

УДК 541.64:532.5

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАТИСТИЧЕСКИ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ
С МАЛЫМИ СТЕПЕНЯМИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ИХ МАКРОМОЛЕКУЛ**

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И.,
Кроян С. А., Бронгауз Е. С., Травникова А. П.,
Раубах Х., Шульц Г., Гнаук Р.*

Изучены свойства разбавленных растворов узких фракций полифенилхиноксалинов с $M=(5-200)\cdot 10^3$ и малыми степенями разветвления, синтезированных методом низкотемпературной поликонденсации в растворе. Установлена высокая чувствительность гидродинамических свойств к появлению разветвленности $\sim 1-10$ центров ветвления на одну макромолекулу. Проведено сопоставление экспериментальной зависимости гидродинамических свойств от степени разветвления с теоретическими, рассчитанными по различным теориям. Обсужден вопрос о возможных причинах несовпадения теории с экспериментом.

Определение структурных особенностей макромолекул разветвленных полимеров связано с необходимостью сравнения их гидродинамических свойств со свойствами линейного аналога той же ММ. Теория зависимости гидродинамических свойств разбавленных растворов разветвленных полимеров от степени разветвления (среднего числа центров ветвления t на одну макромолекулу) была разработана с учетом уменьшения объема клубка v^3 и изменения его формы [1, 2]. Было показано, например, что значение характеристической вязкости разветвленного полимера $[\eta]_p$ должно уменьшаться с ростом t по сравнению с $[\eta]_n$ линейного полимера той же ММ. Величина приведенной константы седиментации $[S_0]$, наоборот, должна возрастать с увеличением степени разветвленности. Отсюда следует, что зависимость $[\eta]_p$ от M для фракций статистически разветвленного полимера должна быть слабее, чем для линейного аналога и сдвинута относительно последней к оси абсцисс, а зависимость $[S_0]$ от M должна возрастать с увеличением степени разветвления.

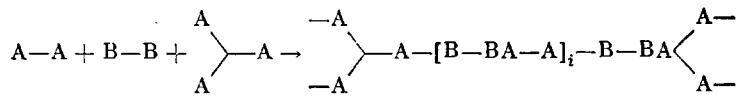
Весьма чувствительной характеристикой степени разветвленности является так называемый фактор разветвленности $g_v = \left(\frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} \right)_M < 1$. Фактор $g_s = \left(\frac{[S_0]_p}{[S_0]_n} \right)_M < 1$ менее чувствителен к разветвлению, так как $[S_0]^{-1} \sim \sim \langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, а $[\eta] \sim \langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, где $\langle r_0^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулярного клубка.

Вопрос о количественной характеристике степени разветвленности из экспериментальных значений $[\eta]$ и $[S_0]$ осложнен тем, что теоретические соотношения между фактором разветвленности $g = \left(\frac{\langle r_0^2 \rangle_p}{\langle r_0^2 \rangle_n} \right)_M$ и числом центров разветвления t выведены для невозмущенных клубков в θ -растворителе. Это означает, что гидродинамические параметры $[\eta]$ и $[S_0]$ должны измеряться в θ -условиях. Однако здесь возникают трудности, связанные с теоретической неопределенностью понятия θ -условий и невозмущенных размеров для разветвленных полимеров [3], а также для линейных и разветвленных полимеров в области относительно невысоких

ММ [3, 4]. С другой стороны, высокая чувствительность $[\eta]$ к степени разветвленности является стимулом для поиска путей описания количественной зависимости, позволяющей сравнительно просто находить характеристики разветвления, особенно в случае статистически разветвленных полимеров.

Для высокомолекулярных (как правило, полимеризационных) полимеров в ряде случаев получено довольно хорошее совпадение экспериментальной и теоретической зависимостей g_v от m . При этом достаточно проводить измерение гидродинамических свойств линейных и разветвленных полимеров в одном и том же растворителе [5]. Возможно, это справедливо для высокомолекулярных полимеров с большими межузловыми расстояниями, а для полимеров с ММ порядка десятков тысяч (каковыми являются в основном поликонденсационные полимеры) не столь очевидно и требует тщательной проверки, особенно для хаотически разветвленных полимеров с малыми степенями разветвления. В то же время поликонденсационные полимеры являются удобными объектами для проверки теоретических соотношений между гидродинамическими параметрами и степенью разветвления макромолекул, так как при синтезе разветвленных полимеров методом поликонденсации би- и полифункциональных мономеров можно получать полимеры со строго определенной степенью разветвления.

