

УДК 541(64+24):532.73

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ФОРПОЛИМЕРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИИМИДОВ¹

© 2006 г. И. Г. Силинская, В. М. Светличный, Н. А. Калинина, А. Л. Диденко,
А. П. Филиппов, В. В. Кудрявцев

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 29.11.2005 г.
Принята в печать 28.03.2006 г.

Методом светорассеяния и вискозиметрии изучены закономерности изменения молекулярных характеристик двух полиамидокислот: поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенилсульфон]амиドокислоты 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола и поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)ди-фенил]амиドокислоты 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола при варьировании мольного соотношения исходных реагентов, концентрации поликонденсационного раствора и использовании в ходе синтеза различных аprotонных растворителей. ММ полиамидокислот зависит от термодинамического качества растворителя, которое можно варьировать, изменяя природу растворителя, структуру получаемого полимера или химический состав смеси.

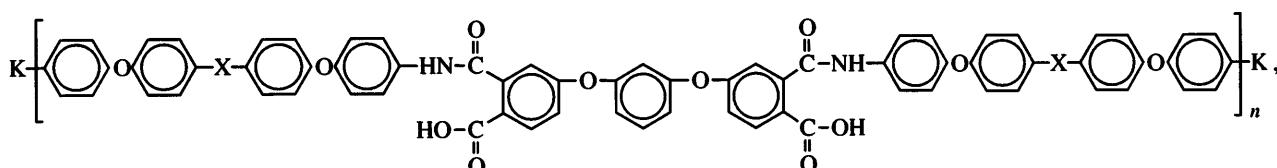
ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется исследованию свойств плавких частично кристаллических ПИ, обладающих превосходной термической и термоокислительной стабильностью, а также стойкостью к воздействию растворителей [1]. Значительное количество работ посвящено изучению физико-механических свойств и морфологии частично кристаллических ПИ в связи с использованием их в качестве связующих при получении углепластиков [2, 3]. Известно, что свойства полимера в блочном состоянии в значительной степени определяются структурой и свойствами макромолекул в растворе [4].

Цель настоящей работы – сравнительное изучение в ряде полярных аprotонных растворителей поведения двух полиамидокислот (ПАК) – преполимеров нерастворимого частично кристаллического и растворимого аморфного полииimidов, анализ закономерностей изменения молекулярных характеристик ПАК и ПИ при варьировании мольного соотношения исходных реагентов и концентрации поликонденсационного раствора, сопоставление структурных параметров растворимого ПИ и его форполимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПАК, повторяющееся звено которых имеет следующую структурную формулу:



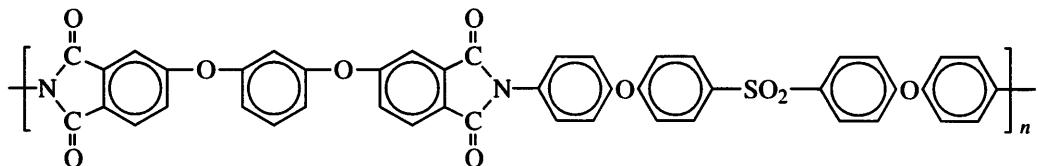
¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32470 и 05-03-33194) и Фонда Президента (проект НШ-1824.2003).

E-mail: valentin@unitei.spb.ru (Светличный Валентин Михайлович).

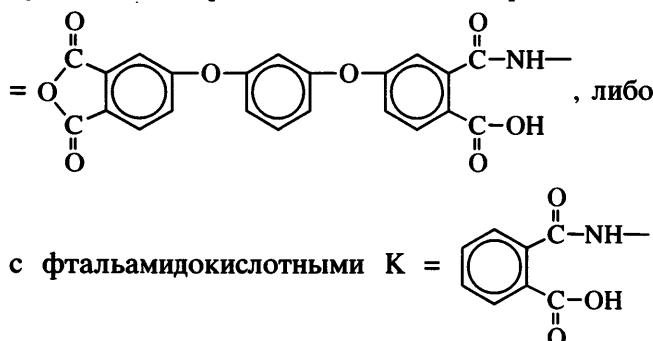
где К – концевая группа, X = – или SO₂ соответственно для поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)ди-фенил]амидокислоты 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (ПАК(Р-ОДФО)) или поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенилсульфон]ами-

докислоты 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (**ПАК(Р-СОД)**). В работе исследовали также

