfide membrane from a ternary polymer/solvent/non-solvent system by thermally induced phase separation. *RSC Advances.* 2017. V. 7. N 17. P. 10503-10516. DOI: 10.1039/C6RA28762J.
14. **Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Микитаев А.К.** Разработка эффективного способа получения полифениленсульфида. *Материаловедение.* 2017. № 11. С. 32-36.
15. **Li H., Lv G., Zhang G., Yan Y.** Synthesis and characterization of novel Polyphenylene sulfide (PPS) containing chromophore in the main chain. *Polymer Internat.* 2014. V. 63. N 9. P. 1707-1714. DOI: 10.1002/pi.4698.
16. **Lopez L.C., Wilkes G.L.** Poly(p-phenylene sulfide) - an overview of an important engineering thermoplastic. *J. Macromolec. Sci.* 2007. V. 29. P. 83-151. DOI: 10.1080/07366578908055165.
17. **Konno A., Takaki K., Sakabe H.** Production process of poly(arylene sulfide) whose content of terminal halogen group has been reduced. Patent USA N 8680230. 2008.
18. **Campbell R.W.** Arylene sulfide copolymer production. Patent USA N 3966688. 1976.
19. **Campbell R.W.** Scoggins Lacey E. Soluble arylene sulfide polymers. Patent USA N 3869434. 1975.
20. **Неделькин В.И., Зачернок Б.А., Андрианова О.Б.** Органические полимеры на основе элементарной серы и ее простейших соединений. *Рос. хим. журн.* 2005. Т. 49. № 6. P. 3-10.

REFERENCES

1. **Flory P.J.** Principles of polymer chemistry. Cornell University press. 1953. 672 p.
2. **Tasker H.S.** The action of mercaptans on acide chlorides. Part II. The acide chlorides of phosphorus, sulphur, and nitrogen. *J. Chem. Soc.* 1909. V. 95. P. 1910-1918.
3. **Beckurts H.R.** Synthese aromatischer sulfide. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1978. V. 5. P. 2066-2070.
4. **Lenz R.W.** Phenylene sulfide polymers. III. The Synthesis of Linear Polyphenylene Sulfide. *J. Polymer Sci.* 1962. V. 58. P. 351-367. DOI: 10.1002/pol.1962.1205816620.
5. **Carrington W.K., Handlovits C.E., Lenz R.W.** Method for preparing linear polyarylene sulfide. Patent USA N 3274165. 1966.
6. **Salamov A.Kh., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Baikaziev A.E., Khashirova S.Yu., Yalkhoroeva M.A., Sultygova Z.Kh.** Polyphenylene sulfide as a superconstructing polymer. *Proc. Kabard.-Balkar. State University.* 2017. V. 7. N 2. P. 56-58 (in Russian).
7. **Macallum A.D.** Mixed phenylene sulfide resins. Patent USA N 2513188. 1950.
8. **Korneeva L.A., Nedel'kin V.I., Zachernyuk B.A., Kuleshov N.V.** Synthesis of Aromatic Polysulfides on the Basis of Sulfur and Naphthalene. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 12. P. 1958-1962. DOI: 10.1134/S10704272150120095.
9. **Rahate A.S., Nemade K.R., Waghuley S.A.** Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications. *Rev. Chem. Eng.* 2013. V. 29. N 6. P. 471-489. DOI: 10.1515/revce-2012-0021.
10. **Pearson T.G.** The polysulphides of the alkali metals. Part II. Lithium. *J. Chem. Soc.* 1931. P. 413-420. DOI:10.1039/JR9310000413.
11. **Roberts J.D.** Rearrangement in the reaction of chlorobenzene-1-Cl4 with potassium amide. *J. Am. Chem. Soc.* 1953. P. 3290-3291. DOI: 10.1021/ja01109a523.
12. **Lenz R.W.** Phenylene sulfide polymers. I. Mechanism of the Macallum polymerization. *J. Polymer Sci.* 1959. V. 41. P. 333-358.
13. **Wang X., Li Zh., Zhang M., Cheng B.** Preparation of a polyphenylene sulfide membrane from a ternary polymer/solvent/non-solvent system by thermally induced phase separation. *RSC Advances.* 2017. V. 7. N 17. P. 10503-10516. DOI: 10.1039/C6RA28762J.
