

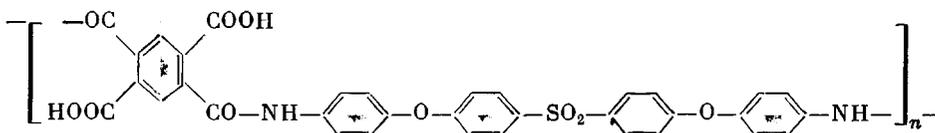
**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ
С ЭФИРСУЛЬФОНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ
В АМИНОКОМПОНЕНТЕ**

*Эскин В. Е., Барановская И. А., Дьяконова Н. В.,
Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П.,
Светличный В. М.*

Полиамидокислоты являются форополимерами в синтезе полиимидов. В работах [1, 2] были изучены молекулярные параметры полиамидокислот, в которых варьировали число и положение в цепи атомов эфирного кислорода. Для полиамидокислот такого строения определили невозмущенные размеры макромолекулярных клубков, характеризуемые величиной $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ (\bar{h}_0^2 — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, M — молекулярная масса), которая колеблется для разных структур в интервале $0,9-1,1 \text{ м}^{-10}$. При этом местоположение и число «шарнирных» атомов в цепи полиамидокислот практически не сказывается на равновесной гибкости макромолекул. Полученная экспериментально величина $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 0,9 \pm 0,1 \text{ м}^{-10}$ согласуется со значением $(h_{св}^2/M)^{1/2} = 1,05-1,10 \text{ м}^{-10}$, вычисленным в предположении свободного вращения вокруг эфирных связей цепи [3].

При изучении механических свойств полиимидов и полиамидоимидов с эфирсульфоновыми группировками было показано [4, 5], что полимеры, содержащие сульфоновую группу $-\text{SO}_2-$, либо одну, либо в комбинации с кислородными «шарнирами», обладают меньшей прочностью и меньшей эластичностью по сравнению с их кислородными аналогами. Однако сочетание в структуре повторяющегося звена сульфонового и кислородного шарниров обуславливает высокий уровень термопластичных свойств полимеров.

Представлялось целесообразным исследовать, в какой мере изменение химической природы шарнирной группы может повлиять на равновесную гибкость макромолекулы полиамидокислоты в растворе. В качестве объекта исследования выбрали поли-(4,4'-бис-(4''-N-фенокси)дифенилсульфон)пиромеллитамидокислоту



Полиамидокислоту получали путем поликонденсации пиромеллитового ангидрида и 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)дифенилсульфона в растворе N,N-диметилацетамида в условиях работы [4]. Диангидрид и диамин имели т. пл. 559 и 463–464 К соответственно. Величину ММ варьировали за счет изменения концентрации реагирующих компонентов.

Методом светорассеяния измерили ММ четырех образцов полиамидокислоты; для каждого образца измеряли M_w растворов, приготовленных непосредственно из лака, образовавшегося в результате поликонденсации, и после высаживания. Полимер высаживали из лака, разбавленного смесью диметилацетамида с ТГФ (1:1), в толуол. Все использованные растворители сушили гидридом кальция и очищали перегонкой.

Светорассеяние измеряли на фотогонниодиффузомере «Sofica» при 293 К, $\lambda = 5460 \text{ м}^{-10}$, калибровку производили по бензолу (R_0^0 бензола = $2,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$). Интервал концентраций при получении концентрационной зависимости величины sH/I_{90° от C составлял 1–14 кг/м³. Растворы обеспыливали центрифугированием при ускорении $g = 11\,000$ в течение 1 ч.

Измерили характеристические вязкости растворов полиамидокислоты в диметилацетамиде и θ -растворителе, которым является смесь диметилацетамида и диоксиана в объемном соотношении 1:6. $[\eta]$ измеряли в вискозиметре типа Оствальда. Время истечения растворителей: для диметилацетамида $\tau_0=131$ с, для θ -растворителя $\tau_0=148$ с при 294 К.

Из таблицы видно, что диметилацетамид является для данного полимера термодинамически хорошим растворителем (величина $A_2 \cdot 10^{-4} > 25$).

В последнем столбце таблицы приведены значения $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, рассчитанные по измерениям $[\eta]$ в θ -растворителе. Эта величина колеблется от 0,94 до 0,99 м^{-10} , т. е. практически совпадает с соответствующей величиной для исследованных ранее ПАК, в которых в качестве шарниров присутствуют лишь атомы кислорода. Полученные данные свидетельствуют

Характеристики образцов поли-(4,4'-бис-(4''-N-феноксидифенилсульфон) пиромеллитамидокислоты

Образец, №	Концентрация лака, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_{\theta}$, м ³ /кг	$[\eta]_{\text{ДМАА}}$, м ³ /кг	$\frac{[\eta]_{\text{ДМАА}}}{[\eta]_{\theta}}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, м ⁻¹⁰
1	11,9107	95	0,080	0,132	1,65	24	0,99
1*		45	0,046	0,085	1,85	24	0,94
2**	15,0585	70	0,060	0,107	1,78	15	0,95
2*		70	0,062	0,103	1,66	21	0,95
3	12,1382	50	0,057	0,080	1,40	28	0,99
3*		35	0,044	0,065	1,49	27	0,96
4	12,0896	38	0,045	0,060	1,33	29	0,95
4*		30	—	0,046	—	30	—

* Опыты относятся к пересаженному полимеру.

** В ходе поликонденсации образца 2 концентрация изменялась: лак разбавили от 20 до 15%.

о том, что для полимеров с эфирсульфовыми группировками, как и для полимеров с кислородными шарнирами, решающим фактором, влияющим на механические свойства, является не величина равновесной гибкости изолированных макромолекул, а характер межмолекулярного взаимодействия, определяющего ту или иную укладку цепей полимера в блочном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2362.
2. Birshtein T. M., Zubkov V. A., Milevskaya I. S., Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Koton M. M., Kudryavtzev V. V., Sklizkova V. P. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 5, p. 375.
3. Zubkov V. A., Бирштейн Т. М., Милевская И. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1955.
4. Котон М. М., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Маричева Т. А., Александрова Е. П., Миронов Г. С., Устинов В. А., Москвичев Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1058.
5. Котон М. М., Гусинская В. А., Светличный В. М., Багракова Т. В., Ромашкова К. А., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Иванова Т. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 760.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1981