Реакцию образования статистически разветвленных поликонденсационных полимеров, когда группа А реагирует только с группой В, можно схематически представить в виде



Выбором соответствующего соотношения исходных би- и трифункциональных компонентов можно регулировать состав продуктов поликонденсации и получать разветвленные макромолекулы с определенной степенью

разветвления. Подбирая соотношение компонентов $A-A : B-B : A = 1 : 1 : \gamma$, можно получить статистически разветвленный, полностью растворимый продукт, не содержащий геля, а доля трехфункционального компонента γ при этом будет определять среднее межузловое расстояние в макромолекуле. В этом случае на одну макромолекулу будет в среднем приходиться один центр ветвления. Тогда легко рассчитать средние молекулярно-массовые характеристики продукта поликонденсации, такие как среднечисловую степень полимеризации \bar{X}_n и среднюю длину ветви или межузловое расстояние $\bar{X}_{n\beta}$ в том случае, если внутримолекулярное циклообразование отсутствует [6]

$$\bar{X}_n = \frac{2+\gamma}{\gamma} \quad (1)$$

$$\bar{X}_{n\beta} = \frac{2}{f\gamma}, \quad (2)$$

где γ — доля полифункционального компонента, f — его функциональность.

Если полифункциональный компонент распределяется в реакционной массе статистически, то его содержание в макромолекуле должно быть пропорционально ММ

$$m_x = X \frac{\gamma}{(2+\gamma)}, \quad (3)$$

где m_x — число центров ветвления в макромолекуле с коэффициентом полимеризации X . Отсюда может быть рассчитана такая характеристика, как среднеквадратичный радиус инерции клубка $\langle r_0^2 \rangle$. Сопоставление рассчи-

ганных таким образом значений

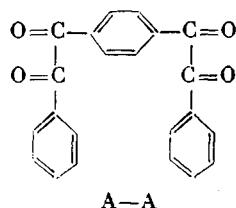
$$g = \left(\frac{\langle r_0^2 \rangle_p}{\langle r_0^2 \rangle_m} \right)_M \quad \text{и} \quad g_v = \left(\frac{[\eta]_p}{[\eta]_m} \right)_M \quad \text{и} \quad g_s = \left(\frac{[S_0]_p}{[S_0]_m} \right)_M$$

для узких фракций использовано в данной работе для выяснения пределов соответствия полученных экспериментальных параметров теоретическим расчетам.

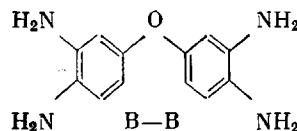
В данной работе нас интересовал вопрос гидродинамического поведения поликонденсационных статистически разветвленных полимеров с малыми степенями разветвления и соответственно большими межузловыми расстояниями, которые легко можно регулировать соотношением исходных компонентов реакции.

В качестве объектов исследования была выбрана серия образцов линейного (образец 1) и разветвленного строения (образцы 2–5) полифенилхиноксалина с малыми степенями ветвления.

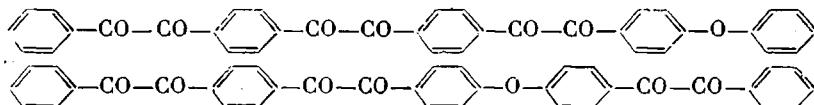
При синтезе полифенилхиноксалина линейного и разветвленного строения бифункциональными компонентами служили 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензол



и 3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир



Для получения полифенилхиноксалинов разветвленного строения в качестве трифункционального компонента $A \xrightarrow{A} A$ использовали смесь изомеров гексакетона следующего строения:



Синтез проводили методом низкотемпературной поликонденсации в среде хлороформа с 10 об.% метанола в качестве донора протонов, при комнатной температуре по методикам [7, 8]. В случае разветвленных образцов гексакетон растворяли совместно с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом в реакционной среде и при перемешивании вводили в суспензию тетраамина, так как последний нерастворим в реакционной среде. Таким образом, рост макромолекул на начальных стадиях прошел в гетерофазных условиях и лимитировался скоростью диффузии тетраамина в реакционную смесь; заканчивался синтез в полностью гомогенных условиях.