14. **Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Mikitaev A.K.** Development of an effective way to produce polyphenylene sulfide. *Materialovedenie.* 2017. N 11. P. 32-36 (in Russian).
15. **Li H., Lv G., Zhang G., Yan Y.** Synthesis and characterization of novel Polyphenylene sulfide (PPS) containing chromophore in the main chain. *Polymer Internat.* 2014. V. 63. N 9. P. 1707-1714. DOI: 10.1002/pi.4698.
16. **Lopez L.C., Wilkes G.L.** Poly(p-phenylene sulfide) - an overview of an important engineering thermoplastic. *J. Macromolec. Sci.* 2007. V. 29. P. 83-151. DOI: 10.1080/07366578908055165.
17. **Konno A., Takaki K., Sakabe H.** Production process of poly(arylene sulfide) whose content of terminal halogen group has been reduced. Patent USA N 8680230. 2008.
18. **Campbell R.W.** Arylene sulfide copolymer production. Patent USA N 3966688. 1976.
19. **Campbell R.W.** Scoggins Lacey E. Soluble arylene sulfide polymers. Patent USA N 3869434. 1975.

21. **Gu A., Li Z., Liu Sh., Gong T., Yu Z.** Synthesis and characterization of poly(phenylene sulfide ether) by reduction of poly(phenylenesulfoxide ether sulfide ether) precursor. *J. Polymer Res.* 2013. P. 1-8. DOI: 10.1007/s10965-013-0327-x.
22. **Gu A., Li Z., Yu Z., Xu L.** Molecular Weight Determination of Poly(phenylene sulfide ether). *Appl. Polymer.* 2013. P. 3682-3686. DOI: 10.1002/app.39022.
23. **Wiles K.B., Wang F., McGrath J.E.** Directly Copolymerized poly(arylene sulfide sulfone) disulfonated copolymers for PEM-based fuel cell systems. I. Synthesis and characterization. *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* 2005. V. 43. P. 2964-2976. DOI: 10.1002/pola.20744.
24. **Liu Y., Bhatnagar A., Ji Q., Riffle J.S., McGrath J.E., Geibel J.F., Kashiwagi T.** Influence of polymerization conditions on the molecular structure stability and physical behavior of poly(phenylene sulfide sulfone) homopolymers. *Polymer.* 2000. V. 41. P. 5137-5146. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00571-6.
25. **Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Шаоева З.З., Шабатокова Р.Х., Кучменова Р.З., Хаширова С.Ю.** Синтез и свойства полифениленэфир-сульфидсульфонов. *Изв. Кабард.-Балкар. гос. ун-та.* 2017. Т. 8. № 1. С. 59-62.
26. **Branchi M., Gigli M., Mecheri B., Porcellinis D., Licoccia S., D'Epifanio A.** Poly(phenylene sulfide sulfone) based membranes with improved stability for vanadium redox flow batteries. *J. Materials Chem. A.* 2017. V. 5. P. 18845-18853. DOI: 10.1039/C7TA03046K.
27. **Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Ловков С.С., Урман Я.Г., Чеботарёв В.П.** Синтез и свойства сополимеров поли(ариленэфирсульфон-стат-ариленсульфидсульфон). *Пласт. массы.* 2009. № 6. С. 18-23.
28. **Дорошенко Ю.Е., Ловков С.С., Чеботарёв В.П.** Исследование синтеза и свойств полиариленэфирсульфидсульфонов. *Пласт. массы.* 2011. № 1. С. 35-39.
29. **Ловков С.С., Чеботарёв В.П., Пуцылов И.А., Смирнов С.С.** Синтез и свойства поли(ариленэфирсульфидсульфон)ов. Тез. докл. 13-ой Междун. конф. молод. уч., студ. и асп. «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». 2009. С. 136.
30. **Shogbon Ch.B., Brousseau J.-L., Zhang H., Benicewicz B.C., Akpalu Y.A.** Determination of the molecular parameters and studies of the chain conformation of polybenzimidazole in DMAc/LiCl. *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 9409-9418. DOI: 10.1021/ma0609836.
