

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 541.6

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ
ПОЛИ-2,5(6)-БЕНЗИМИДАЗОЛА В ОРГАНИЧЕСКОМ
ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2021 г. А. С. Сеньчукова¹, А. А. Лезов¹, И. И. Пономарев², Н. В. Цветков^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*E-mail: n.tsvetkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 29.08.2021 г.

После доработки 29.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Методом вискозиметрии и динамического рассеяния света исследована гомологическая серия образцов поли-2,5(6)-бензимидазола (АБПБИ) в смешанном растворителе ДМСО/MeOH/КОН. Установлено, что растворение АБПБИ происходит вследствие депротонирования NH и образования аниона АБПБИ. Обнаружено, что в смешанном растворителе данный полимер демонстрирует поведение, характерное для полиэлектролитов. Путем увеличения концентрации КОН в растворе полиэлектролитный эффект был нивелирован. Получены эмпирические уравнения Марка–Куна–Хаувинка (МКХ), показатели степени которых оказались заметно выше, чем для гауссовых клубков в идеальном растворителе. Выполнен детальный анализ конформационных параметров АБПБИ с использованием теорий, учитывающих как объемные взаимодействия, так и эффекты протекания в полимерной цепи.

DOI: 10.1134/S1992722321010118

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием технологического прогресса в промышленности назревает потребность в высокотехнологических материалах на основе полигетероариленов (ПГА), которые благодаря их физическим свойствам, таким как высокая деформационная прочность, тепло- и термостойкость, а также невосприимчивость к химическим и радиационным воздействиям, имеют большую фундаментально-научную и практическую значимость при создании материалов, которые используются в водородной энергетике, электротехнике, электронике, судостроении, авиационной, аэрокосмической и автомобильной промышленности, атомной энергетике и других важных отраслях техники.

Одним из самых распространенных и востребованных представителей ПГА являются полибензимидазола (ПБИ), выпускаемые в промышленном масштабе более 50 лет зарубежными компаниями, первой среди которых была Celanese Corp. (США). ПБИ на основе 3,3'-диаминобензидина и изофталевой кислоты (м-ПБИ), выпускаемые под торговой маркой Celazole® [1–7], и их аналоги [8–10] используются в производстве тер-

мо-, тепло- и огнестойких пластиков и волокон, а также мембран для топливных элементов.

Однако одной из главных проблем остается получение растворов ПБИ в органическом растворителе (или в смеси органических растворителей). В [11] был предложен уникальный способ синтеза поли-2,5(6)-бензимидазола (АБПБИ), а также трехкомпонентный растворитель, состоящий из ДМСО/MeOH/КОН в соотношении 40/9/1 по массе. Синтез высокомолекулярного АБПБИ проводили в среде 84%-ной полифосфорной кислоты на основе монофосфата 3,4-диаминобензойной кислоты на тефлоновой подложке без использования перемешивания и с исходной концентрацией мономера до 25 мас. %. Условия реакции (температура, время реакции, концентрация мономера) были тщательно изучены и выбраны для получения наибольшего выхода и упрощения синтеза.

Изучение конформации, молекулярных свойств и подробный анализ физико-химических характеристик АБПБИ представляют собой важную задачу. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимерного образца являются наиболее важными характеристиками ПГА-полимеров, так как знание этих характери-

стик необходимо для получения пленок с заданными параметрами. Также для использования полученных полимеров АБПБИ необходимо определить конформационные и гидродинамические свойства в растворе, так как известно, что различия в структуре и конфигурации макромолекул могут сильно влиять на характеристики полимера в блоке и на его способность образовывать наноструктуры и нанокомпозиты. [12]

Подчеркнем, что сочетание гидродинамических методов позволяет с большой точностью определить величину абсолютной молекулярной массы, средние гидродинамические размеры макромолекул, а также получение данных о форме макромолекул. Таким образом, целью настоящего исследования является подробный анализ поли-2,5(6)-бензимидазола в растворах трехкомпонентного органического растворителя.