растворимый в амидных растворителях полиимид ПИ(Р-СОД):



Синтез полииамидокислот **ПАК(Р-ОДФО)**, **ПАК(Р-СОД)** и полиимида **ПИ(Р-СОД)** проводили в растворе в DMAA, DMFA, N-метил-2-пирролидоне (**МП**) и DMSO. Регулирование молекулярной массы **ПАК(Р-ОДФО)** и **ПАК(Р-СОД)** при синтезе достигали соответственно введением в реакционный раствор избытка диангидрида 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (**Р**) или фталевого ангидрида в количестве 0.01–0.20 мольей по отношению к диаминам. В результате получали полимеры (**ПАК**) либо с ангидридными К



концевыми группами.

Мономеры, диангидрид 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола, фталевый ангидрид, диамины 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфон (**СОД**) и 4,4'-бис-(4"-амино-фенокси)дифенил (**ОДФО**) очищали сублимацией в вакууме. Образцы **ПАК** концентрации 10 и 20 мас. % получали в растворах в DMAA, DMFA, МП и DMSO по стандартной методике [5]. Синтез растворимого полииимида **ПИ(Р-СОД)** проводили аналогично тому, как делали в работе [6] при использовании в качестве растворителя МП. Растворители DMAA, DMFA, МП и DMSO обезвоживали над гидридом кальция и перегоняли под уменьшенным (20 мм рт.ст.) давлением.

Растворы концентрации 0.5–0.01 г/дл для определения вязкости и светорассеяния готовили раз-

бавлением исходных концентрированных растворов **ПАК(Р-СОД)**, **ПАК(Р-ОДФО)** и **ПИ(Р-СОД)**.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°C. ММ определяли методом светорассеяния [7] на фотогениодиффузометре ФПС-ЗМ при длине волны падающего света 578 нм. Калибровку проводили по бензолу, реальное отношение для бензола при указанной длине волны принимали равным $13.06 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Инкремент показателя преломления, необходимый для расчета ММ по данным рассеяния света, определяли на рефрактометре ИРФ-4546.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 представлены экспериментально полученные значения ММ, характеристической вязкости $[\eta]$ и вторых вириальных коэффициентов A_2 для полииамидокислот **ПАК(Р-ОДФО)** и **ПАК(Р-СОД)**, приготовленных при использовании в ходе синтеза различных апротонных растворителей, варировании мольного соотношения исходных реагентов; в табл. 2 также приведены характеристики растворимого полииимида **ПИ(Р-СОД)**.

Синтез **ПАК** повторяли при одинаковых условиях не менее трех раз. При этом значения ММ и $[\eta]$ образцов **ПАК** в каждой серии отличаются не более чем на 10%, т.е. разброс значений ММ и $[\eta]$ лежит в пределах погрешности эксперимента. Различие величин второго вириального коэффициента несколько больше и достигает 20%, но при этом следует помнить, что точность экспериментального определения A_2 заметно ниже. Например, для **ПАК(Р-ОДФО)**, синтезированной в DMFA при соотношении диангидрида к диамину 1.05 : 1.0, для трех образцов $M = 6.4 \times 10^4$, 6.5×10^5 и 6.5×10^5 ; $[\eta] = 0.61$, 0.68 , и $0.66 \times 100 \text{ см}^3/\text{г}$, $A_2 = 12$, 14 , и $15 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2$. Поэтому в таблицах даны средние значения молекулярных характеристи-

Таблица 1. Значения M_w , $[\eta]$, A_2 для ПАК(Р-ОДФО) при использовании в ходе синтеза аprotонных растворителей и варьировании мольного соотношения исходных реагентов

Образец	Растворитель	Мольное соотношение диангидрид Р : диамин (ОДФО) : фталевый ангидрид	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$, см ³ /г ²	$[\eta]^*$, дл/г (эксперимент)
1	МП	1.00 : 1.00 : –	940	–	1.9 (4.0)
2	»	1.05 : 1.00 : –	63	–	0.80
3	»	0.95 : 1.00 : 0.10	40	23	0.67
4	ДМАА	1.00 : 1.00 : –	650	–	1.8 (3.3)
5**	»	1.00 : 1.00 : –	330	–	1.8
6	ДМСО	1.00 : 1.00 : –	230	–	1.7 (1.9)
7	ДМФА	1.00 : 1.00 : –	150	2.5	1.7 (1.6)
8	»	1.03 : 1.00 : –	710	7.5	0.74
9	»	1.05 : 1.00 : –	65	14	0.65
10	»	1.10 : 1.00 : –	59	25	0.57
11	»	0.95 : 1.00 : 0.10	11	40	0.46
12	»	0.97 : 1.00 : 0.06	23.5	28	0.60

* В скобках даны экспериментальные значения.