31. **Jiang C., Jie X., Wang L., Cheng Y., Liu D., Liu J., Cao Y.** Novel reverse-selective poly(2,5-benzimidazole) derivatives for membrane-based gas separation. *High Performance Polymers.* 2015. V. 27. N 2. P. 135-144. DOI: 10.1177/0954008314541709.
32. **Pogorzelec-Glaser K., Rachocki A., Lawniczak P., Lapinski A., Tritt-Goc J.** Synthesis and characterization of a new proton-conducting material based on imidazole and selenic acid. *Solid State Ionics.* 2012. V. 227. P. 96-101. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.09.021.
33. **Kumbharkar S.C., Li K.** Structurally modified polybenzimidazole hollow fibre membranes with enhanced gas permeation properties. *J. Membrane Sci.* 2012. V. 415-416. P. 793-800. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.05.071.
20. **Nedelkin V.I., Zachernyuk B.A., Andrianova O.B.** Organic polymers based on elemental sulfur and its simplest compounds. *Ross. Khim. Zhurn.* 2005. V. 49. N 6. P. 3-10 (in Russian).
21. **Gu A., Li Z., Liu Sh., Gong T., Yu Z.** Synthesis and characterization of poly(phenylene sulfide ether) by reduction of poly(phenylenesulfoxide ether sulfide ether) precursor. *J. Polymer Res.* 2013. P. 1-8. DOI: 10.1007/s10965-013-0327-x.
22. **Gu A., Li Z., Yu Z., Xu L.** Molecular Weight Determination of Poly(phenylene sulfide ether). *Appl. Polymer.* 2013. P. 3682-3686. DOI: 10.1002/app.39022.
23. **Wiles K.B., Wang F., McGrath J.E.** Directly Copolymerized poly(arylene sulfide sulfone) disulfonated copolymers for PEM-based fuel cell systems. I. Synthesis and characterization. *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* 2005. V. 43. P. 2964-2976. DOI: 10.1002/pola.20744.
24. **Liu Y., Bhatnagar A., Ji Q., Riffle J.S., McGrath J.E., Geibel J.F., Kashiwagi T.** Influence of polymerization conditions on the molecular structure stability and physical behavior of poly(phenylene sulfide sulfone) homopolymers. *Polymer.* 2000. V. 41. P. 5137-5146. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00571-6.
25. **Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Zhansitov A.A., Shaoyeva Z.Z., Shabatokova R.Kh., Kuchmenova R.Z., Khashirova S.Yu.** Synthesis and properties of polyphenylene ether sulfides. *Izv. Kabard.-Balkar. Gos. Un-ta.* 2017. V. 8. N 1. P. 59-62 (in Russian).
26. **Branchi M., Gigli M., Mecheri B., Porcellinis D., Licoccia S., D'Epifanio A.** Poly(phenylene sulfide sulfone) based membranes with improved stability for vanadium redox flow batteries. *J. Materials Chem. A.* 2017. V. 5. P. 18845-18853. DOI: 10.1039/C7TA03046K.
27. **Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Lovkov S.S., Uрман Ya.G., Chebotaryov V.P.** Synthesis and properties of copolymers of poly(arylene ether sulfone arylene sulfide sulfone). *Plast. Massy.* 2009. N 6. P. 18-23 (in Russian).
28. **Doroshenko Yu.E., Lovkov S.S., Chebotarev V.P.** Investigation of the synthesis and properties of polyarylene ether sulfidesulfones. *Plast. Massy.* 2011. N 1. P. 35-39 (in Russian).
29. **Lovkov S.S., Chebotarev V.P., Putsylov I.A., Smirnov S.S.** Synthesis and properties of poly(arylene ether sulfide sulfone). Abs. 13th Internat. Conf. young sci., stud. and graduate students "Synthesis, study of properties, modification and processing of high-molecular compounds - V Kirpichnikov readings". 2009. P. 136.
30. **Shogbon Ch.B., Brousseau J.-L., Zhang H., Benicewicz B.C., Akpalu Y.A.** Determination of the molecular parameters and studies of the chain conformation of polybenzimidazole in DMAc/LiCl. *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 9409-9418. DOI: 10.1021/ma0609836.
