

Управление модулем упругости полифениленсульфонов на стадии синтеза

И. В. Долбин, Ж. И. Курданова, А. С. Шабаев, С. Ю. Хаширова

Изучено молекулярно-массовое распределение полифениленсульфонов, синтезированных при варьировании растворителей. При этом обнаружено, что степень разветвленности образующейся структуры зависит от сольватирующей способности апротонного дипольного растворителя. Показано влияние природы растворителя на физико-механические характеристики конечного полимера. Предложен ряд соотношений, демонстрирующих зависимость модуля упругости полимеров от их температуры стеклования, а также структурных и молекулярных характеристик, обусловленных природой растворителя. Указанные соотношения дают возможность достаточно точно количественно описать модуль упругости. Рассмотрена возможность регулирования этого параметра уже на стадии синтеза полимеров.

Ключевые слова: полифениленсульфон, синтез, природа растворителя, молекулярно-массовое распределение, модуль упругости, температура стеклования, структура, фрактальная размерность.

Введение

Модуль упругости любых материалов, в том числе и полимеров, является одной из наиболее важных механических характеристик, которая дает представление о жесткости материала [1]. Широко распространенные оценки модуля упругости E с использованием метода групповых вкладов дают, по существу, зависимость этого параметра от химического строения полимера, т. е. при этом не учитывают влияния физической структуры [2]. Однако в настоящее время хорошо известны методы регулирования именно физической структуры полимерных материалов при неизменном химическом строении, например, при учете физического старения, использования разных растворителей как при получении пленочных образцов полимеров [3], так и в процессе их синтеза [4]. Так, в работе [3] было показано, что вариация растворите-

ля, применяемого для получения пленочных образцов одного и того же полимера, позволяет добиться изменения их модуля упругости примерно в 2,5 раза.

Исходя из вышесказанного, целью настоящей работы является разработка методов оценки модуля упругости полимеров с учетом физических факторов и изыскание способа его целенаправленного изменения уже в процессе синтеза.

Экспериментальная часть

В работе молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии. Анализ проводили на приборе Agilent 1100 с UV-VIS детектором, используя длины волн 270, 280, 300 нм, и двумя колонками U-Styragel Linear «Waters». В качестве элюента использован хлороформ, концентрация раствора 1 мг/мл, скорость потока 1 мл/мин и температура 25 °С. Расчеты молекулярно-массового распределения (ММР) и средних молекулярных масс (ММ) проводили с помощью программы «Clarity».

Метод турбидиметрического титрования использован для изучения полидисперсности полимеров. Анализ 0,01 % раствора полимера в хлороформе проводили на приборе ФЭК-56М. В качестве осадителя использован изопропиловый спирт.

Значения приведенной вязкости определяли в диметилацетамиде (ДМАА) при 25 °С для растворов 0,1 г полимера в 20 мл растворителя на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0,34 мм. Расчет $\eta_{пр}$ [дл/г] осуществляли по формуле:

Долбин Игорь Викторович, старший научный сотрудник, к.х.н.

Курданова Жанна Иналовна, старший научный сотрудник.

Шабаев Альберт Семенович, старший научный сотрудник, к.х.н.

Хаширова Светлана Юрьевна, зав. кафедрой, профессор, д.х.н.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова.

Россия, 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Тел. +7(928) 715-10-14.

E-mail: i_dolbin@mail.ru, kurdanova09@mail.ru,

albertshabaev53@mail.ru, sveta.daova@mail.ru

Статья поступила в редакцию 9 октября 2017 г.

© Долбин И. В., Курданова Ж. И., Шабаев А. С., Хаширова С. Ю., 2017

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\tau_1/\tau_0 - 1}{c}, \quad (1)$$

где τ_0 – среднее значение времени истечения растворителя, сек; τ_1 – среднее значение времени истечения раствора полимера, сек; c – концентрация раствора.

