

УДК 541.64 : 539.107

**НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ ПОЛИАРИЛАТА  
НА ОСНОВЕ 3,3-бис-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИДА  
И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

***B. M. Меньшов, B. B. Коршак, Г. И. Тимофеева,  
C. A. Павлова***

Различные теории вязкости разбавленных растворов гидродинамически проницаемых клубков [1—3] предсказывают зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от молекулярного веса  $M$  вида

$$[\eta] = KM^a, \quad (1)$$

где  $a$  меняется от 1 (для полностью проницаемых клубков при малых  $M$ ) до 0,5 (для полностью непроницаемых клубков при больших  $M$ ). В противоположность этим теориям теория Флори — Фокса [4] объясняет отклонение от  $a = 0,5$  не частичной проницаемостью клубков, а их набуханием в хороших растворителях и дает прямо противоположные предельные значения  $a$ : в низкомолекулярном пределе  $a = 0,5$  и в высокомолекулярном пределе  $a = 1,0$ . Следовательно, если в какой-то области молекулярных весов будет обнаружено значение  $a$ , близкое к единице, то в зависимости от того, будет ли в дальнейшем значение  $a$  постоянным или оно будет падать до  $\approx 0,5$ , можно сделать вывод, что цепные молекулы исследуемого полимера подчиняются теории Флори — Фокса или теориям частично проницаемых клубков.

В очень низкомолекулярной области, однако, уже нельзя полагаться ни на теории для коэффициента набухания  $\alpha$ , ни на гидродинамические теории проницаемых клубков, так как во всех этих теориях считается, что параметр невозмущенных размеров цепи  $\bar{h}_0^2 / M$  не меняется с молекулярным весом и каждый элемент цепи вносит вклад в коэффициент трения и напряжение сдвига только в том случае, если скорость движения этого элемента отличается от скорости движения окружающего растворителя. Однако с учетом заторможенности внутреннего вращения и постоянства валентных углов при уменьшении молекулярного веса полимера до нескольких тысяч или десятков тысяч происходит заметное уменьшение  $\bar{h}_0^2 / M$ . Также неверными оказываются в низкомолекулярной области выводы теории относительно характеристической вязкости олигомеров.

Гидродинамические теории приводят, в частности, к выводу, что вязкость мономера или какой-либо мельчайшей частицы должна быть ничтожно малой. Однако строгое рассмотрение вязкости бинарной смеси неполимерных жидкостей [5] дает в предельном случае разбавленного раствора следующую формулу для характеристической вязкости:

$$[\eta]_0 = \frac{2}{\rho_1} \left( \frac{\eta_{01}}{\eta_0} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $\rho_1$  — плотность растворенного вещества,  $\eta_0$  — вязкость растворителя и  $\eta_{01}$  — «взаимная вязкость» компонентов, зависящая от характера взаимодействия концевых групп молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Если концевые группы имеют химическое сродство к молекулам растворителя, молекула полимера растягивается, и  $[\eta]_0$  имеет положительное значение. Отсутствие сродства приводит к сжатию молекулы полимера, и  $[\eta]_0$  становится отрицательной. Ясно, что наиболее сильно этот «концевой» эффект должен оказаться на кривых вязкости олигомеров. Поэтому, с учетом концевого эффекта, мы должны представить вязкость реальной цепи  $[\eta]_{\text{реал}}$  в виде [6]

$$[\eta]_{\text{реал}} = [\eta]_0 + KM^a \quad (3)$$

На рис. 1 схематически представлены теоретические кривые вязкости  $\lg [\eta] - \lg M$  для проницаемых (кривая 1) и набухших непроницаемых клубков (кривая 2) и их возможное продолжение в низкомолекулярной области. В случае, если  $[\eta]_0 > 0$ , при уменьшении молекулярного веса наклон кривой вязкости уменьшается до 0,5 и ниже (кривые 1<sup>+</sup> и 2<sup>+</sup> в области II на рис. 1). Другая возможная причина уменьшения наклона кривой вязкости — наличие боковых групп, размеры которых при уменьшении  $M$  становятся соизмеримыми с размерами основной цепи, и они начинают играть роль ответвлений. А для разветвленного полимера теория также дает уменьшение наклона. Если же  $[\eta]_0 < 0$ , наклон кривых с уменьшением  $M$  будет возрастать (кривые 1<sup>-</sup> и 2<sup>-</sup> на рис. 1). При дальнейшем уменьшении молекулярных весов в реальных цепях происходит сильное уменьшение  $h_0^2/M$  и наклон кривой вязкости будет возрастать (область I, рис. 1).