МЕТОДЫ

Исследование методом динамического рассеяния света (ДРС) проводилось с помощью установки "Photocor Complex" (Photocor Instruments Inc., Moscow, Russia), снабженной коррелятором реального времени (288 каналов, 10 нс), стандартным гониометром (0° – 150°) и термостатом ($\pm 0.05^\circ\text{C}$). В качестве источников света использовался твердотельный одномодовый лазер ($\lambda_0 = 654 \text{ нм}$); эксперименты проводились в диапазоне углов рассеяния θ от 30° до 130° . Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света были обработаны с использованием программы DynaLS, которая дает распределение $\rho(\tau)$ интенсивностей рассеянного света по временам релаксации τ . Зависимость между $1/\tau$, где τ отвечает максимуму распределения $\rho(\tau)$, и квадратом вектора рассеяния $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ (n_0 – показатель преломления растворителя) для всех исследованных образцов представляла собой прямую, проходящую через начало координат, что указывает на диффузионный характер наблюдаемого процесса $1/\tau = Dq^2$, D – коэффициент поступательной диффузии. Гидродинамический диаметр был рассчитан по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ определяли из зависимостей приведенной вязкости η_{sp}/c образцов АБПБИ от концентрации, используя уравнения Хаггинса и Крэмера [13, 14]. Измерения проводили в капиллярном вискози-

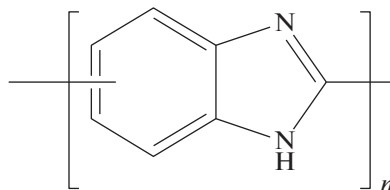


Рис. 1. Химическая структура АБПБИ.

метре Anton Paar LOVIS 2000M (Anton Paar GmbH, Грац, Австрия). на основе принципа Гепплера.

Концентрационную зависимость плотности растворов АБПБИ изучали на денситометре Anton Paar DMA-5000 (Anton Paar GmbH, Грац, Австрия) в интервале концентраций $(0.1\text{--}1.1) \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ [15]. В результате анализа экспериментальных данных было получено среднее значение удельного парциального объема $v = (0.94 \pm 0.01) \text{ см}^3/\text{г}$ для всего гомологического ряда АБПБИ.

Составной растворитель готовили путем растворения гидроксида калия в метаноле при перемешивании и дальнейшего добавления диметилсульфоксида (ДМСО) при комнатной температуре. Состав растворителя контролировали методами вискозиметрии, денситометрии и рефрактометрии. Характеристики использованного растворителя (ДМСО/MeOH/КОН) при 25°C были следующими: плотность $\rho_0 = 1.0598 \text{ г/см}^3$, динамическая вязкость $\eta_0 = 2.0 \text{ сПз}$ и показатель преломления света $n_0 = 1.4769$.

Исследованный гомологический ряд полимера АБПБИ был синтезирован в [11]. Данный полимер получен на подложке в момент достижения температуры 200°C (образец 1), через 1 ч (образец 2), через 2 ч (образец 3), через 3 ч (образец 4), через 6 ч (образец 5) и через 12 ч (образец 6). Химическая структура исследуемого полимера представлена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Молекулярные характеристики АБПБИ. На рис. 2 представлены зависимости приведенной вязкости от концентрации для образцов АБПБИ в смешанном растворителе. Первоначально для некоторых образцов были получены концентрационные зависимости приведенной вязкости в смеси растворителей ДМСО/MeOH/КОН в соответствии 40/9/1 по массе. Однако на них наблюдалось увеличение приведенной вязкости при уменьшении концентрации. Данный эффект связан с полиэлектролитным набуханием и свидетельствует о том, что растворение АБПБИ происходит через образование аниона АБПБИ. Поэтому для растворения АБПБИ необходимо, чтобы мольное соотношение NH-депротонируемых групп в АБПБИ к щелочи составляло 1/1 (или

больше в сторону щелочи) для образования полианиона АБПБИ, находящегося в динамическом равновесии с метанолятом калия, основные свойства которого становятся выше в неводной среде ДМСО, который сам также склонен к образованию метиланиона $-\text{CH}_2\text{SOCH}_3$, взаимодействуя со щелочами. Для подавления полиэлектролитного эффекта в растворе была увеличена концентрация гидроксида калия в 2 раза.

Зависимости Хаггинса и Кремера для всех исследованных образцов имели линейный характер, что свидетельствует об отсутствии полиэлектролитного эффекта. Путем экстраполяции к бесконечному разбавлению были определены величины характеристических вязкостей и постоянные Хаггинса и Кремера, представленные в табл. 1. Отметим, что полученные значения k' – константа Хаггинса и k'' – константа Кремера свидетельствуют о том, что трехкомпонентный растворитель ДМСО/MeOH/КОН с удвоенной концентрацией щелочи также является термодинамически хорошим для исследованных полимеров.

