

УДК 541.64:532.5

**ОСОБЕННОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
И 3,3-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИДА**

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В.,
Кобак Н. Ю., Гладкова Е. А.*

Исследовано влияние условий синтеза на гидродинамические и термодинамические свойства полиарилата Ф-2 на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида. Показано, что в θ -условиях величина параметра a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка больше 0.5. В исследованном диапазоне молекулярных масс 10 000–70 000 для описания гидродинамического поведения макромолекул применима модель гауссовых полупроницаемых цепей. Найдено, что для образца, полученного методом высокотемпературной поликонденсации Ф-2-1, величина параметра равновесной жесткости, а также проницаемость макромолекулярного клубка и исключенный объем меньше, чем для образца Ф-2-2, полученного методом акцепторно-катализитической поликонденсации. Расчет параметра взаимодействия Флори – Хагганса χ позволил оценить термодинамическое качество растворителя.

Теория гидродинамических свойств полимеров в настоящее время базируется на рассмотрении нескольких основных моделей поведения макромолекулярных клубков в растворе, определяющих выбор количественного соотношения между параметром жесткости и измеренными в эксперименте гидродинамическими параметрами полимера.

Для решения вопроса о выборе модели поведения макромолекул в растворе необходимо исследование полимера в θ -условиях. Согласно Флори [1], в термодинамически идеальной системе гидродинамическое поведение макромолекул определяется формой невозмущенного непроницаемого клубка и его размерами, а размеры клубка определяются собственной гибкостью цепи

$$[\eta]_0 = 2,87 \cdot 10^{21} (\langle h^2 \rangle / M)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Для моделей гауссова полупроницаемого клубка $\Phi_0 = \Phi(M)$ [2] и для гауссовых цепей конечной длины $\Phi_0 = \Phi(M)$ и $\langle h^2 \rangle \sim M^{1+\gamma}$ ($\gamma > 0$), поэтому увеличение показателя степени при M в уравнении (1) в θ -условиях является доказательством отличия поведения макромолекулярного клубка от поведения непроницаемого клубка.

Для полимеров, основная цепь которых состоит из ароматических колец, в широком диапазоне молекулярных масс неоднократно отмечалось несоответствие модели гауссовых непроницаемых клубков. Кроме того, для них характерно низкое значение фактора заторможенности $\sigma = (A/A_{\text{cb}})^{\frac{1}{2}}$ [3, 4].

Удобным объектом для исследования гидродинамических свойств полигетероариленов вследствие своей хорошей растворимости являются полиарилаты. Однако полиарилаты обладают некоторой спецификой, связанной с условиями их синтеза. Ранее на примере растворов полиарилатов в неидеальных растворителях нами было показано [5], что наряду с хи-

мическим строением основной структурной единицы на гидродинамические свойства полиарилатов определенным образом влияет и метод синтеза. Так, сравнение параметров уравнения Марка — Куна — Хаувинка показало, что для образцов, синтезированных методом поликонденсации при низких температурах (межфазной и акцепторно-катализитической), величина параметра a значительно выше, чем для тех же полиарилатов, синтезированных методом высокотемпературной поликонденсации (для образца Ф-2 межфазного $a=0,94$; для Ф-2 высокотемпературного $a=0,7$ [6]). Величины характеристической вязкости фракций также различались. Была обнаружена разница и в ряде других свойств, например, в значениях удельного парциального объема и инкрементов показателей преломления. Полученные данные указывают на различия в строении макромолекулярной цепи, обусловленные способом синтеза полиарилатов.

Таким образом, задача, которую мы поставили перед собой в данной работе, заключалась в исследовании зависимости характеристической вязкости растворов полимеров от макромолекулярной массы фракций в θ -условиях с целью решения вопроса о выборе адекватной гидродинамической модели, а также в выяснении влияния условий синтеза на равновесную жесткость цепи и термодинамические параметры системы полимер — растворитель на примере образцов полиарилата Ф-2.

Образцы полиарилата Ф-2 на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида были синтезированы двумя методами: методом высокотемпературной поликонденсации в среде высококипящего растворителя (α -хлорнафталина) при температуре 220° и продолжительности синтеза 12 час [7] (образец Ф-2-1) и методом низкотемпературной поликонденсации в растворе (растворитель — дихлорэтан) при комнатной температуре в течение 1,5 час (образец Ф-2-2) [8].