На практике в области низких молекулярных весов, соответствующей области II на рис. 1, часто наблюдается случай уменьше-

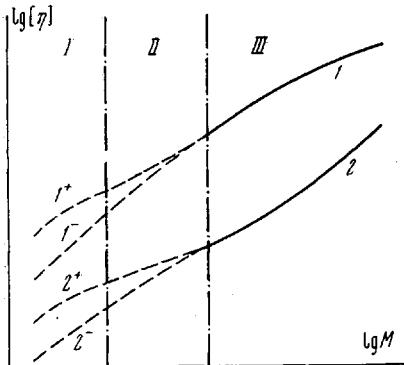


Рис. 1. Схематические кривые вязкости для проницаемых (1) и набухших непроницаемых клубков (2).

Пояснения в тексте

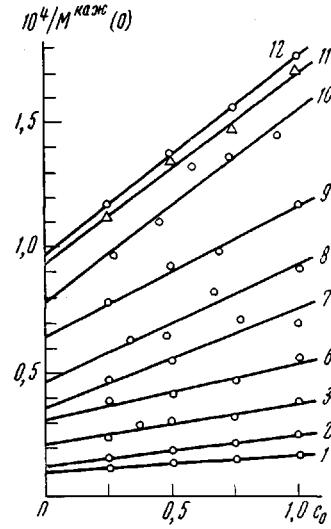


Рис. 2. Зависимость  $1/M^{\text{кажд}}(0)$  от исходной концентрации раствора  $c_0$  для различных фракций (цифры у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 1)

ния коэффициента  $a$  до 0,5. Такое значение  $a$  означает, что эффект исключенного объема проявляется очень слабо ( $a \approx 1$ ), эффект «разветвленности»\* и концевой эффект в какой-то мере компенсируют эффекты протекания, в результате всего этого гидродинамические свойства таких молекул будут соответствовать свойствам гауссовых клубков. Следовательно, в случае  $a = 0,5$  для низкомолекулярных олигомеров значение константы  $K_0$  в уравнении  $[\eta] = K_0 M^{0,5}$  должно быть близким к соответствующему значению  $K_0$  в  $\theta$ -условиях, хотя, конечно, ни о каких  $\theta$ -условиях в данном случае говорить нельзя, ибо второй вириальный коэффициент  $A_2$  в данных условиях, как правило, очень велик. Так как  $K_0 \approx K_0$ , то согласно Флори — Фоксу [4] можно определить значение  $h_0^2/M$  по формуле

$$h_0^2/M = (K_0/\Phi)^{2/3}, \quad (4)$$

где  $\Phi$  — константа Флори.

В то же время отсутствие объемных эффектов позволяет применить к таким коротким цепям модель червеобразной цепи Порода [7, 8]. В области более высоких молекулярных весов, где эффекты разветвленности, концевой эффект и изменение  $\langle h_0^2 \rangle/M$  с изменением  $M$  незначительны, в зависимости от формы кривой вязкости возможно использование или теории частично проницаемых клубков, или теории объемных эффектов Флори — Фокса.

В данной работе мы провели анализ кривой вязкости полиарилата на основе себациновой кислоты и фенолфталеина и сравнение экспериментальных невозмущенных размеров с теоретическими.

\* Под «разветвленностью» понимается наличие большой боковой группы, которая при очень низких молекулярных весах начинает играть роль ответвлений.

## Экспериментальная часть

В таблице и на рис. 2—4 представлены результаты измерений  $[\eta]$ ,  $M_w$  и  $A_2$  фракций полиарилата, полученного поликонденсацией хлорангидрида себациновой кислоты и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталоид (фенолфталеина) в условиях высокотемпературной поликонденсации в гомогенной среде. Меняя продолжительность поликонденсации, получали образцы различного молекулярного веса, которые затем по методу фракционирования на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей [9] разделяли на узкие фракции. Характеристическую вязкость в тетрагидрофуране (ТГФ) и тетрахлорэтане (ТХЭ) измеряли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при  $20 \pm 0,005^\circ$ . Средневесовые молекуляр-