Для определения гидродинамических размеров макромолекул исследуемых АБПБИ использовали метод ДРС. Зависимости $1/\tau$ от q^2 для всех исследованных образцов АБПБИ аппроксимировались прямыми, проходящими через начало координат, из наклона этих зависимостей были определены коэффициенты поступательной диффузии (D). Далее путем экстраполяции к бесконечному разбавлению концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии были определены величины D_0 (табл. 1). Из полученных коэффициентов диффузии по уравнению (1) были определены значения гидродинамических радиусов R_h макромолекулы.

Распределения интенсивностей рассеянного света по гидродинамическим радиусам исследованных образцов характеризовались одним основным пиком (рис. 3а), помимо которого в ряде случаев наблюдалось присутствие очень крупных частиц. Их природа, по всей видимости, связана с частичной агрегацией ПБИ. Оценка доли крупных частиц, сделанная из соображений пропорциональности интенсивности рассеянного света молярной массе рассеивающего объекта, говорит о крайне незначительной доле крупных компонент в растворе. Также отсутствие наклона в зависимости коэффициентов диффузии от концентрации (рис. 3б) может свидетельствовать о незначительных объемных эффектах.

Применение метода статического рассеяния света, к сожалению, было затруднено сильной окраской растворов ПБИ.

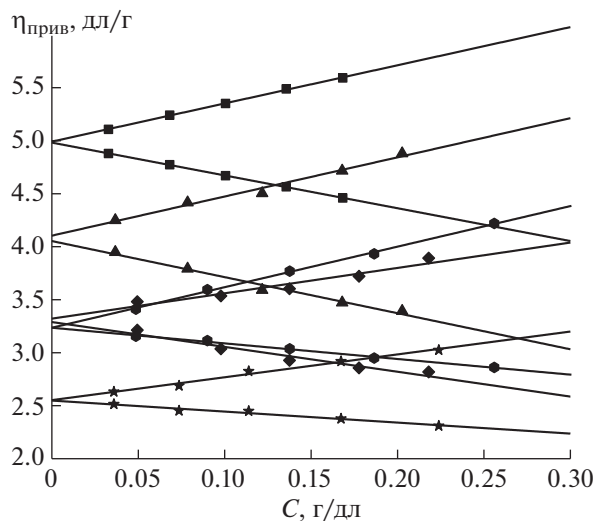


Рис. 2. Построения Хаггинса и Кремера для исследованных образцов АБПБИ в смеси растворителей ДМСО/MeOH/КОН в соответствии 40/9/2 по массе.

Молекулярные массы исследованных образцов были рассчитаны с использованием соотношения [16]:

$$M_{D\eta} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0 D_0} \right)^3 \frac{1}{[\eta]} \quad (2)$$

Здесь A_0 – гидродинамический инвариант, η_0 – вязкость растворителя, которая составляла $\eta_0 = 2.0$ сП, T – абсолютная температура, измерения проводились при 25°C . Для расчета использовали величину гидродинамического инварианта, равную $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ Дж град $^{-1}$ моль $^{-1/3}$, которая характерна для гибкоцепных и умеренно жесткоцепных полимеров в хороших и θ -растворителях [16].

Наличие гомологичного ряда АБПБИ с различными молекулярными массами позволяет построить классические зависимости Куна–Марка–Хаувинка (МКХ), полученные путем анализа зависимости $\lg(D_0)$ и $\lg[\eta]$ от $\lg M$.

Таблица 1. Основные молекулярные параметры образцов АБПБИ в смешанном растворителе

Образец	$[\eta]$, дл/г	k'	k''	$D_0 \times 10^7$, см 2 /с	$M_{D\eta}$, г/моль	R_h , нм
1	0.34	0.34	-0.15	4.10	4600	2.7
2	2.55	0.23	-0.23	1.50	12500	7.3
3	3.23	0.33	-0.16	1.00	33300	10.9
4	3.30	0.35	-0.20	0.95	38000	11.5
5	4.10	0.26	-0.15	0.85	42700	12.8
6	4.9	0.27	-0.18	0.58	112500	18.8