** Концентрация раствора ПАК 10 мас. %.

Таблица 2. Значения M_w , $[\eta]$, A_2 для ПИ(Р-СОД) и ПАК(Р-СОД) при варьировании мольного соотношения исходных реагентов (растворитель МП, концентрация 20 мас. %)

Полимер (Р-СОД)	Мольное соотношение диангидрид Р : диамин (ОДФО) : фталевый ангидрид	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$, см ³ /г ²	$[\eta]^*$, дл/г (эксперимент)
ПАК*	1.00 : 1.00 : –	48	6	1.2
ПАК	1.00 : 1.00 : –	105	4.5	1.5
ПИ	1.00 : 1.00 : –	105	0	1.0
ПИ (переосажденный)	1.00 : 1.00 : –	105	4	0.78
ПАК	1.03 : 1.00 : –	74	8.5	0.8
ПАК	1.05 : 1.00 : –	50	10	0.61
ПАК	1.10 : 1.00 : –	42	0	0.5
ПИ	0.95 : 1.00 : 0.10	89	0	0.37
ПИ	0.90 : 1.00 : 0.20	63	12	0.33
ПИ	0.80 : 1.00 : 0.40	34	21	0.22
ПАК**	1.00 : 1.00 : –	71	7.5	1.1
ПАК**	1.05 : 1.00 : –	40	–	0.44

* Концентрация ПАК 10 мас. %.

** Растворитель ДМФА.

стик по всем образцам внутри каждой серии синтеза.

Теоретические расчеты [8] и экспериментальные результаты [6, 9], полученные для ПАК различного химического строения, показали, что равновесная жесткость их молекулярных цепей определяется наличием в мономерных звеньях “шарнирных” групп или атомов, вокруг которых возможно свободное вращение. Это и понятно,

поскольку в соответствии с принципом аддитивности гибкость макромолекул, построенных из разнородных фрагментов, определяется свойствами наиболее гибкоцепного компонента [4]. В частности, согласно теоретическим расчетам, для макромолекулярных цепей ПАК, содержащих “шарнирные” группы, длина сегмента Куна А должна быть близка к 2 нм вне зависимости от химического строения жесткоцепных фрагментов

[8]. Экспериментально определенное значение A для ПАК(Р-СОД) несколько выше: $A = 3.0$ нм [6]. Исследуемые ПАК(Р-ОДФО) и ПАК(Р-СОД) близки по химическому строению. Как в диаминном, так и в диангидридном компонентах мономерных звеньев обеих ПАК присутствуют одинаковые “шарнирные” кислородные мостики, обеспечивающие гибкость полимерной цепи. Различие заключается лишь в том, что в диаминном компоненте мономерного звена ПАК(Р-ОДФО) имеется бесшарнирный дифенильный фрагмент, а в ПАК(Р-СОД) этот фрагмент содержит шарнирную группу SO_2 . Соответственно равновесная гибкость ПАК(Р-ОДФО) также должна характеризоваться величиной сегмента Куна порядка 3 нм.

Итак, наличие жесткого бифенильного фрагмента в диаминном компоненте ПАК(Р-ОДФО) не должно сказываться на равновесной гибкости ее молекулярной цепи, однако может оказывать существенное влияние на межмолекулярные взаимодействия в растворах [6]. Это зафиксировано нами методом светорассеяния. Для образцов ПАК(Р-ОДФО), синтезированных при суммарной концентрации реагентов $c = 20$ мас. % и при эквимольном соотношении мономеров, выявлены аномалии в поведении их разбавленных растворов в МП. При измерении интенсивности света, рассеянного разбавленными растворами ПАК(Р-ОДФО) в МП была обнаружена асимметрия угловой зависимости изотропной компоненты $Z = I_{45}/I_{135}$, где I_{45} и I_{135} – избыточные интенсивности света, рассеянного под углами 45° и 135° [7]. Для растворов ПАК(Р-ОДФО) в МП величина $Z = 1.5–1.7$ при $c = 0.1–0.01$ г/дл. Такое поведение не свойственно разбавленным растворам ПАК – гибкоцепным полимерам с $M < 4 \times 10^5$ [9]. По концентрационной зависимости обратной интенсивности светорассеяния с учетом асимметрии была рассчитана $M = 9.4 \times 10^5$ (табл. 1). Однако, учитывая сказанное выше, в данном случае можно говорить о “каждущейся” ММ, которая может значительно превышать истинное значение. Это подтверждается также и тем, что для данного образца ПАК(Р-ОДФО) в МП характеристическая вязкость невелика – 1.9 дл/г.