Исследование процессов сшивания и термической деструкции полифениленсульфонов проведены методом газовой хроматографии на хроматографе «ЦВЕТ-800».

Ударную вязкость по Изоду полимеров определяли на маятниковом копре «Bluimacttester» (Великобритания) согласно ГОСТ 19109-84.

Определение модуля упругости на изгиб проводили на универсальной испытательной машине GT-2000, соответствующую ГОСТ 4648-71. Образцы для определения модуля упругости на изгиб готовились методом литья под давлением брусков размером 4×10×80 мм.

Модуль упругости при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) вычисляется по формуле (2):

$$\sigma_{\text{изг}} = M/W, \quad (2)$$

где M – изгибающий момент, кДж/м²; $W = bh^2/6$ – момент сопротивления поперечного сечения образца, см³; b – ширина в середине образца, см; h – толщина в середине образца, см.

Прочность на разрыв и относительное удлинение определяли у образцов в виде лопатки длиной 150 мм, шириной рабочей части 10 мм, толщиной 4 мм в соответствии с ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение», ГОСТ 4648-71 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб» и ГОСТ 9550-81 «Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе».

Также использованы литературные данные по величинам модуля упругости E , предела текучести σ_T , температуры стеклования (плавления) T_c ($T_{\text{пл}}$) и плотности энергии когезии $\epsilon_{\text{ког}}$ для полифениленсульфонов (ПФС) [5].

Результаты и обсуждение

Для изучения влияния природы растворителя на свойства полифениленсульфона была проведена серия синтезов в таких растворителях как диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП) и диметилсульфоксид (ДМСО).

Исследование реологических свойств полученных полимеров показало, что образцы, синтезированные в ДМСО и в N-метилпирролидоне, имеют более высокую вязкость расплава по сравнению с образцами, полученными в диметилацетамиде, что может объясняться процессами структурирования (сшивания), происходящими при

температурах переработки полимера. Известно [6–9], что при температурах 300–425 °С концевые феноксильные группы полиэфирсульфонов присоединяются к феноленовым фрагментам макроцепи, что приводит к отщеплению атома водорода от фенольного кольца, способствуя их сшивке.

Для выяснения влияния природы растворителя на процессы структурирования полифениленсульфона методом газовой хроматографии с использованием специально сконструированной ячейки [10] были проведены исследования процессов сшивания полифениленсульфонов, полученных в различных растворителях. О степени сшивки судили по количеству выделяемого водорода при нагревании полимера в интервале температур 250–450 °С. По данным термогравиметрического анализа, начало интенсивных потерь в весе полифениленсульфона как в инертной среде, так и на воздухе лежит в интервале температур 480–500 °С. Поэтому при температурах, предшествующих началу интенсивных потерь в весе источником образования водорода могут быть лишь процессы структурирования. Подтверждением последнего служит значительное увеличение количеств выделившегося водорода для всех образцов выше 450 °С [10].

Известно [11], что блокирование концевых гидроксильных групп полиэфирсульфонов позволяет предотвратить процессы структурирования, повысить термостабильность и улучшить перерабатываемость полимеров. В работах [6, 12] также доказано, что лабильные концевые гидроксильные группы полиэфирсульфонов инициируют процессы термоокисления полимера, что требует их блокирования, например, избытком хлорсодержащего мономера.

Это приобретает особенно большое значение, если учесть, что полнотой блокирования концевых ОН-групп, определяется стабильность полифениленсульфона при термических воздействиях (в условиях грануляции, переработки в изделия, эксплуатации и т. п.).

С учетом выше сказанного исследовано влияние блокировки концевых ОН-групп на свойства полифениленсульфона. В качестве блокиратора был использован собственный дигалогенсодержащий мономер – (ДХДФС).

Как показали исследования, проведенные методом газовой хроматографии, выделение водорода при нагревании образцов полимеров полученных с блокированием концевых групп заметно уменьшилось, хотя для полифениленсульфона, синтезированного в N-МП и ДМСО количество выделяемого водорода по-прежнему заметно выше по сравнению с диметилацетамидом (рис. 1).