Интенсивность рассеяния света растворами полимеров измеряли на фотогониодиффузиометре «Fica» (Франция) в интервале температур $12-35^\circ$ при $\lambda=5610\text{ \AA}$. Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфриха. Растворителями для рассеяния света служили хлороформ и тетрагидрофуран. Растворители очищали по методикам работы [9], чистоту растворителей контролировали по показателю преломления.

Предварительными опытами на приборе ТОП-1 методом температурного осаждения полимеров из раствора нашли, что в качестве θ -растворителя целесообразно использовать тетрагидрофуран и что θ -температура лежит в пределах $20-25^\circ$ (для образца Ф-2-1). θ -температуру нашли экстраполяцией к нулевому значению температурных зависимостей вторых вириальных коэффициентов. Вторые вириальные коэффициенты A_2 определяли из интенсивностей рассеяния света для растворов 5-7 концентраций ($0,1-0,4\text{ g}/100\text{ ml}$) при температурах $12-35^\circ$. Растворы готовили при комнатной температуре, перед измерением рассеяния света кюветы термостатировали в течение 1-1,5 час в воздушном термостате при определенной температуре. Точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$ (рис. 1, а, б).

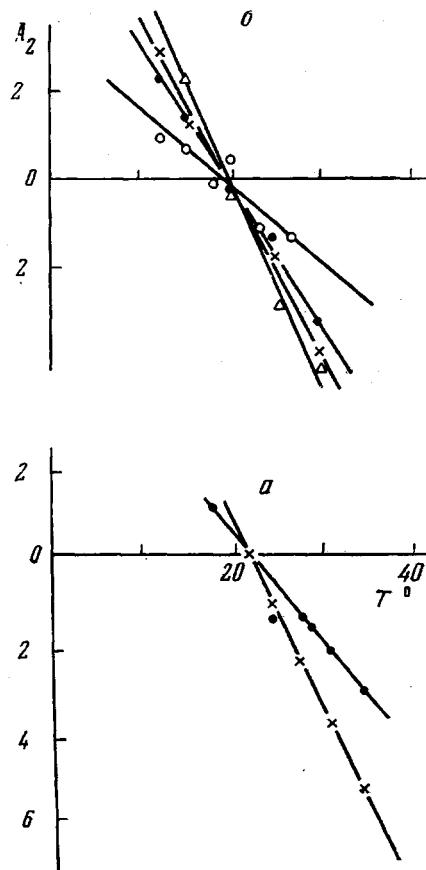


Рис. 1. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 для фракций от температуры: а — образец Ф-2-1; б — образец Ф-2-2

Характеристические вязкости фракций и нефракционированных образцов изменили при помощи капиллярного вискоизиметра с «висячим» уровнем при температуре $25 \pm 0,1^\circ$ в тетрахлорэтане (ТХЭ) и в ТГФ при θ -температуре. Концентрации растворов $0,2-1,0 \text{ г}/100 \text{ мл}$. Время истечения ТГФ 108, а ТХЭ — 199,8 с.

Удельный парциальный объем определяли пикнометрически, растворитель ТХЭ. Методика фракционирования описана ранее [10]. Характеристики исследованных образцов даны в табл. 1.

Выбор модели поведения макромолекул в растворе мы основывали на следующих данных.

Для обоих образцов полиарилата в исследованном диапазоне молекулярных масс (от 10 000 до 70 000) параметр a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка в θ -условиях больше 0,5 (табл. 2). Следовательно,

Таблица 1
Характеристика исследованных образцов

Образец	$[\eta]_0, \frac{\text{дл}}{\text{г}}$ (ТХЭ, 25°)	$[\eta]_\theta, \frac{\text{дл}}{\text{г}}$	M_w	dn/dc (хлороформ)	\bar{v} (ТХЭ)	θ°
Φ-2-1	0,80	0,595	37 000	0,196	0,7360	22
Φ-2-2	0,76	0,630	27 000	0,201	0,7155	19

Таблица 2
Термодинамические параметры полиарилатов Φ-2

Образец	$[\eta]^* = KM^a$		$[\eta]_\theta = K_\theta M^a$		$A, \text{ Å}$	$\xi \cdot 10^9$	$B \cdot 10^{21}$	χ
	a	$K \cdot 10^4$	a	$K_\theta \cdot 10^4$				
Φ-2-1	0,65	7,5	0,53	25,2	29	135	2,52	0,35
Φ-2-2	0,72	4,85	0,66	7,1	38	22,9	3,87	0,26

* Определена в ТХЭ.