Для образцов ПАК(Р-ОДФО), синтезированных в DMAA, DMSO и DMFA, получены более низкие значения $M = 6.5 \times 10^5$, 2.3×10^5 и 1.5×10^5

соответственно. При этом величина $[\eta]$ во всех растворителях практически совпадает (табл. 1).

Чтобы выяснить, насколько полученные значения ММ образцов ПАК(Р-ОДФО), синтезированных в различных растворителях, близки к истинным, были сопоставлены экспериментальные результаты с соответствующими расчетными характеристиками. В рамках модели гауссова ожерелья [4] по экспериментальным значениям ММ оценены среднеквадратичные размеры невозмущенной цепи для каждого образца ПАК(Р-ОДФО), а затем по формуле Флори [10] – величины характеристической вязкости. (Использовали величину параметра Флори для гибкоцепных полимеров в неидеальных растворителях – 2.1×10^{21} .) Рассчитанные значения $[\eta]$ также представлены в табл. 1. Видно, что для образцов ПАК(Р-ОДФО) в DMAA и МП значения $[\eta]_{\text{расч}}$ существенно превышают соответствующие экспериментальные величины, в то время как для DMSO и DMFA рассчитанные и экспериментальные значения вязкости совпадают. Соответственно только для ПАК(Р-ОДФО), синтезированных и исследованных в этих растворителях, можно говорить об истинных значениях ММ. Измерить же методом светорассеяния ММ образцов ПАК(Р-ОДФО) в других аprotонных растворителях (DMAA и МП) не представляется возможным.

Полагаем, что причиной получения сильно повышенных экспериментальных величин ММ является наличие надмолекулярной ассоциативной структуры в растворах ПАК(Р-ОДФО) в МП и DMAA. Ее существование достаточно надежно фиксируется методом светорассеяния, однако эта структура, вероятно, разрушается при течении в процессе измерения характеристической вязкости. Начальный этап структурирования в разбавленных растворах ПАК был впервые обнаружен достаточно давно [11], а наличие ассоциативной структуры в разбавленных растворах, разрушающейся в гидродинамическом поле, было подробно изучено на примере N,N-диметилгексадециламмонийных солей ПАК [12].

Для ПАК(Р-СОД), синтезированной в МП при эквимольном соотношении исходных компонентов и их концентрации 20 мас. %, были определены значения $M = 1.05 \times 10^5$ и $[\eta] = 1.5$ дл/г (табл. 2). Расчеты по формуле Флори для этой ПАК приводят к значению $[\eta] = 1.5$ дл/г, совпадающему с экс-

периментальным. Аналогичные результаты были получены для разбавленных растворов ПАК(Р-СОД) в ДМФА и DMAA. Это позволяет сделать вывод о том, что в случае ПАК(Р-СОД) образуются истинно молекулярные растворы, и соответственно ММ такой ПАК может быть определена методом светорассеяния во всех использованных аprotонных растворителях в отличие от ПАК(Р-ОДФО).

Поскольку равновесная гибкость молекулярных цепей обеих ПАК одинакова, их разное поведение в растворах может быть вызвано особенностями взаимодействия мономерных звеньев между собой и с растворителем. Можно предположить, что ассоциативные явления в разбавленных растворах ПАК(Р-ОДФО) в МП и DMAA обусловлены наличием бифенильного фрагмента в мономерном звене, который, по-видимому, усиливает взаимодействия полимер–полимер. Появление группы SO_2 в мономерном звене ПАК(Р-СОД), напротив, способствует увеличению взаимодействий полимер–растворитель, т.е. улучшению термодинамического качества растворителя. Это экспериментально подтверждается увеличением значения A_2 в ДМФА (табл. 1 и 2).