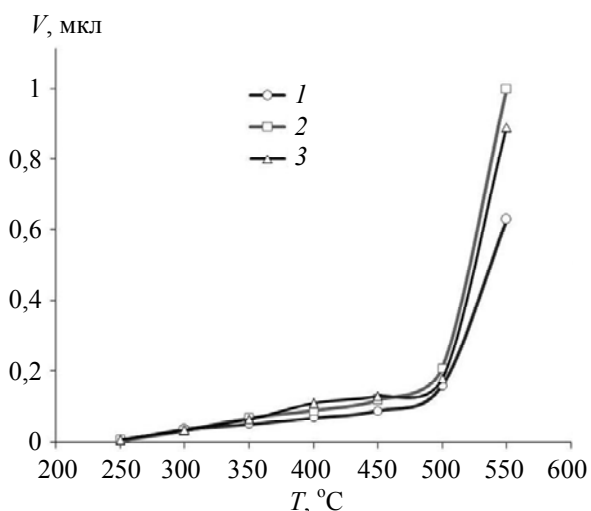


Рис. 1. Кинетические кривые выделения водорода ПФС, синтезированного с блокированием концевых групп ДХДФС в ДМАА (1), ДМСО (2), N-МП (3).

Для объяснения механизма влияния природы растворителя на технологические свойства полифениленсульфона и наблюдаемые процессы структурирования нами изучена полидисперсность полимеров, полученных в различных растворителях. Как известно [13], при прочих равных условиях синтеза полидисперсность весьма чувствительна к возникновению ветвления. Ни один из спектроскопических методов с достаточной надежностью не может уловить 2 % ветвящихся звеньев, тогда как метод ММР при степени завершенности реакции $p = 0,95$ покажет изменение полидисперсности на 15 %. Также известно [14], что вязкость расплава или раствора начиная с некоторого значения $M_{крит}$, величина которого характерна для данной системы, начинает зависеть от молекулярной массы в степени 3,4 ($M^{3,4}$). До $M_{крит}$ эта зависимость вязкости от ММ близка к линейной. Поэтому при одной и той же среднечисленной ММ реологические свойства полимера могут меняться в широких пределах при изменении полидисперсности, с чем может быть связано такое сильное различие показателей текучести расплавов полифениленсульфонов, синтезированных в различных растворителях.

Изучены кривые полидисперсности образцов полифениленсульфона, полученные в различных растворителях с блокированными концевыми группами.

В случае синтеза ПФС в ДМСО образец имеет наибольшую полидисперсность, а следовательно, более разветвленную структуру по сравнению с образцами, полученными в N-МП и ДМАА.

Очевидно, причина более широкого ММР полифениленсульфона, синтезированного в ДМСО, заключается в специфическом проявлении влияния природы растворителя на конформационное

состояние растущих цепей. Так, в растворителе с высокой сольватирующей способностью (ДМСО) энергия взаимодействия звеньев полимерной цепи с молекулами растворителя больше, чем звеньев между собой, вследствие чего размеры клубка увеличиваются, что приводит к более широкому ММР. В растворителе с более низкой сольватирующей способностью (ДМАА и N-МП) взаимодействие между звеньями цепи больше, чем с молекулами растворителя, клубок будет сжиматься, его размеры будут меньше, чем в невозмущенном состоянии и это приводит к относительному сужению ММР, что и наблюдается на кривых ММР образцов, синтезированных в растворителях с различной сольватирующей способностью.

Следует отметить, что блокировка концевых групп оказывает влияние на молекулярно-массовое распределение в полимерах, синтезированных во всех изученных растворителях. В качестве примера приведем ММР образца полифениленсульфона, полученного в ДМАА с блокировкой (рис. 2) и без блокировки концевых гидроксильных групп (рис. 3).