31. **Jiang C., Jie X., Wang L., Cheng Y., Liu D., Liu J., Cao Y.** Novel reverse-selective poly(2,5-benzimidazole) derivatives for membrane-based gas separation. *High Performance Polymers.* 2015. V. 27. N 2. P. 135-144. DOI: 10.1177/0954008314541709.
32. **Pogorzelec-Glaser K., Rachocki A., Lawniczak P., Lapinski A., Tritt-Goc J.** Synthesis and characterization of a new proton-conducting material based on imidazole and selenic acid. *Solid State Ionics.* 2012. V. 227. P. 96-101. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.09.021.

34. **Li Zh., Zhang G., Li Y., Yang J.** Novel homo- and co-poly(p-phenylene ether sulfone benzimidazole/sulfide sulfone benzimidazole)s: synthesis and properties. *J. Polymer Res.* 2015. V. 22. N 75. P. 1-11. DOI: 10.1007/s10965-015-0724-4.
35. **Mehdipour-Ataei Sh., Hatami M.** Aromatic poly(sulfone sulfide amide imide)s as new types of soluble thermally stable polymers. *Polymer. Advan. Technol.* 2007. V. 18. P. 292-298. DOI: 10.1002/pat.864.
36. **Chen Q., Yang J., Long Sh.** Synthesis and characterization of novel polyarylene sulfide. *J. Wuhan Univers. Technol.* 2007. V. 22. N 2. P. 276-278. DOI: 10.1007/s11595-005-2276-7.
37. **Suzuki Y., Higashihara T., Ando Sh., Ueda M.** Synthesis and characterization of high refractive index and high abbe's number poly(thioether sulfone)s based on tricyclo[5.2.1.0_{2,6}]decane moiety. *Macromolecules.* 2012. V. 45. N 8. P. 3402-3408. DOI: 10.1021/ma300379w.
38. **Wang Y. Zhanga G., Zhang M., Fan Y., Liu B., Yang J.** Synthesis and characterization of poly(p-arylene sulfide ketone/schiff base) copolymers. *Chin. J. Polymer Sci.* 2012. V. 30. N 3. P. 370-377. DOI: 10.1039/B909491A.
39. **Yan G., Li Zh., Zhang G., Ren H., Yuan Sh., Li Y., Yang J.** High molecular weight poly(p-arylene sulfide ketone): synthesis and membrane-forming properties. *J. Polymer Res.* 2016. P. 1-9. DOI: 10.1007/s10965-016-0948-y.
40. **Liang Z., Chen K., Meng Y., Hay A.** Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic aromatic sulfide oligomers. *Polymer Internat.* 2004. V. 53. P. 1845-1850. DOI: 10.1002/pi.1594.
41. **Zhao Y. F., Xiao M., Ge X., Wang S., Meng Y.** Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic (arylenethioether ketone) oligomers. *Polymer. Advan. Technol.* 2006. V. 17. P. 386-390. DOI: 10.1002/pat.724.
42. **Wang Y., Zhang G., Zhang M., Fan Y., Liu B., Yang J.** Synthesis and characterization of poly(p-arylene sulfide ketone/schiff base) copolymers. *Chin. J. Polymer Sci.* 2012. V. 30. N 3. P. 370-377. DOI: 10.1007/s10118-012-1124-4.
43. **Xu Sh., Yang J., Long Sh., Chen Y., Li G.** Synthesis and characterization of poly(p-phenylene sulfide sulfone/ketone) copolymer. *Polymer Bull.* 2005. V. 54. P. 251-261. DOI: 10.1007/s00289-005-0392-3.
44. **Chen Ch., Liu Ch., Zhang G., Yang J., Long Sh.** Synthesis and characterization of polyarylene sulfide sulfone/ketone amide. *Front. Chem. China.* 2009. V. 4. N 1. P. 114-119. DOI: 10.1007/s11458-009-0015-x.
45. **Mellace A., Hanson J. E., Gripenburg J.** Hyperbranched Poly(phenylene sulfide) and Poly(phenylenesulfone). *Chem. Materials.* 2005. V. 17. N 7. P. 1812-1817. DOI: 10.1021/cm048376p.