модель гауссова непроницаемого клубка, для которого в θ -условиях $a=0,5$, не может быть применима для описания гидродинамических свойств этих образцов.

Использование модели коротких персистентных цепей также маловероятно, так как для них гидродинамические параметры не должны зависеть от растворителя, в котором проводятся измерения. Такая зависимость возникает только при условии реализации контактов звеньев в пределах одного макромолекулярного клубка, а в слабо изогнутой цепи такие контакты исключаются. Для исследованных нами полимеров влияние растворителя на характеристическую вязкость имело место (рис. 2а, б).

Для исследованных образцов мы считаем более соответствующими модели гауссовых полупроницаемых клубков (уравнение (2)) [11], либо модели гауссовых клубков, образуемых цепями конечной длины (уравнение (3)) [12].

$$[\eta]_0 = \frac{N_A V \xi^3}{3600} x F_0(x) (\langle h^2 \rangle / M)^{1/2} \cdot M^{1/2}, \quad (2)$$

где $x = \frac{\xi M}{\eta_0 V 6 \pi^3 \langle h^2 \rangle M_0}$, $x F_0(x)$ — функция проницаемости в θ -условиях;

ξ — эффективный гидродинамический объем звена, M_0 — молекулярная масса структурной единицы цепи, η — вязкость растворителя.

$$\frac{M}{[\eta]_0} = \frac{b_1 \sqrt{M}}{2,87 \cdot 10^{21}} + \frac{a_1}{2,87 \cdot 10^{21}}, \quad (3)$$

где $a_1 = \frac{2,15 M_z^2}{A} \left(\ln \frac{A}{d} - 0,29 \right)$, $b_1 = \left(\frac{M_z}{A} \right)^{\frac{1}{2}}$, M_z — молекулярная масса на единицу контурной длины звена, d — эффективный гидродинамический диаметр цепи.

Использование для оценки параметра жесткости цепи уравнения (2), как правило приводит к нелинейной зависимости $[\eta]_0 / \sqrt{M} \sim M^{-\frac{1}{2}}$ [13], естественно, это вносит некоторую погрешность в величину сегмента Куна A , вычисляемую из отрезка, отсекаемого на оси ординат. Поэтому, чтобы проверить результат оценки параметра A по приведенному выше уравнению, мы нашли величину $A_{\text{расч}}$ по уравнению (3) для гауссовых

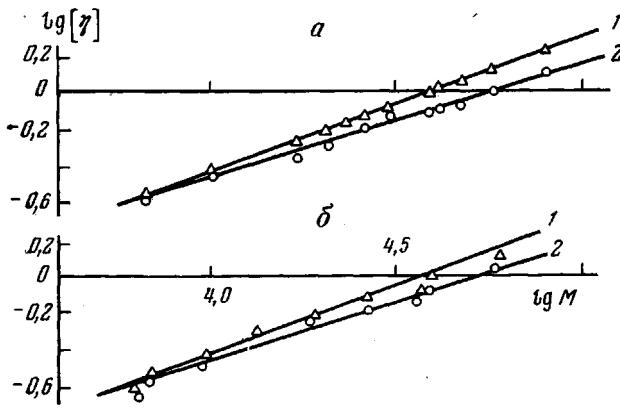


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы фракций: а — образец Ф-2-1; б — Ф-2-2; 1 — растворитель ТХЭ, 2 — ТГФ