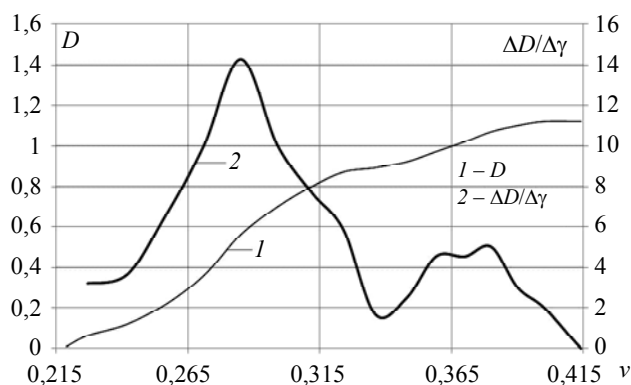


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение образца ПФС, синтезированного в ДМАА с блокированными концевыми группами.

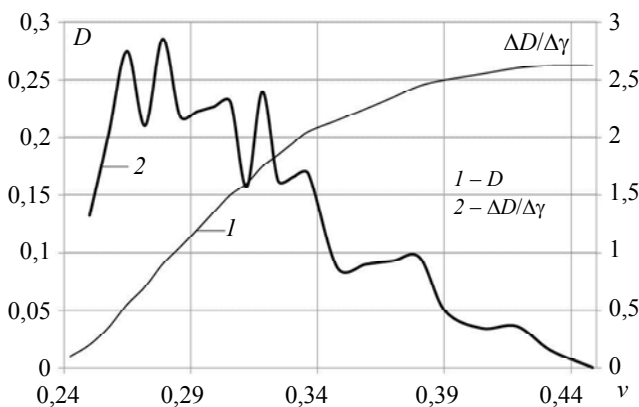


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение образца ПФС без блокировки концевых групп в ДМАА.

Как видно на рис. 3, ММР неблокированно-го ПФС имеет полимодальный характер, свидетельствующий о наличии большого количества фракции с разной молекулярной массой. Для ПФС с галогенсодержащими концевыми группами (рис. 2) характерно бимодальное ММР, имеющее один ярко выраженный пик, соответствующий определенной ММ, и второй пик, соответствующий низкомолекулярной фракции.

Проведенные исследования физико-механических свойств (таблица) образцов, полученных методом литья под давлением, показали, что полимеры, синтезированные в различных растворителях с заблокированными концевыми группами,

обладают близкими значениями механических свойств.

Полученные данные о влиянии природы апротонного диполярного растворителя и блокирования концевых функциональных групп на процессы структурообразования могут быть использованы для управления процессом синтеза ароматических полифениленсульфонов с комплексом заданных свойств [15]. В связи с этим представляло интерес сравнение данных о влиянии природы растворителя, полученных экспериментально, с теоретическими расчетами величин модуля упругости для рассматриваемых полимеров в рамках современных физических концепций.

Таблица

Сравнение физико-механических свойств полифениленсульфона, полученного в различных растворителях

Состав	A_p , кДж/м ² , б/н	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_p , МПа	σ_m , МПа	ε , %
ПФС в ДМАА	н/р	2390	2150	73	87,5	38,5
ПФС в ДМСО	194	2500	2030	73	88,0	20,0
ПФС в N-МП	н/р	2470	1880	65	81,5	15,0

Теоретические оценки и сравнение с экспериментом

В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [3] упорядоченные области (нанокластеры) трактуются как аналог кристаллитов с вытянутыми цепями, которые одновременно рассматриваются как многофункциональные узлы кластерной сетки макромолекулярных зацеплений с плотностью $v_{кл}$. Как показано в работе [3], для одного и того же полимера зависимости $E(v_{кл})$ линейны и экстраполируются к $E_0 \approx 0,7$ ГПа при $v_{кл} = 0$, т. е. величина E_0 является модулем упругости рыхлоупакованной матрицы структуры полимера. Относительная объемная доля нанокластеров $\varphi_{кл}$ является функцией $v_{кл}$ согласно формуле [3]:

$$\varphi_{кл} = S l_0 C_\infty v_{кл}, \quad (3)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы; l_0 – длина скелетной связи основной цепи полимера; C_∞ – характеристическое отношение.