46. **Zhao Y. F., Xiao M., Ge X. C., Wang S. J., Meng Y. Z.** Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic (arylene thioether ketone) oligomers. *Polymer. Advan. Technol.* 2006. V. 17. P. 386-390. DOI: 10.1002/pat.724.
47. **Chen K., Liang Z.A., Meng Y.Z., Hay A.S.** Synthesis and ring-opening polymerization of co-cyclic(aromatic aliphatic disulfide) oligomers. *Polymer. Advan. Technol.* 2003. V. 14. P. 719-728. DOI: 10.1002/pat.416.
48. **Chen K., Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S.** One-step synthesis and ring-opening polymerization of novel macrocyclic(arylene multisulfide) oligomers. *J. Appl. Polymer Sci.* 2004. V. 91. P. 735-741. DOI: 10.1002/app.13209.
33. **Kumbharkar S.C., Li K.** Structurally modified polybenzimidazole hollow fibre membranes with enhanced gas permeation properties. *J. Membrane Sci.* 2012. V. 415-416. P. 793-800. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.05.071.
34. **Li Zh., Zhang G., Li Y., Yang J.** Novel homo- and co-poly(p-phenylene ether sulfone benzimidazole/sulfide sulfone benzimidazole)s: synthesis and properties. *J. Polymer Res.* 2015. V. 22. N 75. P. 1-11. DOI: 10.1007/s10965-015-0724-4.
35. **Mehdipour-Ataei Sh., Hatami M.** Aromatic poly(sulfone sulfide amide imide)s as new types of soluble thermally stable polymers. *Polymer. Advan. Technol.* 2007. V. 18. P. 292-298. DOI: 10.1002/pat.864.
36. **Chen Q., Yang J., Long Sh.** Synthesis and characterization of novel polyarylene sulfide. *J. Wuhan Univers. Technol.* 2007. V. 22. N 2. P. 276-278. DOI: 10.1007/s11595-005-2276-7.
37. **Suzuki Y., Higashihara T., Ando Sh., Ueda M.** Synthesis and characterization of high refractive index and high abbe's number poly(thioether sulfone)s based on tricyclo[5.2.1.0_{2,6}]decane moiety. *Macromolecules.* 2012. V. 45. N 8. P. 3402-3408. DOI: 10.1021/ma300379w.
38. **Wang Y. Zhanga G., Zhang M., Fan Y., Liu B., Yang J.** Synthesis and characterization of poly(p-arylene sulfide ketone/schiff base) copolymers. *Chin. J. Polymer Sci.* 2012. V. 30. N 3. P. 370-377. DOI: 10.1039/B909491A.
39. **Yan G., Li Zh., Zhang G., Ren H., Yuan Sh., Li Y., Yang J.** High molecular weight poly(p-arylene sulfide ketone): synthesis and membrane-forming properties. *J. Polymer Res.* 2016. P. 1-9. DOI: 10.1007/s10965-016-0948-y.
40. **Liang Z., Chen K., Meng Y., Hay A.** Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic aromatic sulfide oligomers. *Polymer Internat.* 2004. V. 53. P. 1845-1850. DOI: 10.1002/pi.1594.
41. **Zhao Y. F., Xiao M., Ge X., Wang S., Meng Y.** Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic (arylenethioether ketone) oligomers. *Polymer. Advan. Technol.* 2006. V. 17. P. 386-390. DOI: 10.1002/pat.724.
42. **Wang Y., Zhang G., Zhang M., Fan Y., Liu B., Yang J.** Synthesis and characterization of poly(p-arylene sulfide ketone/schiff base) copolymers. *Chin. J. Polymer Sci.* 2012. V. 30. N 3. P. 370-377. DOI: 10.1007/s10118-012-1124-4.
43. **Xu Sh., Yang J., Long Sh., Chen Y., Li G.** Synthesis and characterization of poly(p-phenylene sulfide sulfone/ketone) copolymer. *Polymer Bull.* 2005. V. 54. P. 251-261. DOI: 10.1007/s00289-005-0392-3.
44. **Chen Ch., Liu Ch., Zhang G., Yang J., Long Sh.** Synthesis and characterization of polyarylene sulfide sulfone/ketone amide. *Front. Chem. China.* 2009. V. 4. N 1. P. 114-119. DOI: 10.1007/s11458-009-0015-x.