клубков, образуемых цепями конечной длины. Далее эту величину использовали для расчета фактора проницаемости в уравнении (2). На рис. 3 сплошной линией приведена кривая зависимости $[\eta]_0 / \sqrt{M} \sim 1 / \sqrt{M}$ с учетом фактора проницаемости x . Последний находится по экспериментальной величине

$$xF_0(x) = \frac{[\eta]_0 M_z^{\frac{1}{2}} 1,259}{2,87 \cdot 10^{21} A^{\frac{1}{2}} \sqrt{M}}$$

и таблицам, приведенным в работе [14]. Экспериментальные точки на этом графике хорошо лежат на кривой, рассчитанной с использованием величины $A_{\text{расч}}$. Последнее указывает на то, что обе модели дают практически совпадающее количественное описание гидродинамического поведения макромолекул в растворе. Как будет показано ниже, это обстоятельство имеет значение для расчета термодинамического параметра Флори χ неидеальной системы полимер — растворитель.

Зависимость фактора проницаемости x для исследованных полиарилатов от M линейна (рис. 4), что соответствует теории полупроницаемых клубков, но, естественно, не может рассматриваться, как доказательство адекватности принятой модели.

Фактор гидродинамического взаимодействия звена ξ оказался больше для Ф-2-1 (табл. 2). Таким образом, разницу между гидродинамическим поведением клубков Ф-2-1 и Ф-2-2 можно интерпретировать в терминах их гидродинамической формы. Этот расчет дает возможность оценить приблизительный диапазон молекулярных масс, в котором появляется заметное отклонение от поведения гауссова непроницаемого клубка для клубка макромолекул Ф-2. Так, при $x=100$ функция проницаемости $xF_0(x)=1,212$, что отличается на 3,73% от предельного значения 1,259. Такое (мини-

мальное) отклонение для Ф-2-1 будет наблюдаться при $M=87\,000$, а для Ф-2-2 при $M=4\,000\,000$.

Что касается сопоставления результатов, полученных для Ф-2-1 и Ф-2-2, то как следует из данных, приведенных на рис. 2, значения $[\eta]$ при равных M и величина a для Ф-2-1 меньше, чем для Ф-2-2 как в θ -условиях, так и в ТХЭ при 25° . Следует заметить, что θ -температура в ТГФ различается для данных образцов незначительно: 19 и 22° для Ф-2-2 и Ф-2-1 соответственно. В этом интервале температур характеристические вязкости меняются не более чем на 2%, что меньше разницы между величинами $[\eta]$, Ф-2-2 и Ф-2-1.

Разница между гидродинамическим поведением Ф-2-1 и Ф-2-2, вообще говоря, может быть объяснена двумя альтернативными причинами. Во-первых, разницей в наборе конформаций линейных макромолекул, обусловленной наличием в повторяющемся звене виртуальных связей, вращение

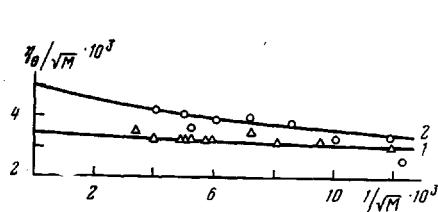


Рис. 3. Зависимость $[\eta]_0 / \sqrt{M}$ от $1/\sqrt{M}$:
1 — образец Ф-2-1, 2 — Ф-2-2

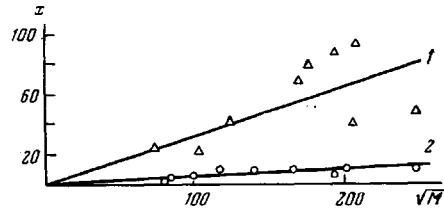


Рис. 4. Зависимость параметра проницаемости x от \sqrt{M} :
1 — образец Ф-2-1; 2 — Ф-2-2

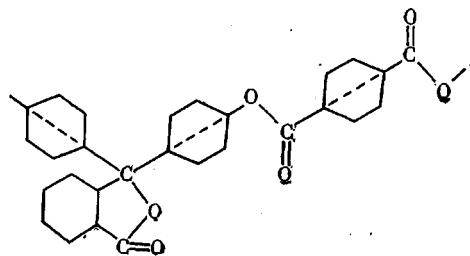
вокруг которых в условиях измерения $[\eta]$, M и A_2 заторможено. Таким образом, набор конформаций в полимере определяется набором конформаций мономеров, присутствующих в условиях синтеза. Так, учитывая, что с ростом температуры число конформаций обычно возрастает за счет увеличения свободы вращения звеньев вокруг связей, можно допустить, что в условиях высокотемпературного синтеза образуются макромолекулы более свернутые.