Поэтому следует ожидать аналитической зависимости $E(\varphi_{кл})$ для рассматриваемых полимеров такого вида:

$$E = 0,70 + 3,3\varphi_{кл}, \quad (4)$$

где коэффициент 3,3 определен методом наилучшего соответствия теории и эксперимента.

В свою очередь, величину $\varphi_{кл}$ можно определить согласно следующим перколяционным соотношениям [3]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55} \quad (5)$$

для аморфных полимеров и

$$\varphi_{кл} = 0,03(1 - K)(T_{пл} - T)^{0,55} \quad (6)$$

для аморфно-кристаллических, где T – температура испытаний, принятая в настоящей работе равной 293 К; K – степень кристалличности, значения которой приведены в работе [5].

Сравнение величин модуля упругости, полученных экспериментально (значения E) и рассчитанных согласно уравнению (4) (значения E^T), для указанных выше полимеров дало хорошее соответствие теории и эксперимента [15].

Авторы [3] получили следующие простые соотношения между модулем упругости E и температурой стеклования T_c и молекулярными характеристиками полимера S и C_∞ :

$$E = 504 \left(\frac{S}{C_\infty} \right)^{1/2} \text{ [МПа]} \quad (7)$$

и

$$T_c = 117 \left(\frac{S}{C_\infty} \right)^{1/2} \text{ [К]}, \quad (8)$$

которые позволяют определить взаимосвязь между указанными характеристиками:

$$E = 4,31T_c \text{ [МПа]}. \quad (9)$$

Здесь и далее для аморфно-кристаллических полимеров вместо величины T_c используется тем-

пература плавления $T_{пл}$. Однако выяснилось, что коэффициент пропорциональности k между E и T_c не является постоянным, а варьируется для разных полимеров. Было обнаружено, что величина k зависит от плотности энергии когезии $\epsilon_{ког}$. В работе [15] получена зависимость $k(\epsilon_{ког})$ для рассматриваемых полимеров, которую можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$k = 0,0134(\epsilon_{ког} - 65), \quad (10)$$

где $\epsilon_{ког}$ дается в МДж/м³.

Тогда уравнение (9) можно переписать следующим образом:

$$E^T = 0,0134(\epsilon_{ког} - 65)T_c \text{ [МПа]}. \quad (11)$$

С учетом указанных уточнений проведено сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных согласно уравнению (11) величин модуля упругости E^T для указанных полимеров, которое вновь дало хорошее соответствие теории и эксперимента [15].

Можно предположить, что величина T_c ($T_{пл}$) связана с жесткостью полимерной цепи, а $\epsilon_{ког}$ – со структурой полимера. Структурным показателем, который характеризует ее в строгом физическом смысле термина, является фрактальная размерность d_f . Параметр d_f определяется распределением элементов системы (структуры) в пространстве. Размерность d_f можно определить согласно уравнению [16]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (12)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$); ν – коэффициент Пуассона, определяемый по результатам механических исследований с помощью соотношения [17]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (13)$$

где σ_T – предел текучести.