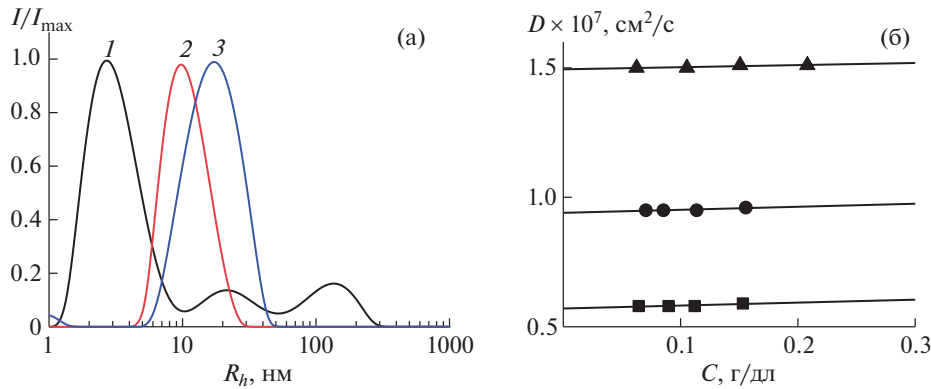


Рис. 3. Нормализованные распределения интенсивностей рассеянного света по гидродинамическим радиусам для образцов 1 (1), 4 (2) и 6 (3) при угле рассеяния 130° (а). Зависимости коэффициентов диффузии от концентрации для образцов 2 (▲), 4 (●) и 6 (■) (б).

В общем виде их можно записать как $P_i = k_{ij} P_j^{b_{ij}}$, где P_i — одна из гидродинамических характеристик, а P_j — другая гидродинамическая характеристика или молекулярная масса. Соответствующие графики МКХ представлены на рис. 4.

С учетом сказанного выше гидродинамические характеристики макромолекул полибензимидазолов в растворе трехкомпонентного органического растворителя (ДМСО/MeOH/КОН) при 25°C в исследованном диапазоне молярных масс можно описать следующими соотношениями МКХ:

$$D_0 = 5.2 \times 10^{-5} M^{-0.61},$$

$$[\eta] = 8.1 \times 10^{-4} M^{0.79}.$$

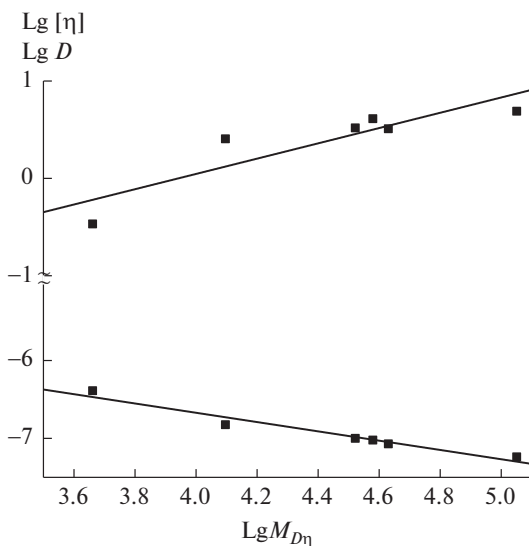


Рис. 4. Эмпирические зависимости характеристической вязкости и коэффициента диффузии от молярной массы ПБИ.

Соотношение, связывающее показатели степени в уравнениях МКХ, имеет вид $|b_D| = (1 + b_\eta)/3$, где b_D — показатели степени, характеризующие наклон линейной зависимости в логарифмических координатах $D_0 - M$, b_η — тот же наклон в координатах $[\eta] - M$. Видно, что основные два параметра (b_D и b_η) хорошо коррелированы в пределах погрешности использованных экспериментальных методик.

Были также получены значения удельного парциального объема и инкремента показателя преломления для некоторых образцов путем построения концентрационных зависимостей плотности раствора (рис. 5а) и показателя преломления соответственно (рис. 5б).

Из зависимости плотности раствора от концентрации ($\Delta\rho/\Delta c = (1 - \bar{v}\rho_0)$) было получено значение удельного парциального объема $\bar{v} = (0.94 \pm 0.01) \text{ см}^3/\text{г}$.

Как видно из полученных данных, все точки для различных образцов лежат на одной прямой, что подтверждает сделанное ранее предположение о том, что исследованные полимеры представляют собой гомологический ряд.