Другой причиной различия может быть то, что в условиях высокотемпературной поликонденсации (220° , среда α — Cl — нафталин) возможно протекание побочных реакций, ведущих к образованию разветвленных молекул. Для полиарилата Ф-2 термические превращения, приводящие к разветвлению цепи, заметны начиная лишь с 320° [15]. Однако слабое ветвление, заметное только по гидродинамическим свойствам разбавленных растворов, возможно происходит и при температуре синтеза.

Как в первом, так и во втором варианте, на основании того, что $a_0 > 0,5$ можно сделать однозначный вывод о том, что макромолекулы полиарилата Ф-2 в исследованном диапазоне молекулярных масс не образуют непроницаемых клубков. Однако по результатам исследования гидродинамических свойств в данном случае не представляется возможным ответить на вопрос о причине различия в поведении Ф-2-1 и Ф-2-2, так как изменение проницаемости клубка за счет возможного наличия ветвленности в образце Ф-2-1, совпадает по знаку с изменением проницаемости за счет уменьшения параметра жесткости. То же самое и в отношении фактора исключенного объема в неидеальном растворителе: как уменьшение жесткости, так и разветвление макромолекулы при прочих равных условиях приведет к уменьшению фактора исключенного объема [16].

Как уже было сказано, если исходить из того, что оба образца содержат только линейные макромолекулы, следует допустить разницу в наборе «жестких» конформаций каких-то элементов повторяющегося звена. Интересно сопоставить этот результат с тем, который следует из расчета конформационных параметров по длинам виртуальных связей, углам между

ними и некоторым предположениям относительно вероятности вращения вокруг виртуальных связей.



В литературе [17—19] вопрос относительно вращения вокруг виртуальных связей остатка бисфенола обсуждался и сделан вывод о том, что это вращение практически свободно. Исследование экспериментальных значений статистических сегментов и сопоставление их с рассчитанными для ряда других полигетероариленов, содержащих в повторяющейся единице остаток бисфенола, в принципе повторяет этот результат [20].

Из строения элементов повторяющегося звена полиарилатов следует, что в пределах каждой повторяющейся единицы есть по четыре варианта жесткой конформации элементов звена: *цикло*- и *транс*-расположение карбонильной группы относительно бензольного кольца дикарбоновой кислоты, *цикло*- и *транс*-конформации эфирной связи. Согласно литературным данным, *циклоидной* и *трансоидной* конформаций кислотного остатка существующие в литературе данные противоречивы. Так, в работе [17] полагают, что эти конформации равновероятны и разделены высоким потенциальным барьером. На основании карт конформационных энергий в работе [21] сделан вывод о свободном вращении карбонильных групп вокруг

связи С точки зрения конформационных параметров цепи эти два положения равнозначны. Однако при наличии высоких потенциальных барьеров смещение соотношения *циклоидной* и *трансоидной* конформаций от равновероятного (например, при различных температурах или в разных средах) может заметно изменить размеры клубка в сторону их увеличения. Невозмущенные размеры молекул полиарилата Ф-2 вычислены в работе [20] для случаев только *цикло*- или только *транс*-конформаций остатка терефталевой кислоты, а также для случая равной вероятности соотношения *цикло*- и *транс*-конформаций, предполагая свободное вращение вокруг связи эфирный кислород — центральный атом бисфенола и запрещая вращение вокруг сложноэфирной связи. Значения сегментов Куна в этих трех случаях составляют 37,6, 40,2, 24,0 Å соответственно. Таким образом, даже полностью исключив из рассмотрения *циклоидную* конформацию сложноэфирной связи, получаем увеличение статистического сегмента больше, чем в 1,5 раза за счет обеднения конформационного набора цепи одной из конформаций кислотного остатка.