Определение зависимости плотности энергии когезии $\epsilon_{ког}$ от фрактальной размерности структуры d_f для рассматриваемых полимеров показало линейное снижение $\epsilon_{ког}$ по мере роста d_f , которое можно описать следующим эмпирическим уравнением [15]:

$$\epsilon_{ког} = 720 - 1440(d_f - 2,5) \text{ [МДж/м}^3\text{]}. \quad (14)$$

Подстановка уравнения (14) в формулу (11) позволяет получить следующее окончательное соотношение для определения модуля упругости:

$$E^T = 0,0134[655 - 1440(d_f - 2,5)]T_c \text{ [МПа]}. \quad (15)$$

Уравнение (15) демонстрирует, что для описания модуля упругости полимеров, которые являются термодинамически неравновесными твердыми телами, требуется, как минимум, два параметра порядка – d_f и T_c , которые характеризуют структуру полимера и жесткость его цепи. Эта тенденция согласуется с тенденцией, описываемой уравнением (4), поскольку величины d_f и $\phi_{кл}$ связаны между собой следующим соотношением [3]:

$$d_f = 3 - 6 \times 10^{-10} \left(\frac{\phi_{кл}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

где S дается в м².

Нетрудно видеть, что повышение $\phi_{кл}$ приводит к снижению d_f . На рис. 4 приведено сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных согласно уравнению (13) величин модуля упругости E^T для рассматриваемых полимеров [15]. Как и ранее, получено хорошее соответствие теории и эксперимента. Сравнение уравнений (4) и (16) демонстрирует, что величина модуля упругости полимеров определяется как структурой полимера, характеризуемой ее фрактальной размерностью d_f , так и его молекулярными характеристиками (S и C_∞), напрямую зависящими от природы апротонного диполярного растворителя и блокирования концевых групп.

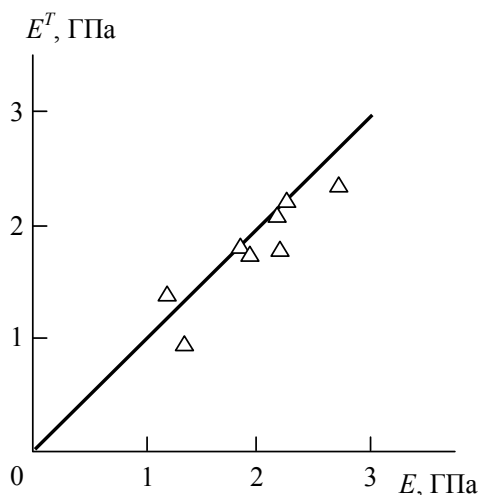


Рис. 4. Сравнение E^T , рассчитанных согласно уравнению (15), и полученных экспериментально значений модуля упругости E для рассматриваемых полимеров. Прямая линия дает соотношение 1:1.

Уравнение (15) позволяет регулировать величину E уже на стадии синтеза полимеров. Например, при синтезе в растворе размерность макромолекулярного клубка D_f определяется разностью параметров растворимости полимера и

растворителя $\Delta\delta$. Увеличение этой разности приводит к росту размерности D_f , которая связана с d_f следующим простым уравнением [4]:

$$d_f = 1,5D_f, \quad (17)$$

которое справедливо для линейных полимеров.

Рассмотрим этот постулат на примере синтеза полифениленсульфона в растворе. При синтезе ПФС в N,N-диметилацетамиде параметры растворимости равны 10,0 и 10,8 (кал/см³)^{1/2}, соответственно, или $\Delta\delta = 0,8$ (кал/см³)^{1/2}. Согласно зависимости $D_f(\Delta\delta)$ (см. рис. 1.4 в работе [4]), величина $\Delta\delta = 0,8$ (кал/см³)^{1/2} соответствует $D_f = 1,80$ или, согласно уравнению (17), $d_f = 2,70$. Оценка, согласно соотношению (15), дает величину $E^T = 2257$ МПа, что согласуется с экспериментальным значением $E = 2220$ МПа, полученным для ПФС, синтезированного в N,N-диметилацетамиде. Снижение D_f до 1,75 или d_f до 2,625 при $\Delta\delta \approx 0,6$ (кал/см³)^{1/2} приведет к росту модуля упругости ПФС до 2920 МПа, т. е. примерно на 30 %.