Из сопоставления значений ММ и A_2 образцов ПАК(Р-СОД), полученных в различных растворителях при прочих равных условиях, следует, что использование в качестве растворителя DMAA приводит к более низкому значению $M = 0.71 \times 10^5$ по сравнению с продуктом поликонденсации в МП ($M = 1.05 \times 10^5$). При этом значение A_2 увеличивается с 4.5×10^{-4} до $7.5 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2$ (табл. 2), что указывает на улучшение термодинамического качества растворителя при переходе от МП к DMAA. Интересно также сравнить молекулярные характеристики двух ПАК, полученных в одинаковых условиях в одном растворителе – в DMAA, т.е. в наиболее хорошем с точки зрения термодинамики растворителе для ПАК(Р-СОД) и истинном растворителе для ПАК(Р-ОДФО). Из табл. 1 и табл. 2 видно, что молекулярная масса ПАК(Р-ОДФО) в 2 раза выше ММ образца ПАК(Р-СОД): 1.5×10^5 и 0.71×10^5 соответственно. При этом параметр A_2 растворов ПАК(Р-ОДФО) в DMAA равен $2.5 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2$, что в 3 раза ниже, чем в случае ПАК(Р-СОД). Таким образом, варьируя либо химическую структуру ПАК, либо меняя растворитель, используемый в процессе поликонденсации, можно регулировать ММ син-

тезируемого полимера, причем улучшение термодинамического качества растворителя сопровождается уменьшением ММ. Это согласуется с результатами, полученными для растворов поли(оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты (ПАК ПМ) в ряде растворителей [9, 13].

Образование имидных циклов в ПАК сильно ухудшает взаимодействие полимер–растворитель и в большинстве случаев приводит к потере растворимости. Это в частности происходит при имидизации ПАК(Р-ОДФО): частично кристаллический ПИ(Р-ОДФО) не растворяется в амидных растворителях. Более благоприятная ситуация имеет место при имидизации ПАК(Р-СОД), синтезированной в МП при эквимольном соотношении компонентов и их концентрации 20 мас. %. В данном случае ПИ(Р-СОД) сохраняет растворимость, но термодинамическое качество МП как растворителя ухудшается – для ПИ(Р-СОД) величина $A_2 \approx 0$, для ПАК(Р-СОД) $A_2 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2$ (табл. 2). Отметим также, что определенные наими значения ММ для ПАК(Р-СОД) и продукта ее имидизации совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Поскольку многие процессы переработки ПИ связаны с осаждением полимера, представляется целесообразным сопоставить молекулярные характеристики ПИ до и после переосаждения. Из табл. 2 видно, что ММ после переосаждения ПИ(Р-СОД) не изменилась, а характеристическая вязкость $[\eta]$ уменьшилась на 20%. Аналогичные результаты были получены ранее для ПАК ПМ в работе [14], где уменьшение $[\eta]$ при сохранении ММ в процессе осаждения объяснялось образованием внутрицепных имидных мостиков, сокращающих размеры макромолекулярного клубка. Для ПИ(Р-СОД) заметное уменьшение $[\eta]$ и размеров макромолекулярного клубка, вероятно, может быть связано с не полностью завершенным процессом термической имидизации ПАК(Р-СОД). Оставшиеся амидокислотные группы по аналогии с ПАК ПМ, возможно, образуют в процессе осаждения внутрицепные связи.

Как видно из рис. 1, оптимальной концентрацией с исходных мономеров при синтезе наиболее высокомолекулярной ПАК является концентрация $c = 20$ мас. %. Понижение концентрации поликонденсационного раствора до 10 мас. % при прочих равных условиях для обеих ПАК приводит к

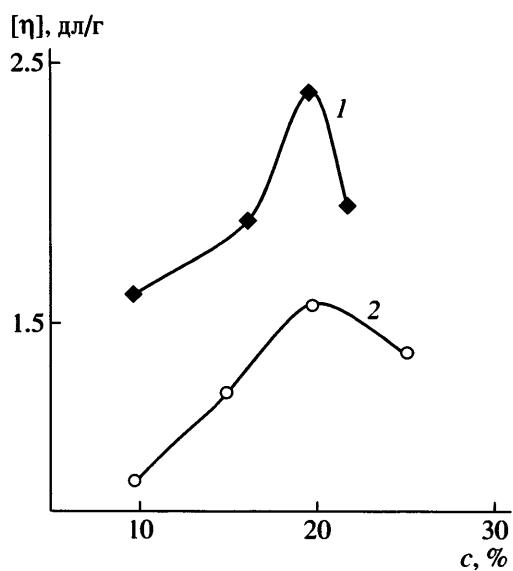


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ ПАК от исходной концентрации реагентов в процессе поликонденсации в растворе МП при 20°C: 1 – ПАК (Р-ОДФО), 2 – ПАК (Р-СОД).