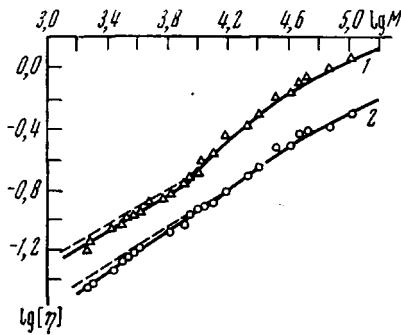


Рис. 3. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  в ТХЭ (1) и ТГФ (2). Пунктирные линии — те же зависимости для  $[\eta]^*$

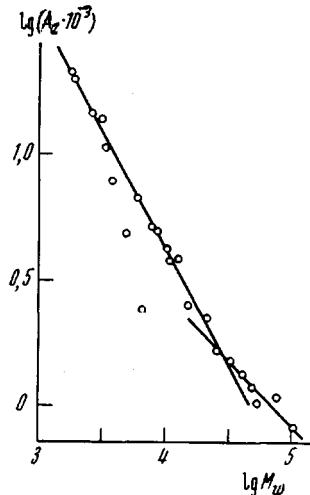


Рис. 4. Зависимость  $\lg A_2$  от  $\lg M_w$  в ТГФ при  $20^\circ$ . Прямая линия в низкомолекулярной части соответствует уравнению  $A_2 = 26,9 \cdot M^{-0,95}$ ; в высокомолекулярной —  $A_2 = 0,365 \cdot M^{0,53}$

ные веса  $M_w$  и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  в ТГФ измеряли на ультрацентрифуге МОМ Г-120 (Венгрия) по методу Арчибальда [10, 11]. Кажущиеся молекулярные веса в момент времени  $t M^{\text{каж}}(t)$  линейно экстраполировали к  $t = 0$ , и полученные значения  $M^{\text{каж}}(0)$  использовали далее для определения истинных значений  $M_w$  и  $A_2$  (рис. 2). Удельный парциальный объем  $\bar{v} = 0,763$  был получен пикнометрически [12].

## Обсуждение результатов

Из рис. 3 видно, что кривые вязкости как в ТХЭ, так и в ТГФ нелинейны, причем наблюдается характерный заггиб кривой вязкости, соответствующий области III на кривой 1 рис. 1 для проницаемых гауссовых клубков, и далее линейная область с меньшим наклоном, соответствующая кривой 1 в области II. Области со значительным понижением  $[\eta]$  при уменьшении  $M$ , соответствующей области L, на рис. 1 не наблюдалось. Это объясняется тем, что мы не достигли еще области с очень сильным уменьшением  $\bar{h}_0^2 / M$ . Однако  $\bar{h}_0^2 / M$  в исследуемой области молекулярных весов (1800 — 100 000) не есть константа, особенно в области  $M$  ниже 10 000. Недавно [13] на основе метода Флори [14—18] был проведен теоретический расчет невозмущенных размеров цепей полиарилатов такого типа. На рис. 5 представлены теоретические кривые зависимости  $\bar{h}_0^2 / M$  от  $M$ , полученные для исследуемого полиарилата по данным работы [13] для пяти значений дополнительного угла  $\theta$  у центрального углеродного атома бисфенола (точное значение этого угла авторам неизвестно). Так как  $\bar{h}_0^2 / M \neq \text{const}$  в исследуемой области молекулярных весов, мы учтем этот эффект посредством умножения экспериментальных значений  $[\eta]$  на теоретическое отношение  $\left[ \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)_\infty / \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)_M \right]^{1/2}$ , ибо как по теории Флори — Фокса, так и по тео-

риям частично проницаемых клубков  $[\eta] \sim (\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ . Здесь  $(\bar{h}_0^2/M)_{\infty}$  и  $(\bar{h}_0^2/M)_M$  — значения  $\bar{h}_0^2/M$  при  $M = \infty$ , и при  $M$ , равном молекулярному весу соответствующей фракции. Величина теоретического отношения  $[(\langle \bar{h}_0^2 \rangle / M)_{\infty} / (\langle \bar{h}_0^2 \rangle / M)_M]^{1/2}$  очень слабо зависит от выбора дополнительного угла  $\theta$ , поэтому при расчетах было взято среднее значение