И, наконец, рассмотрим предельные значения модуля упругости полимеров согласно уравнению (15) при произвольной величине T_c ($T_{пл}$), например, для 400 К. Для $d_f = 2,95$, т. е. предельного значения d_f для реальных (физических) фракталов [16], величина $E^T = 37,5$ МПа, что является типичным значением модуля упругости для каучуков [18]. Для $d_f = 2,0$ $E^T = 7370$ МПа, что является предельным значением этого параметра для жесткоцепных полимеров [18]. Для ориентированных полимеров можно принять $D_f = 1$ или $d_f = 1,5$, согласно уравнению (17), и при T_c ($T_{пл}$) = 700 К для жесткоцепных полимеров получим $E^T = 19650$ МПа, что также близко к полученным экспериментальным значениям модуля упругости [19].

Выводы

В настоящей работе изучено молекулярно-массовое распределение полифениленсульфонов, синтезированных при варьировании растворителей. При этом обнаружено, что степень разветвленности образующейся структуры зависит от сольватирующей способности апротонного дипольного растворителя. Показано влияние природы растворителя на физико-механические характеристики конечного полимера. В частности, получено соотношение, которое показало, что модуль упругости полимеров является функцией двух параметров порядка, что типично для термодинамически неравновесных твердых тел, которыми являются твердофазные полимеры. Указанными параметрами порядка являются температура стеклования полимера, характеризующая жесткость

цепи полимера, и фрактальная размерность, характеризующая его структуру. Предложенная модель позволяет проводить оценку предельных значений модуля упругости полимеров. Исследована возможность регулирования указанного параметра уже на стадии синтеза полимеров с учетом природы апротонного дипольного растворителя и блокирования концевых групп. Получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента.

Работа выполнена в рамках соглашения № 14.577.21.0278 с Министерством Образования и науки Российской Федерации от 26 сентября 2017 года (уникальный идентификатор проекта RFMEF157717X0278).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нарисова И. Прочность полимерных материалов. – М.: Химия, 1987.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983.
3. Козлов Г. В., Овчаренко Е. Н., Микитаев А. К. Структура аморфного состояния полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009.
4. Козлов Г. В., Микитаев М. А. Фрактальная физика синтеза полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014.
5. Калинин Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983.
6. Данилина Л. И., Телишов Э. Н., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 581.
7. Данилина Л. И., Телишов Э. Н., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 5. С. 1121.
8. Данилина Л. И., Муромцев В. Н., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2592.
9. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. – М.: Химия, 1970.
10. Шабаев А. С., Жанситов А. А., Курданова Ж. И., Хаширова С. Ю., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. Б. 2017. Т. 59. № 2. С. 168.
11. Гавалян В. Б., Неделькин В. И., Журавлева И. В., Павлова С.-С. А., Сергеев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 10. С. 768.
12. Бадикова Н. Д., Милицкова Е. А., Андрианова Н. В. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1974. № 10. С. 54.
13. Павлова С. А. Молекулярно-массовое распределение полимеров синтезированных неравновесной поликонденсацией. – Нальчик: 1979.
14. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. – М.: Наука, 1965.
15. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Жанситов А. А., Хаширова С. Ю., Заиков Г. Е. // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 1. С. 96.
16. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991.
17. Козлов Г. В., Сандитов Д. С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994.
18. Kozlov G. V., Yanovskii, Yu. G. Fractal Mechanics of Polymers. Chemistry and Physics of Complex Polymeric Materials. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2015.
19. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990.

Prediction and regulation of the elasticity modulus of polyphenylene sulfones at the stage of synthesis

I. V. Dolbin, Zh. I. Kurdanova, A. S. Shabaev, and S. Yu. Khashirova

Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevski str., Nal'chik, KBR, 360004, Russia

Received October 9, 2017

The molecular weight distribution of polyphenylene sulfones synthesized by varying the solvents was studied and it was found that the degree of branching of the resulting structure depends on the solvating ability of the aprotic dipolar solvent. The influence of the nature of the solvent on the physico-mechanical characteristics of the final polymer is shown. A number of relationships are proposed that demonstrate the dependence of the modulus of elasticity of polymers on their glass transition temperature, as well as the structural and molecular characteristics due to the nature of the solvent. These relationships enable us to describe the modulus of elasticity quite accurately. The possibility of regulating this parameter at the stage of polymer synthesis is considered.