Сравнение теоретического и экспериментального значений параметра невозмущенных размеров клубков полиарилата Ф-2 показало, что экспериментальные значения сегментов укладываются в рассчитанный интервал. Так, для полиарилата, полученного высокотемпературным синтезом, теоретическое и экспериментальное значения сегмента Куна довольно близки для случая равной вероятности *цикло*- и *транс*-конформаций остатка терефталевой кислоты. Другими словами, здесь реализуется соотношение этих конформаций, близкое к равновероятному.

Полученная нами в случае полиарилата Ф-2-2 (низкотемпературный синтез) величина сегмента Куна 38 Å соответствует величине статистического сегмента, рассчитанного в работе [20] для случая *циклоидной*

конформации остатка терефталевой кислоты и равного 37,6 Å, либо трансоидной конформации с небольшим содержанием цисоидной.

Таким образом, если повторяющаяся единица полиарилатов содержит элементы, которые могут в определенных условиях изменять величину конформационных параметров, то в процессе образования макромолекул температура, среда и фазовое состояние могут влиять на содержание в них тех или иных конформаций участков мономерного звена. Во всяком случае, такое представление не противоречит экспериментальным данным и результатам расчета.

В том случае, если разница между Φ -2-1 и Φ -2-2 обусловлена ветвленностью последнего, то в рамках современных количественных представлений оценка ветвленности оказывается невозможной, так как в результате ветвления эквивалентный гидродинамический объем клубка меняется не только за счет уменьшения реальных размеров клубка, но и за счет изменения его формы (уменьшения асимметрии и проницаемости). Влияние на гидродинамическое поведение изменения формы клубка может частично компенсировать влияние уменьшения объема, и, таким образом, определение ветвленности обычным способом по отношению $[\eta]_p/[\eta]_n = g'$ окажется неверным. Таким образом, определение степени ветвленности в рамках современной теории гидродинамических свойств для полупроницаемых клубков не представляется возможным.

Полученные для исследованных образцов экспериментальные данные позволили рассчитать некоторые термодинамические характеристики в неидеальном растворителе ТХЭ, а именно параметр эффективного исключенного объема B и параметр Флори — Хаггинса χ характеризующий термодинамическое качество растворителя.

Как известно, в настоящее время не существует способов разделения влияния на гидродинамическое поведение клубков факторов, связанных с разбуханием клубка в неидеальном растворителе, и факторов, связанных с отклонением формы клубка от гауссова непроницаемого. Тем не менее в рамках теории Кирквуда — Райзмана [11] для полупроницаемых клубков и теории цепей конечной длины [12] оценены (и протабулированы) коэффициенты, учитывающие возмущение дальнодействием, вносимое в полупроницаемые клубки, при условии, что фактор проницаемости $xF_0(x)$ известен. Как было показано выше, количественное описание отклонения от гауссова непроницаемого клубка в θ -условиях дает в первом приближении совпадающие значения сегмента Куна независимо от того, что принято за причину отклонения, асимметрия клубка, обусловленная конечными размерами цепи, или фактор проницаемости. Поэтому для решения поставленной задачи подход Курата и Ямакавы [14] можно считать приемлемым.

Для расчета термодинамического параметра z , характеризующего исключенный объем, мы воспользовались соотношением, предложенным в работе [14]

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} = \alpha_{\eta}^3 = \frac{F(x)}{F_0(x)} = 1 + \frac{F'_1(x) + F''_1(x)}{F_0(x)} z,$$

где $F_0(x)$ и $F'_1(x) + F''_1(x)$ — функции исключенного объема в θ -условиях и в неидеальных условиях соответственно.

Коэффициент при втором члене разложения рассчитали по табулированным величинам $(F'_1(x) + F''_1(x))/F_0(x)$ с учетом зависимости проницаемости от молекулярной массы фракций. Представленная на рис. 5 зависимость $z \sim \sqrt{M}$ линейна во всем исследованном диапазоне молекулярных масс и это служит доказательством справедливости принятого уравнения для $\alpha(z)$. На основании соотношения

$$z = \left(\frac{3}{2} \pi \right)^{\frac{1}{3}} \frac{B}{(\langle h^2 \rangle / M)^{\frac{1}{3}}} M^{\frac{1}{3}}$$

по полученной зависимости $z \sim \sqrt{M}$ мы определяли параметр B , связанный с исключенным объемом, и затем вычислили термодинамический параметр межмолекулярного взаимодействия Флори — Хаггинса χ

$$1-2\chi = \frac{BV_1 N_A}{\bar{v}^2},$$

где \bar{v} — удельный парциальный объем полимера, V_1 — молекулярный объем растворителя. Полученные значения χ свидетельствуют о том, что ТХЭ при 25° является худшим растворителем для Ф-2-2, чем для Ф-2-1.