ОБСУЖДЕНИЕ

Высокие показатели степени в уравнениях МКХ могут быть обусловлены двумя факторами: это объемные эффекты полимерного клубка и эффекты протекания. Отметим, что разделить эти эффекты на практике оказывается достаточно сложно. Поэтому целесообразно проанализировать два предельных случая, а именно, рассчитать конформационные параметры полимерной цепи, полагая, что она находится в термодинамически хорошем растворителе, или предполагая, что высокие показатели степени в уравнениях МКХ свидетельствуют о

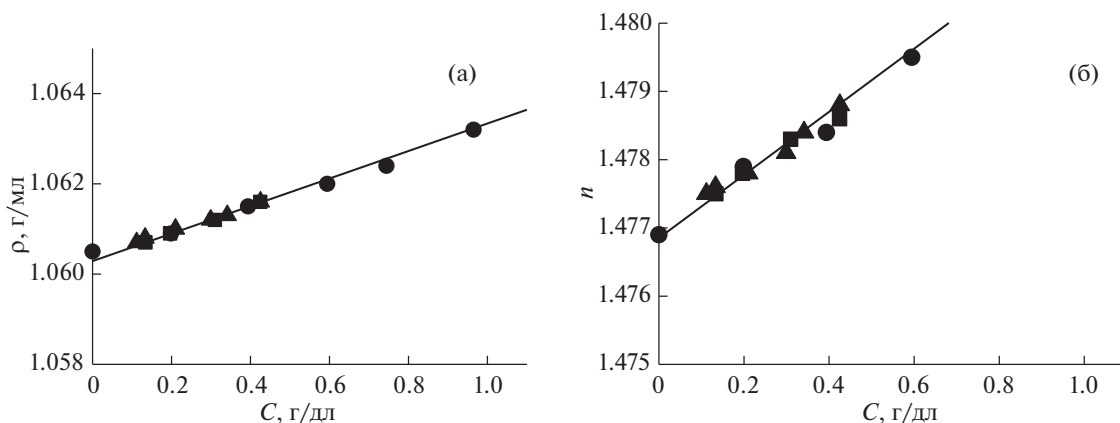


Рис. 5. Зависимость плотности растворов некоторых образцов АБПБИ от концентрации 1 (•), 4 (■) и 6 (▲) (а). Зависимость показателя преломления растворов некоторых образцов АБПБИ от концентрации 1 (•), 4 (■) и 6 (▲) (б).

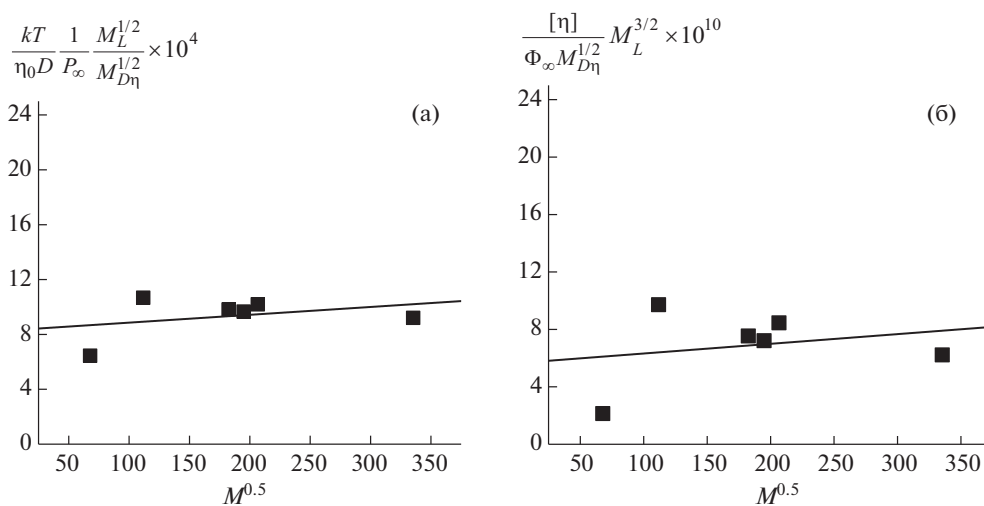


Рис. 6. Зависимости $\frac{kT}{\eta_0 D P_\infty} \frac{1}{M_{D\eta}^{1/2}} \frac{M_L^{1/2}}{M_{D\eta}^{1/2}} \times 10^4$ (а) и $\frac{[\eta]}{\Phi_\infty M_{D\eta}^{1/2}} M_L^{3/2} \times 10^{10}$ (б) от $M^{0.5}$ для образцов АБПБИ.

высоком вкладе эффектов протекания в конформационные характеристики цепи АБПБИ.