уменьшению ММ конечного продукта в 2–2.5 раза. При этом величина A_2 , характеризующего межмолекулярные взаимодействия в растворе, как и следовало ожидать [7], несколько увеличивается (табл. 1, 2).

Известно, что при нарушении эквимольного соотношения мономеров в поликонденсационном растворе уменьшается ММ образующегося форполимера [15]. Для исследуемых нами ПАК смещение эквимольного соотношения мономеров в реакционной смеси в сторону увеличения количества диангидридной компоненты также сопровождается изменением ММ продукта поликонденсации (табл. 1 и 2): в обоих случаях при небольшом росте доли диангидрида (отличие от эквимольного соотношения на 3, 5 и 10%) наблюдается резкое падение ММ полимера. Отметим, однако, что количественно это уменьшение оказывается различным. При введении 3%-ного избытка диангидрида ММ получаемой ПАК(Р-ОДФО) снижается в 2 раза, в то время как молекулярная масса ПАК(Р-СОД) уменьшается лишь на 30%. При дальнейшем повышении количества диангидрида в реакционной смеси снижение ММ продуктов поликонденсации замедляется. С другой стороны, нарушение эквимольного соотношения в процессе синтеза ПАК изменяет и баланс межмолекулярных взаимодействий. Как видно из табл. 2, избыток диангидрида Р приводит к увеличению

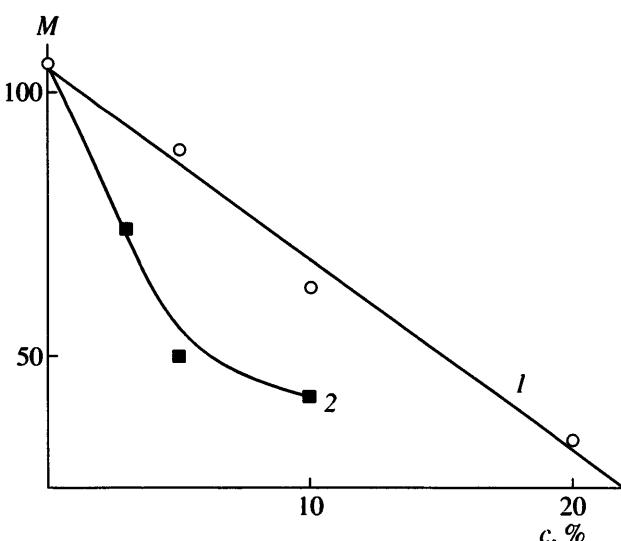


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы ПАК(Р-СОД) от количества с введенного в реакционную смесь фталевого ангидрида (1) и резорцинового диангидрида (2).

второго вириального коэффициента A_2 , т.е. к улучшению термодинамического качества растворителя.

Введение фталевого ангидрида в реакционную смесь вызывает остановку роста молекулярной цепи ПАК [15] и снижение ММ. В случае ПАК(Р-ОДФО) введение 6 и 10% фталевого ангидрида приводит к общему избытку ангидридных групп (на 3 и 5%) и способствует уменьшению ММ продукта в 3–4 раза. ММ растворимого ПИ(Р-СОД) и соответственно ПАК(Р-СОД) не столь сильно реагирует на введение избытка фталевого ангидрида (табл. 2). Трехкратное уменьшение ММ достигается лишь введением 40% фталевого ангидрида при общем избытке ангидридных групп 20%. Как видно из рис. 2, молекулярная масса ПИ(Р-СОД) практически линейно зависит от избытка фталевого ангидрида, в то время как избыток в малых количествах резорцинового диангидрида Р гораздо сильнее воздействует на изменение ММ.