Экспериментальные значения  $[\eta]$ ,  $M_w$  и  $A_2$  и расчетные значения  $[(\langle \bar{h}_0^2 \rangle)_{\infty} / (\langle \bar{h}_0^2 \rangle)_M]^{1/2}$  для полиарилата на основе себациновой кислоты и фенолфталеина

Фракция, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$[\eta]$ , $\text{дл}/\text{г}$		$\left( \frac{(\bar{h}_0^2)_{\infty}}{(\bar{h}_0^2)_M} \right)^{1/2}$	$[\eta]^*, \text{дл}/\text{г}$	
			ТХЭ	ТГФ		ТХЭ	ТГФ
1	104,0	8,1	1,150	0,762	1,003	1,152	0,764
2	75,2	10,7	0,962	0,650	1,005	0,974	0,653
3	52,8	10,4	0,857	0,582	1,006	0,859	0,585
4	47,7	12,0	0,788	0,570	1,006	0,792	0,573
5	41,6	13,5	0,680	0,475	1,008	0,685	0,479
6	33,5	15,2	0,635	0,450	1,010	0,641	0,454
7	25,6	16,6	0,488	0,334	1,012	0,494	0,338
8	21,4	22,5	0,410	0,299	1,013	0,416	0,303
9	15,5	25,3	0,348	0,235	1,018	0,354	0,239
10	12,7	38,0	0,268	0,202	1,019	0,273	0,206
11	10,75	37,6	0,238	0,185	1,022	0,2435	0,1890
12	10,28	42,2	0,200	0,184	1,023	0,2045	0,1882
13	8,76	50,1	0,184	0,169	1,028	0,1893	0,1740
14	8,20	50,2	0,170	0,142	1,033	0,1755	0,1465
15	6,65	24,4	0,142	0,126	1,039	0,1475	0,1310
16	5,88	67,0	0,136	—	1,041	0,1415	—
17	4,80	48,5	0,126	—	1,054	0,1327	—
18	3,95	42,0	0,108	0,098	1,063	0,1150	0,1042
19	3,75	78,6	0,104	0,093(5)	1,068	0,1110	0,0999
20	3,40	106,7	0,100	0,086	1,075	0,1075	0,0925
21	3,15	140,0	0,088	0,083(5)	1,080	0,0950	0,0902
22	2,71	147,3	0,085	0,072	1,105	0,0939	0,0795
23	1,92	201,0	0,070	0,057	1,140	0,0797	0,0649
24	1,85	208,0	0,065	0,056	1,150	0,0748	0,0645

$\theta = 68$ , предложенное в [18]. Посредством такого умножения было получено значение характеристической вязкости  $[\eta]^* = [\eta] \cdot [(\bar{h}_0^2/M)_{\infty} / (\bar{h}_0^2/M)_M]^{1/2}$ , которое получилось бы у нас в эксперименте, если бы  $\bar{h}_0^2/M$  было постоянным. Значения  $[\eta]^*$  в ТГФ ложатся чуть ниже соответствующих значений  $[\eta]^*$  в ТХЭ (пунктирные линии на рис. 3). Так как влияние эффекта разветвленности в обоих растворителях должно быть примерно одинаковым, можно сделать вывод, что различие в поведении молекул в ТГФ и ТХЭ в этой области молекулярных весов вызвано различием в значении  $[\eta]_0$ , а именно  $[\eta]_0^{\text{ТХЭ}} > [\eta]_0^{\text{ТГФ}}$ . Добавив к значениям  $[\eta]^*$  в ТХЭ величину 0,01, а к значениям  $[\eta]^*$  в ТГФ — величину 0,02, получим наклон кривой вязкости в низкомолекулярной области в обоих растворителях  $a = 0,5$  и приведем тем самым поведение цепей исследуемого полимера в низко-молекулярной области к поведению гауссовых клубков, теория которых хорошо разработана. Полученные таким образом значения характеристической вязкости  $[\eta]^{**}$  в ТГФ и ТХЭ в области  $M$  ниже 10 000 ложатся на одну и ту же прямую (рис. 6, а).

$$[\eta]^{**} = 1,97 \cdot 10^{-3} M^{0.5}, \quad (5)$$

подтверждая тем самым правильность вывода о том, что различия в поведении молекул в ТХЭ и ТГФ в области малых  $M$  обусловлены только раз-

личием в  $[\eta]_0$ . Используя это значение  $k_0 = 1,97 \cdot 10^{-3}$  и значение константы Флори  $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$  в соответствующих единицах, получим по формуле Флори – Фокса (4)  $\bar{h}_0^2 / M = 0,79$ . Значение  $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$  выбрано, исходя из среднего коэффициента полидисперсности фракций  $M_w / M_n = 1,25$  [19], что дает величину поправочного множителя на полидисперсность  $g_w = 0,98$  и  $\Phi = g_w \Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$  [20] ( $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$  – значение константы Флори для монодисперсного полимера в  $\theta$ -условиях).