Конформационные характеристики АБПБИ в приближении большого вклада объемных эффектов. Для определения такой важной конформационной характеристики макромолекул АБПБИ, как длина сегмента Куна (равновесной жесткости полимерной цепи) в условиях термодинамически хорошего растворителя, возможно использование нескольких экстраполяционных методов, позволяющих нивелировать влияние эффектов набухания (при их наличии) на конформацию макромолекул. В теоретических работах [17, 18] представлены методы определения равновесной жесткости (A) из данных поступательного трения и характеристической вязкости макромолекул. Экспериментальные зависимости (рис. 6), полу-

ченные из данных о поступательной диффузии, аппроксимировали с использованием соотношения (3), а данные о характеристической вязкости полимеров по соотношению (4):

$$\frac{kT}{\eta_0 D P_\infty} \frac{1}{M^{1/2}} \frac{M_L^{1/2}}{M^{1/2}} = A^{1/2} + 0.201BA^{-1}M_L^{1/2}M^{1/2}, \quad (3)$$

$$\frac{[\eta]}{\Phi_\infty M^{1/2}} M_L^{3/2} = A^{3/2} + 0.51BM^{1/2}M_L^{-3/2}. \quad (4)$$

Полученные таким образом значения равновесной жесткости полимера A оказались равными 6.9 нм из данных по трансляционной диффузии и 6.8 нм из данных по характеристической вязкости. Как видно, полученные двумя различными способами значения равновесной жесткости хо-

рошо согласуются между собой. Описанные выше построения основаны на том, что объемные взаимодействия в полимерной цепи тем больше влияют на размеры полимерного клубка, чем больше молекулярная масса исследуемого полимера. Коэффициент набухания α можно выразить как функцию z – параметр набухания полимерного клубка – $\alpha = 1 + 0.609z\alpha$, в свою очередь $z = 0.330BM^{1/2}/A^3$, здесь B – параметр, характеризующий взаимодействия полимер–растворитель. Видно, что при стремлении молярной массы полимера M к нулю, α стремится к единице, что эквивалентно условиям идеального растворителя. Описанные выше подходы полностью справедливы для области Гауссовых цепей, где “не гауссовость” полимерного клубка обусловлена только объемными взаимодействиями.

Конформационные параметры АБПБИ в предположении термодинамически идеального раствора с большим вкладом эффектов протекания. Для того чтобы определить равновесную жесткость АБПБИ в приближении высокого вклада в конформационные характеристики эффектов протекания была использована теория [19], детальный анализ которой приведен в монографии [16]. Результаты этой теории могут быть представлены в виде полиномиальной функции, позволяющей с помощью экспериментальных результатов определить равновесную жесткость A и гидродинамический диаметр цепи d .

Общий вид аппроксимационной функции можно представить в форме

$$\frac{\eta_0 DM}{kT} = Y \left(\frac{L}{A}, \frac{d}{L}, \frac{d}{A} \right).$$

Здесь Y – полиномиальный ряд по L/A с коэффициентами, зависящими от d/L и d/A .

Аппроксимация экспериментальных результатов была проведена несколькими способами, в первом случае варьировали два параметра функции Y , это равновесная жесткость A и гидродинамический диаметр цепи d , во втором случае варьировали лишь значение A .

Для второго типа аппроксимации были взяты два значения d : одно, равное 0.7 нм, из аппроксимации теорией Грея–Блумфельда–Хирста, о которой будет сказано позднее; другое значение $d = 0.6$ нм было получено из анализа данных денситометрии.

В первом приближении сегмент полимерного клубка можно представить в качестве цилиндра с $\lambda = 0.58$ нм (λ – длина проекции мономерного звена на направление максимальной вытянутости цепи). Поскольку удельный парциальный объем равен обратному значению плотности макромолекулы, можем определить объем (V) данного цилиндра