Интересно проанализировать поведение второго вириального коэффициента A_2 при введении избытка фталевого ангидрида в поликонденсационный раствор. Для гибкоцепных полимеров уменьшение ММ сопровождается улучшением термодинамического качества растворителя, т.е. увеличением A_2 . В данном случае, при введении избытка фталевого ангидрида (т.е. при снижении

ММ) также наблюдается возрастание A_2 . Однако происходит оно гораздо быстрее, чем по известному закону $A_2 \sim M^{-1/2}$ [7]. Следовательно, при введении избытка фталевого ангидрида увеличение второго вириального коэффициента отражает улучшение термодинамического качества растворителя в поликонденсационном растворе при изменении его химического состава, что приводит к уменьшению ММ синтезируемой ПАК. Соответственно, варьируя термодинамическое качество реакционной смеси, путем изменения природы растворителя, химической структуры ПАК и баланса межмолекулярных взаимодействий при изменении химического состава реакционной смеси можно регулировать ММ продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проводя синтез ПАК(Р-СОД) и ПАК(Р-ОДФО) в различных аprotонных растворителях, мы обнаружили влияние природы растворителя не только на молекулярные характеристики продукта поликонденсации, но и на процессы межмолекулярной ассоциации в растворе. Циклодегидратация ПАК(Р-СОД), а также осаждение из раствора растворимого ПИ с последующим растворением не приводят к изменению его ММ.

Сравнительный анализ поведения в растворе двух близких по химическому строению ПАК позволяет предположить, что ассоциация макромолекул ПАК(Р-ОДФО) в ряде аprotонных растворителей, обусловливающая завышение экспериментальных значений ММ, связана с усилением взаимодействия полимер–полимер, вероятно, за счет дифенильного фрагмента в мономерном звене ПАК.

Полученные результаты позволяют найти подходы к регулированию молекулярных характеристик полимерных систем, осложненных сильным межмолекулярным взаимодействием, путем изменения условий синтеза, а именно природы растворителя, концентрации реакционной смеси и соотношения исходных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sroog C.E. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
2. Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Gubanova G.N., Didenko A.L., Sukhanova T.E., Kudriavtsev V.V., Ratner S., Marom G. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 2873.
3. Юдин В.Е., Светличный В.М., Губанова Г.Н., Григорьев А.И., Суханова Т.Е., Гофман И.В., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Федорова Р.Н., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 257.
4. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
5. Силинская И.Г., Светличный В.М., Калинина Н.А., Диденко А.Л., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1002.
6. Бельникович Н.Г., Светличный В.М., Куренбин О.М., Милевская И.С., Пинкевич В.Н., Нестеров В.В., Кудрявцев В.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1357.
7. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
8. Бирштейн Т.М., Горюнов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1990.
9. Барановская И.А., Кудрявцев В.В., Дьяконова Н.В., Слизкова В.П., Эскин В.Е., Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27 № 3. С. 604.
10. Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York; London: Interscience, 1969.
11. Дьяконова Н.В., Михайлова Н.В., Слизкова В.П., Барановская И.А., Баклагина Ю.Г., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В., Эскин В.Е., Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2382.
12. Калинина Н.А., Слизкова В.П., Силинская И.Г., Кожурникова Н.Д., Степина Н.Д., Кленин С.И., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 707.
13. Котон М.М., Каллистов О.В., Кудрявцев В.В., Слизкова В.П., Силинская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 532.
14. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Слизкова В.П., Эскин В.Е., Барановская И.А., Дьяконова Н.В., Кольцов А.И., Михайлова Н.В., Денисов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2337.
15. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.

Molecular Characteristics and Solution Behavior of Prepolymers of Several Polyimides: Effect of Synthesis Conditions

I. G. Silinskaya, V. M. Svetlichnyi, N. A. Kalinina, A. L. Didenko,
A. P. Filippov, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—With the use of light scattering and viscometry, the molecular characteristics of two poly(amic acids), namely, poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)diphenylsulfone]amic acid of 1,3-bis(3',4-dicarboxyphenoxy)benzene and poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)diphenyl]amic acid of 1,3-bis(3',4-dicarboxyphenoxy)benzene, have been studied at various molar ratios of the starting reagents and concentrations of the polycondensation solution, as well as with the employment of various aprotic solvents for the polymer synthesis. The molecular masses of poly(amic acids) depend on the thermodynamic quality of a solvent which may be changed by varying the nature of the solvent, the structure of the resulting polymer, or the chemical nature of the mixture.