Так как в области  $M < 10000$  объемные эффекты незначительны (значения  $[\eta]^*$  в ТХЭ и ТГФ близки и кривые вязкости идут почти параллельно), то можно сделать вывод, что для таких коротких цепей применима теория персистентных цепей. На рис. 6, б представлена зависимость отношения  $M / [\eta]^*$  от  $M^{1/2}$ , необходимая для расчета  $\bar{h}_0^2 / M$  по методу Хирста [7, 8].

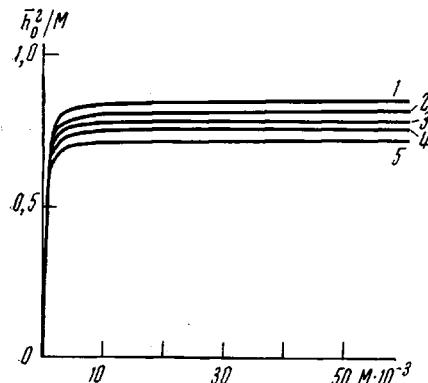


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $\bar{h}_0^2 / M$  от  $M$  для  $\theta = 61$  (1), 65 (2), 68 (3), 71 (4) и  $75^\circ$  (5);  $(\bar{h}_0^2 / M)_\infty = 0,86$  (1); 0,82 (2); 0,79 (3); 0,76 (4); 0,72 (5)

Рис. 6. Зависимость  $\lg [\eta]^{**}$  от  $\lg M$  (а),  $M / [\eta]^*$  (б) и  $[\eta]^* / M^{1/2}$  (в) от  $M^{1/2}$  в ТХЭ (1) и ТГФ (2)