45. **Mellace A., Hanson J. E., Gripenburg J.** Hyperbranched Poly(phenylene sulfide) and Poly(phenylenesulfone). *Chem. Materials.* 2005. V. 17. N 7. P. 1812-1817. DOI: 10.1021/cm048376p.
46. **Zhao Y. F., Xiao M., Ge X. C., Wang S. J., Meng Y. Z.** Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic (arylene thioether ketone) oligomers. *Polymer. Advan. Technol.* 2006. V. 17. P. 386-390. DOI: 10.1002/pat.724.
47. **Chen K., Liang Z.A., Meng Y.Z., Hay A.S.** Synthesis and ring-opening polymerization of co-cyclic(aromatic aliphatic disulfide) oligomers. *Polymer. Advan. Technol.* 2003. V. 14. P. 719-728. DOI: 10.1002/pat.416.

49. **Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S.** Synthesis of cocyclic(arylene disulfide) oligomers and their adhesion properties as heating-melt adhesive. *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5215-5224. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00007-6.
50. **Colquhoun H.M., Zolotukhin M.G., Zhu Zh., Hodge P., Williams D.J.** Spontaneous ring-opening polymerization of macrocyclic aromatic thioether ketones under transient high-temperature conditions. *Macromol. Rapid Commun.* 2004. V. 25. P. 808-811. DOI: 10.1002/marc.200300310.
51. **Du X.S., Xiao M., Meng Y.Z., Hay A.S.** Facile synthesis of exfoliated and highly conductive poly(arylene disulfide)/graphite nanocomposites. *Polymer. Advan. Technol.* 2004. V. 15. P. 320-323. DOI: 10.1002/pat.457.
52. **Song L.N., Xiao M., Li X.H., Meng Y.Z.** Short carbon fiber reinforced electrically conductive aromatic polydisulfide/expanded graphite nanocomposites. *Materials Chem. Phys.* 2005. V. 93. P. 122-128. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.033.
53. **Zhang G.J., Ren H., Li D., Long Sh., Yang J.** Synthesis of highly refractive and transparent poly(arylene sulfide) based on 4,6-dichloropyrimidine and 3,6-dichloropyridazine. *Polymer*. 2013. V. 54. P. 601-606. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.12.008.
54. **Horiuchi S., Yamamoto D., Kaiho S., 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.
48. **Chen K., Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S.** One-step synthesis and ring-opening polymerization of novel macrocyclic(arylene multisulfide) oligomers. *J. Appl. Polymer Sci.* 2004. V. 91. P. 735-741. DOI: 10.1002/app.13209.
49. **Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S.** Synthesis of cocyclic(arylene disulfide) oligomers and their adhesion properties as heating-melt adhesive. *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5215-5224. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00007-6.
50. **Colquhoun H.M., Zolotukhin M.G., Zhu Zh., Hodge P., Williams D.J.** Spontaneous ring-opening polymerization of macrocyclic aromatic thioether ketones under transient high-temperature conditions. *Macromol. Rapid Commun.* 2004. V. 25. P. 808-811. DOI: 10.1002/marc.200300310.
51. **Du X.S., Xiao M., Meng Y.Z., Hay A.S.** Facile synthesis of exfoliated and highly conductive poly(arylene disulfide)/graphite nanocomposites. *Polymer. Advan. Technol.* 2004. V. 15. P. 320-323. DOI: 10.1002/pat.457.
52. **Song L.N., Xiao M., Li X.H., Meng Y.Z.** Short carbon fiber reinforced electrically conductive aromatic polydisulfide/expanded graphite nanocomposites. *Materials Chem. Phys.* 2005. V. 93. P. 122-128. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.033.
53. **Zhang G.J., Ren H., Li D., Long Sh., Yang J.** Synthesis of highly refractive and transparent poly(arylene sulfide) based on 4,6-dichloropyrimidine and 3,6-dichloropyridazine. *Polymer*. 2013. V. 54. P. 601-606. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.12.008.
54. **Horiuchi S., Yamamoto D., Kaiho S., 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.

Поступила в редакцию 08.05.2018

Принята к опубликованию 28.01.2019

Received 08.05.2018

Accepted 28.01.2019