Keywords: polyphenylene sulfone, synthesis, solvent nature, molecular weight distribution, modulus of elasticity, glass transition temperature, structure, fractal dimension.

REFERENCES

1. I. Narisava, *Strength of polymeric materials* (Khimiya, Moscow, 1987) [in Russian].
2. A. A. Askadsky, and Yu. I. Matveyev, *Chemical structure and physical properties of polymers* (Khimiya, Moscow, 1983) [in Russian].
3. G. V. Kozlov, E. N. Ovcharenko, and A. K. Mikitaev, *Structure of amorphous state of polymers* (Izdatelstvo RHTU im. D. I. Mendeleeva, Moscow, 2009) [in Russian].
4. G. V. Kozlov and M. A. Mikitaev, *Fractal Physics of Polymer* (Izdatelstvo RHTU im. D. I. Mendeleeva, Moscow, 2014) [in Russian].
5. E. L. Kalinchev and M. B. Sakovtseva, *Properties and processing of thermoplastics* (Khimiya, Leningrad, 1983) [in Russian].
6. L. I. Danilina, E. N. Teleshov, and A. N. Pravednikov, *Polymer Science U.S.S.R.* **16** (3), 672 (1974).
7. L. I. Danilina, E. N. Teleshov, and A. N. Pravednikov, *Doklady Akademii Nauk SSSR.* **207** (5), 1121 (1972) [in Russian].
8. L. I. Danilina, V. I. Muromtsev, and A. N. Pravednikov, *Polymer Science U.S.S.R.* **17** (11), 2984 (1975).
9. R. Z. Magaril, *Mechanism and kinetics of homogeneous thermal transformations of hydrocarbons.* (Khimiya, Moscow, 1970) [in Russian].
10. A. S. Shabaev, A. A. Zhansitov, Zh. I. Kurdanova, S. Yu. Khashirova, and A. K. Mikitaev, *Polymer Science – Series B.* **59** (2), 216 (2017).
11. V. B. Gavalyan, V. I. Nedelkin, I. V. Zhuravleva, S.-S. A. Pavlova, and V. A. Sergeev // *Polymer Science U.S.S.R.* **20** (10), 768 (1978).
12. N. D. Badikova, E. A. Militkova, and N. V. Andrianova, *Production and processing of plastics and synthetic resins.* (NIITEKHIM, Moscow, 1974) No. 10. p. 54. [in Russian].
13. S. A. Pavlova, *Molecular weight distribution of polymers synthesized by nonequilibrium polycondensation* (Nalchik, 1979) [in Russian].
14. S. Ya. Frenkel *Keeping in the statistical theory of polymerization* (Nauka, Moscow, 1965) [in Russian].
15. A. K. Mikitaev, G. V. Kozlov, A. A. Zhansitov, S. Yu. Khashirova, and G. E. Zaikov, *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta.* **19** (1). 96 (2016) [in Russian].
16. A. S. Balankin, *Synergetics of a deformable body* (Publishing House of the Ministry of Defense of the USSR, Moscow, 1991) [in Russian].
17. G. V. Kozlov and D. S. Sanditov, *Anharmonic effects and physical and mechanical properties of polymers* (Nauka, Novosibirsk, 1994) [in Russian].
18. G. V. Kozlov and Yu. G. Yanovskii, *Fractal Mechanics of Polymers. Chemistry and Physics of Complex Polymeric Materials* (Apple Academic Press, Toronto, New Jersey, 2015).
19. G. M. Bartenev and S. Ya. Frenkel, *Physics of Polymers* (Khimiya, Leningrad, 1990) [in Russian].