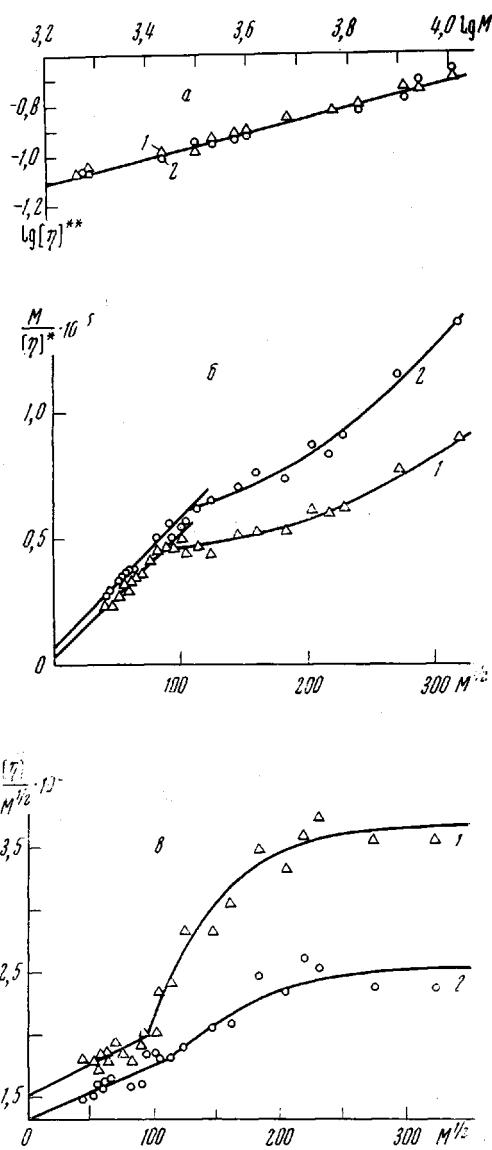


Рис. 6

Из наклона прямых в низкомолекулярной области получаем  $\bar{h}_0^2 / M = 0,81$  в ТГФ и  $\bar{h}_0^2 / M = 0,82$  в ТХЭ, которые близки как к теоретическому значению  $\langle \bar{h}_0^2 \rangle / M$ , так и к значению  $\bar{h}_0^2 / M$ , полученному в результате искусственного приведения кривой вязкости к псевдо- $\theta$ -условиям. Величину сегмента Куна  $A$  получим из соотношения  $\bar{h}_0^2 / M = L_A / M = l_0 \cdot A / M_0$ , где  $L = l_0 \cdot M / M_0$  – контурная длина цепи, а  $l_0 = 21 \text{ \AA}$  и  $M_0 = 484,5$  – длина и молекулярный вес мономерной единицы соответственно. Вычисленные значения  $\bar{h}_0^2 / M$  и  $A$ , так же как и значения  $\bar{h}_0^2 / M$  и  $A$ , получены

ные другими методами, представлены ниже.

Метод Растворитель	[4]	ТГФ	[7, 8]	ТХЭ	[32, 33]	[37]	[13] *
$\bar{h}_0^2/M$ , Å	0,79	0,79	0,81	0,82	0,80	0,76—0,81	0,722—0,855
$A$ , Å	18,2	18,2	18,7	18,9	18,5	17,6—18,7	16,4—19,7

Из пересечения прямых с осью ординат найдем диаметр сегмента  $d$ . Полученные значения  $A = 18,7$  Å и  $d = 2,2$  Å в ТГФ и  $A = 18,9$  Å и  $d = 2,9$  Å в ТХЭ представляются разумными и свидетельствуют о большой термодинамической гибкости цепи исследуемого полиарилата.

На рис. 6, в представлена график Штокмайера—Фиксмана (зависимость отношения  $[\eta]^*/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  [21]). Нелинейность этого графика не позволяет проводить экстраполяцию к  $M = 0$  для определения  $K_0$  и свидетельствует о наличии эффекта частичного протекания в набухшей гауссовой цепи [22, 23]. Точно так же не имели успеха попытки провести линейную экстраполяцию данных по  $[\eta]$ ,  $M_w$  и  $A_2$  с помощью других обычно применяемых методов, не учитывающих эффекта частичного протекания [24—30]. Неудача таких попыток объясняется сильной зависимостью второго виримального коэффициента  $A_2$  от молекулярного веса (рис. 4, в низкомолекулярной области  $A_2 \sim M^{-1}$ , в области  $M$  выше 25 000  $A_2 \sim M^{-0.5}$ ) и формой кривой вязкости (с возрастанием молекулярного веса от 10 000 и выше на клон кривой вязкости на рис. 3 меняется от 0,9—0,8 до  $\approx 0,5$ ). Такая сильная зависимость  $A_2$  от  $M$  в низкомолекулярной области ( $A_2 \sim M^{-1}$ ) отмечалась уже в работе [31] и объяснялась увеличением исключенного объема с уменьшением  $M$ . В данной работе мы попытались учесть эффект частичного протекания в ТГФ для высокомолекулярной части кривой вязкости по методу Камиде и Каваи [32, 33]. Камиде и Каваи модифицировали полуэмпирическое соотношение Кригбаума [34] между  $[\eta]$ ,  $M_w$  и  $A_2$  для случая протекаемых клубков к виду

$$[\eta]/f(X) - [\eta]_0/f(X) = 5,0 \cdot 10^{-3} A_2 M_w \quad (6)$$

$$[\eta]_0/f(X) = KM^{1/2}, \quad (7)$$

где

$$f(X) = X F_0(X) / X_0 F_0(X_0) \quad (8)$$

и

$$X = k_x M^{1/2} \quad (9)$$

Функция протекания Кирквуда — Райзмана  $X F_0(X)$  взята нами из работы Кураты и Ямакавы [35]. В качестве предельного значения параметра протекания выбрано  $X_0 = 100$ . На рис. 7 представлены графики зависимости  $\lg[[\eta]^*/f(X) - 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot A_2 M_w]$  от  $\lg M$  при различных значениях параметра  $k_x$ . Наклон прямых равен 0,5 при значении  $k_x = 0,02$ , откуда получаем значение  $\bar{h}_0^2/M = 0,80$  и величину эквивалентного стоксова диаметра на единицу цепи 0,8 Å. Величина  $k_x = 0,02$  свидетельствует о довольно значительных эффектах протекания (для нитрата целлюлозы  $k_x \sim 10^{-3}$  [33]). Более подробный анализ кривых вязкости данного полиарилата в ТГФ и ТХЭ в высокомолекулярной части будет предметом следующего сообщения.