$$V = \frac{\bar{v} M_0}{N_A},$$

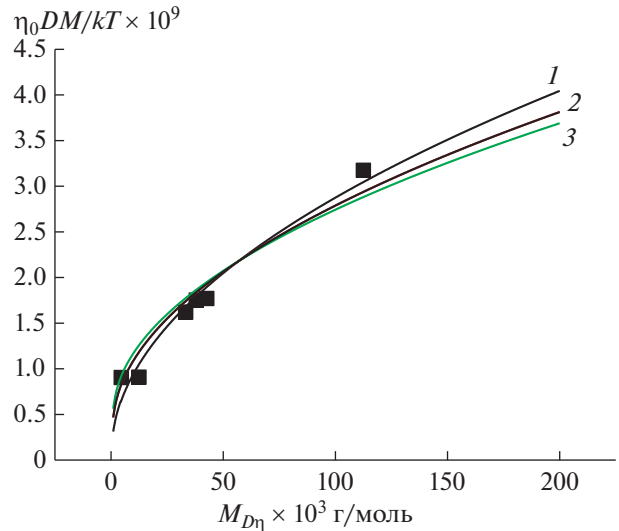


Рис. 7. Зависимости $\frac{\eta_0 DM}{kT}$ от молярной массы АБПБИ; точки – экспериментальные данные, 1 – аппроксимация при вариации A и d ; 2, 3 – аппроксимация при $d = 1$ и 0.6 нм соответственно.

где M_0 – молекулярная масса мономерного звена. Таким образом, получаем площадь сечения цилиндра (S), равную 0.18 нм², и диаметр, равный 0.6 нм.

На рис. 7 представлены зависимости $\frac{\eta_0 DM}{kT}$ от молярной массы АБПБИ. Экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на данные зависимости. В табл. 2 представлены значения A и d , полученные из аппроксимаций.

Значения равновесной жесткости, полученные из приближения, в котором учтены лишь эффекты протекания, оказались заметно выше величин, полученных из оценок, сделанных в пределе хорошего растворителя.

Учет эффектов протекания и объемных эффектов. Еще одним методом определения равновесной жесткости, а также диаметра (d) макромолекулы АБПБИ является использование теории поступательного трения червеобразного ожерелья [19], в которой учтены не только объемные эффекты, но и эффекты протекания (рис. 8). Зави-

Таблица 2. Конформационные характеристики АБПБИ

A , нм	d , нм	Величины, фиксированные при аппроксимации
9.6	2.6	
13.9	0.7	$d = 0.7$ нм
14.6	0.6	$d = 0.6$ нм

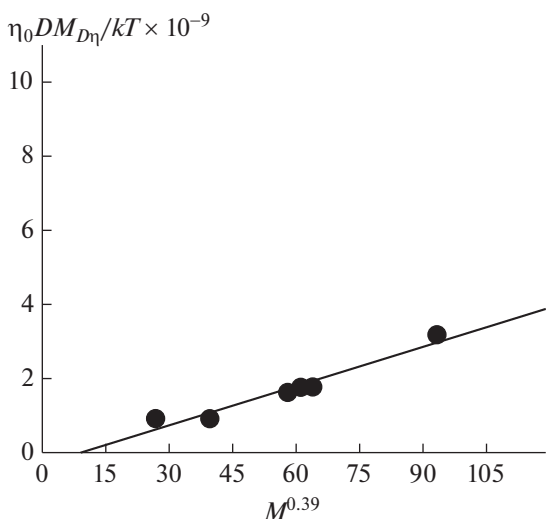


Рис. 8. Зависимость $\eta_0 DM_{D\eta}/kT$ от $M^{0.39}$ для образцов АБПБИ.

симось $\eta_0 \frac{DM}{kT}$ от $M^{(1-\varepsilon)/2}$, согласно данной теории, может быть выражена следующим образом:

$$\eta_0 \frac{DM}{kT} = P_\infty^{-1} \left[(1-\varepsilon) \left(1 - \frac{\varepsilon}{3} \right) \right]^{-1} M^{(1-\varepsilon)/2} \times A^{(\varepsilon-1)/2} M_L^{(\varepsilon+1)/2} + \frac{M_L}{3\pi} \left[\ln \frac{A}{d} + 1 + \Psi(\varepsilon) \right].$$

Здесь постоянная $P_\infty = 5.11$, $M_L = M_0/\lambda$ (λ – проекция мономерного звена на направление максимальной вытянутости цепи), величина $\varepsilon = 2\nu - 1$ (ν – показатель степени, связывающий размеры полимерной цепи с ее массой $R \sim M^\nu$), $\Psi(\varepsilon)$ – функция, представленная в [19]. Величина λ была рассчитана из химической структуры полимерной цепи и составила 0.58 нм, что хорошо коррелирует с данными [20]. Использование этой теории для обработки полученных экспериментальных данных приведено на рис. 6.