Таким образом, исследуя фракции полимера Ф-2 в θ -условиях, нам удалось показать, что при незначительном увеличении жесткости цепи по

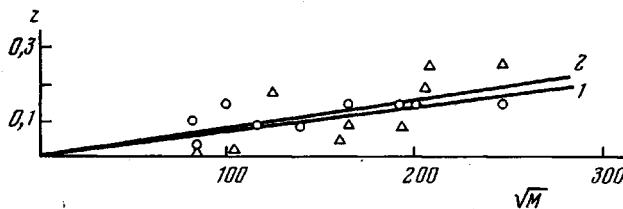


Рис. 5. Зависимость параметра исключенного объема z от \sqrt{M} : 1 — образец Ф-2-1, 2 — Ф-2-2

сравнению с жесткостью таких алифатических параметров, как, например, полистирол или полиметилметакрилат ($A \text{ \AA} \sim 20$) имеет место отклонение от поведения гауссова непроницаемого клубка в широком диапазоне молекулярных масс. Это отклонение возрастает с увеличением жесткости цепи и может быть охарактеризовано как в рамках теории гауссова полуупроницаемого клубка, так и в рамках теории цепей конечной длины. Полученные результаты позволяют также утверждать, что в первом приближении (при значениях a , не намного превышающих 0,5) упомянутые две модели формально адекватны, так как позволяют получить совпадающие количественные характеристики параметров жесткости макромолекулы.

Наконец, использование модели гауссова полуупроницаемого клубка позволило рассчитать параметр взаимодействия Флори — Хаггинса χ и охарактеризовать термодинамическое качество системы полимер — растворитель для случая одновременного влияния на поведение макромолекул в растворе двух факторов — исключенного объема и проницаемости.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, стр. 48.
2. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 308.
3. A. Spatorico, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 159, 1974.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
5. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 1208, 1965.
6. С. А. Павлова, В. В. Коршак, Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., A9, 2624, 1967.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
8. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B9, 522, 1967.
9. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
11. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
12. J. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
13. G. C. Berry, H. Nomura, K. G. Mayhan, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
14. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
15. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A10, 1362, 1968.

16. В. Н. Цвегков, В. Э. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
 17. A. D. Williams, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 5, A-2, 417, 1967.
 18. T. Mijasawa, Bull. Chem. Soc. Japan., 34, 691, 1961.
 19. Е. Н. Гурьяннова, Н. И. Гришко, Ж. структ. химии, 4, 368, 1963.
 20. Б. М. Меньшов, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1971.
 21. A. E. Tonelly, Polymer Letters., 11, 44, 1975.
-

FEATURES OF HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF POLYARYLATE
ON THE BASIS OF TEREPHTHALIC ACID
AND 3,3-bis-(4-OXYPHENYL)PHTHALIDE

Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Dubrovina L. V.,
Kobak N. Yu., Gladkova Ye. A.

S u m m a r y

The influence of synthesis conditions on hydrodynamic and thermodynamical properties of polyarylate F-2 on the basis of dichloranhydride of terephthalic acid and 3,3-bis-(4-oxyphenyl)phthalide, has been studied. It was shown that in the θ -conditions the value of the parameter a from Mark — Kuhn — Howink's equation, is more than 0,5. Within the range of molecular mass 10—70 000 the model of Haussian semipermeable chains has to be applied to the description of hydrodynamic behavior of macromolecules. It was found that for a specimen produced by high temperature polycondensation F-2-1, the parameter of equilibrium rigidity as well as the permeability of macromolecular coil and excluded volume are less than these for the specimen F-2-2 produced by the method of acceptor-catalytical polycondensation. A calculation of Flory — Huggins interaction parameter χ allowed to evaluate the thermodynamical quality of solvent.