В заключение рассчитаем значение  $\bar{h}_0^2/M$  по методу Ван-Кревелена и Хофтциера [36]. Ван-Кревелен и Хофтциер предложили полуэмпирический метод определения величины  $k_0$  из данных по жесткости модельных полимеров простой структуры (полиэтилен, полиэтиленоксид и т. д.) из

\* Значения  $\bar{h}_0^2/M$  и  $A$  при значении дополнительного угла у центрального углеродного атома бисфенола  $\theta = 68^\circ$  равны 0,79 и 18,2 Å соответственно.

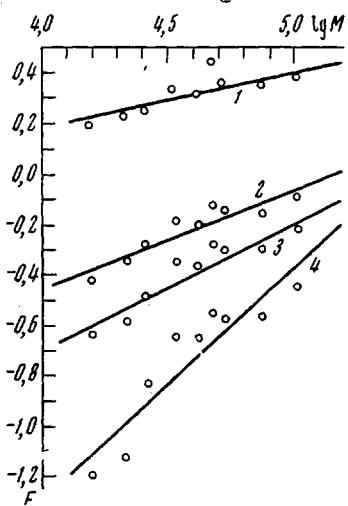


Рис. 7. Зависимость  $\lg [\eta]^*/f(X) - 5.0 \cdot 10^{-3} A_2 M = F$  от  $\lg M$  при значениях  $k_x = 0,002$  (1); 0,01 (2); 0,02 (3) и 0,2 (4)

ны в основной цепи равен 65 усл. ед. Ясно, что вклад фталидной группировки должен значительно превосходить вклад карбонильной группы (два спаренных кольца значительно превосходят по размерам атом кислорода), но не должен превосходить вклада бензольного кольца. Величина 150—200 усл. ед. кажется нам вполне разумной. При такой величине вклада фталидной группировки расчет дает значение  $K_b = 1,84 - 2,05 \cdot 10^{-3}$  в соответствующих единицах. Это значение  $K_b$  приводит к величине  $\bar{h}_o^2/M = 0,76 - 0,81$ , вполне согласующейся с полученными выше результатами.

### Выводы

1. Показано, что кривая вязкости в тетрагидрофуране и тетрахлорэтане полиарилата на основе себациновой кислоты и фенолфталеина нелинейна. В области молекулярных весов от 2000 до 10 000 величина  $a$  в уравнении Марка — Хаувинка равна 0,5—0,6. В области  $M = 10\ 000 - 100\ 000$   $a$  возрастает до  $\approx 0,9 - 0,8$  и затем падает до 0,5. Такой ход кривой вязкости, а также неприменимость обычных методов линейной экстраполяции для нахождения невозмущенных размеров цепи свидетельствуют о наличии эффектов частичного протекания клубков в этой области  $M$ .

2. Проведен расчет невозмущенных размеров цепи по методу Кригбайма — Камиде — Каваи с учетом эффекта протекания и показано соответствие полученных этим методом невозмущенных размеров и параметров протекания с соответствующими значениями, полученными другими методами.

3. Расчет невозмущенных размеров по методу Хирста для  $M < 10\ 000$  и расчет по структурным данным по методу Ван-Кревелена и Хофицера дал значения  $\bar{h}_o^2/M$ , хорошо согласующиеся как со значениями, полученными с учетом эффектов протекания, так и с ранее проведенным теоретическим расчетом  $\bar{h}_o^2/M$  по методу Флори.