Для расчета равновесной жесткости A было использовано значение $\nu = 0.61$, так как размеры полимерной цепи обратно пропорциональны коэффициенту диффузии $R \sim D^{-1}$, а согласно полученному выше уравнению МКХ $D \sim M^{-0.61}$. Полученные по указанному способу значения равновесной жесткости $A = 7.9$ нм, а гидродинамического диаметра цепи $d = 1$ нм.

Из полученных данных можно сделать ряд выводов. Во-первых, значения длины сегмента Куна, полученные тремя различными построениями, хорошо согласуются между собой и приводят к близким значениям эффективного гидродинамического диаметра полимерной цепи, который разумно согласуется с ее структурой. Во-вторых,

совокупность полученных данных позволяет утверждать, что использованный трехкомпонентный растворитель является термодинамически хорошим для изученного АБПБИ. Вместе с тем при интерпретации гидродинамических данных для растворов этого полимера нельзя пренебрегать эффектами протекания полимерной цепи. Таким образом, исследованный АБПБИ можно отнести к классу полужестких полимеров, макромолекулы которого способны менять свою конформацию (набухать) в термодинамически хороших растворителях. Эти выводы важно учитывать при дальнейшем практическом использовании АБПБИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование гидродинамических и конформационных свойств поли-2,5(6)-бензимидазола, полученного ранее уникальным способом. Показано, что подобранный трехкомпонентный органический растворитель позволяет получить молекулярные характеристики полимера, что является достижением, имеющим важное значение для дальнейшего изучения характеристик полимера и его практического применения. Молекулярные массы полученных макромолекул достигают 120 кДа, что является отличным результатом для дальнейшего получения пленок и волокон на его основе. Также были получены уравнения Куна–Марка–Хаувинка в предложенном растворителе, что в дальнейшем намного упростит определение молекулярной массы для синтезированных образцов. Значения равновесной жесткости, полученные тремя различными построениями, хорошо коррелируют между собой, что показывает их корректность. Исследованный поли-2,5(6)-бензимидазол можно отнести к классу полужестких полимеров, меняющих конформацию своих макромолекул в зависимости от термодинамического качества использованного растворителя. Также была проведена оценка гидродинамического диаметра макромолекул несколькими способами и установлена хорошая согласованность полученных результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90063).

Элементный анализ полимеров проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 411 с.
2. Wang Y., Yang T., Fishel K. et al. // CRC Press. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2015. P. 617.

3. *Park J.H., Rutledge G.C.* // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 5627.
4. *Pingitore A.T., Molle M., Schmidt T.J., Benicewicz B.C.* // *Polybenzimidazole Fuel Cell Technology: Theory, Performance, and Applications* / Eds. Lipman T.E., Weber A.Z. New York: Springer, 2019. P. 477.
5. *Li Ed.Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O.* High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Approaches, Status, and Perspectives. London: Springer, 2016. 545 p.
6. *Zeis R.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 68.
7. *Araya S.S., Zhou F., Liso V. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2016. V. 41. P. 21310.
8. *Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И. и др.* // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 773.
9. *Скупов К.М., Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю. и др.* // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 820.
10. *Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I. et al.* // *Cryst. Eng. Commun.* 2017. V. 19. P. 3792.
11. *Пономарев И.И., Рыбкин Ю.Ю., Волкова Ю.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2020. Т. 12. С. 2320.
12. *Lederer A., Burchard W.* Hyperbranched Polymers: Macromolecules in between Deterministic Linear Chains and Dendrimer Structures. Royal Society of Chemistry. 2015. 286 с.
13. *Huggins Maurice L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1942. V. 64. № 11. P. 2716.
14. *Kraemer Elmer O.* // *Ind. Eng. Chem.* 1938. V. 30. № 10. P. 1200.
15. *Kratky O., Leopold H., Stabinger H.* // *Methods Enzymol.* 1973. V. 27. P. 98.
16. *Tsvetkov V.N.* Rigid-chain polymers: hydrodynamic and optical properties in solution. New York: Consultants Bureau, 1989. 490 p.
17. *Cowie J.M.G., Bywater S.* // *Polymer*. 1965. V. 6. P. 197.
18. *Flory P.J., Fox T.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 1904.
19. *Yamakawa H., Fujii M.* // *Macromolecules*. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
20. *Gray H.B. Jr., Bloomfield V.A., Hearst J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 1493.
21. *Hwang W.F., Wiff D.R., Benner C.L., Helminiak T.E.* // *J. Macromol. Sci. B.* 1983. V. 22. P. 231.