структурой повторяющейся единицы исследуемого полимера по формуле

$$K_b = (S^*/M^{*1/2})^3,$$

где  $M^*$  — молекулярный вес на основной атом цепи,  $S^*$  — величина, связанная с жесткостью цепи полимера, построенного из элементов цепи исследуемого полимера. Так как центральный углеродный атом бисфенола входит в состав массивной боковой группировки, состоящей из двух колец и представляющей сильное препятствие для свободного внутреннего вращения цепи, ясно, что этот узел должен дать заметный вклад в жесткость цепи. По Ван-Кревелену и Хофицеру вклад бензольного кольца в основной цепи равен 300 усл. ед., вклад атома углерода в основной цепи составляет 450 усл. ед., вклад системы из двух колец, свободно «подвешенной» на одинарной связи к основной цепи, составляет 50 усл. ед., вклад карбонильной группировки в основной цепи равен 65 усл. ед. Ясно, что вклад фталидной группировки должен значительно превосходить вклад карбонильной группы (два спаренных кольца значительно превосходят по размерам атом кислорода), но не должен превосходить вклада бензольного кольца. Величина 150—200 усл. ед. кажется нам вполне разумной. При такой величине вклада фталидной группировки расчет дает значение  $K_b = 1,84 - 2,05 \cdot 10^{-3}$  в соответствующих единицах. Это значение  $K_b$  приводит к величине  $\bar{h}_o^2/M = 0,76 - 0,81$ , вполне согласующейся с полученными выше результатами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 473, 1948; **17**, 442, 1949.
2. P. Debye, A. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **16**, 573, 1948.
3. B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269, 1956.
4. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
5. H. Sotobayashi, *J. Springer, Advances Polymer Sci.*, **6**, 473, 1969.
6. U. Bianchi, A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1759, 1968.
7. J. E. Hearts, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1392, 1952.
8. В. Н. Цветков, *Успехи химии*, **38**, 1675, 1969.
9. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, **6**, 2008, 1964.
10. W. Archibald, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **51**, 1204, 1947.
11. H. Fujita, H. Inagaki, T. Kotaka, H. Utiyama, *J. Phys. Chem.*, **66**, 4, 1962.
12. T. Svedberg, K. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford, 1940.
13. В. М. Меньшов, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 2036, 1970.
14. P. J. Flory, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **51**, 1060, 1964.
15. P. J. Flory, R. L. Jernigan, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3509, 1965.
16. P. J. Flory, A. D. Williams, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 399, 1967.
17. A. D. Williams, P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 417, 1967.
18. A. D. Williams, P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1945, 1968.
19. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, **8**, 1608, 1966.
20. G. Allen, J. Mc Ainst, *Europ. Polymer J.*, **5**, 319, 1969.
21. N. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137, 1963.
22. G. C. Berry, H. Nomura, K. G. Mayhan, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, I, 1967.
23. D. R. Beech, C. Booth, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 575, 1969.
24. T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1909, 1951.
25. J. R. Schaeffgen, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2709, 1948.
26. M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, *J. Chem. Phys.*, **33**, 151, 1960.
27. M. Ueda, K. Kajitani, *Makromolek. Chem.*, **108**, 138, 1967.
28. M. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 409, 1966.
29. J. M. G. Cowie, *Polymer*, **7**, 487, 1966.
30. M. Nakata, J. Miyake, *Progr. Polymer Phys. Japan*, **11**, 13, 1968.
31. C. Rossi, E. Bianchini, C. Cuniberti, E. Pedemonte, *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Tokyo — Kyoto, 1966.
32. K. Kamide, T. Kawai, *Chem. High Polymers, Japan*, **20**, 506, 1963.
33. K. Kamide, *Makromolek. Chem.*, **128**, 197, 1969.
34. W. R. Krigbaum, *J. Polymer Sci.*, **18**, 315, 1955.
35. M. Kurata, H. Jamakawa, *J. Chem. Phys.*, **29**, 311, 1958.
36. D. W. van Krevelen, P. J. Hofstizer, *Rubber Chem. and Technol.*, **42**, 462, 1969.

---

### UNPERTURBED DIMENSIONS OF POLYARYLATE BASED ON SEBACIC ACID AND 3,3-bis-(4-HYDROXYPHENYL)PHTHALIDE

*V. M. Men'shov, V. V. Korshak, G. I. Timofeeva,  
S. A. Pavlova*

#### Summary

The hydrodynamic properties of polyarylinate based on sebacic acid and phenolphthalein have been studied and the experimental unperturbed dimensions have been compared with the theoretical values obtained earlier. The experimental value of the parameter of unperturbed dimensions ( $\langle h_0^2 \rangle / M$ ) = 0,80 (Å)<sup>2</sup> / g.mol.wt agrees well with the theoretical value (0,79) obtained at the value of the complementary angle at the central carbon atom of bis-phenol  $\theta = 68^\circ$ . Fairly strong draining effects have been observed.

---