Гексакетон вводили в количестве 1 моля на 150, 100, 50 и 25 молей тетраамина, т. е. доля разветвляющего компонента γ составляла соответственно 0,0067; 0,01; 0,02 и 0,04 моля на 1 моль бифункционального компонента. Полимеры выделяли из реакционной среды испарением последней и высушиванием до постоянного веса. Выход полимера во всех случаях количественный.

Исследование гидродинамических свойств проводили на узких фракциях, полученных фракционированием полимеров методом распределения между двумя жидкими фазами. Методики фракционирования, измерения вязкости $[\eta]$, констант седиментации S_0 и молекулярных масс \bar{M}_w приведены в работе [9]. Последовательность выделяемых фракций по ММ сохранялась для всех образцов. Все измерения параметров растворов линейного и разветвленных образцов проводили в одинаковых условиях (растворители – N-метилпирролидон и хлороформ, температура 25°, скорость вращения ротора ультракэнтрифуги при определении S_0 50 000 об/мин, при определении \bar{M}_w – 30 000 об/мин). Удельный парциональный объем полимеров \bar{v} и плотность N-метилпирролидина $\rho_0 = 1,032 \text{ cm}^3/\text{г}$, необходимые для расчета \bar{M}_w , определяли пикнометрически. В табл. 1 приведены некоторые молекулярно-массовые характеристики исследуемых образцов полифенилхиноксалина.

Таблица 1

Некоторые молекулярно-массовые характеристики статистически разветвленных полифенилхиноксалинов

Образец, №	γ	[η], дл/г		S_0 , ед. Сведенберга	\bar{v} , см ³ /г	\bar{X}_n	\bar{X}_w
		N-метил- пирролидон	хлоро- форм				
1	0	0,60	0,92	1,15	0,723	152	212
2	0,0067	0,51	0,85	1,55	0,716	164	314
3	0,01	0,42	0,54	1,57	0,712	134	285
4	0,02	0,35	0,42	1,59	0,703	109	241
5	0,04	0,30	0,38	1,20	0,693	59	114

Таблица 2

Параметры уравнений Марка – Куна – Хаувинка [η] = $K_v M^a$ и $S_0 = K_s M^{(1-b)}$ для статистически разветвленных полифенилхиноксалинов

Образец, №	$K_v \cdot 10^4$	a	$K_v \cdot 10^4$	a	$K_s \cdot 10^1$	$(1-b)$
	N-метилпирролидон		хлороформ		N-метилпирролидон	
1	12,9	0,57	7,94	0,64	7,0	0,47
2	25,0	0,47	2,30	0,72	4,80	0,51
3	32,0	0,44	2,51	0,71	4,41	0,52
4	43,3	0,41	4,91	0,63	4,32	0,53
5	55,4	0,38	7,40	0,57	2,93	0,57

При выбранном нами соотношении исходных компонентов нарушение гомогенности реакционной среды может привести к нарушению равновесной структуры хаотически разветвленной макромолекулы и к появлению геля. Как уже указывалось выше, синтез разветвленных полифенилхиноксалинов протекает в полностью гомогенных условиях и в процессе роста макромолекул не наблюдается образования даже следов геля. Таким образом, в результате взаимодействия би- и трифункциональных мономеров в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе формируются макромолекулы полифенилхиноксалинов с равновесной статистически разветвленной структурой. Кроме того, как было показано в работе [10], во внутримолекулярном циклообразовании участвует сравнительно небольшая доля функциональных групп (до 1,5% от общего числа функциональных групп), что не должно заметно влиять на равновесную структуру разветвленных макромолекул.

По измеренным значениям [η], S_0 и \bar{M}_w фракций строили зависимости [η] = $f(M)$ и $S_0 = f(M)$ (рис. 1), которым отвечают параметры уравнений Марка – Куна – Хаувинка [η] = $K_v M^a$ и $S_0 = K_s M^{(1-b)}$, приведенные в табл. 2. Следует отметить, что в исследованном диапазоне ММ (5–200) · 10³ зависимость [η] и S_0 от \bar{M}_w нелинейна в области относительно невысоких ММ для всех исследуемых образцов, поэтому в табл. 2 представлены значения параметров K_v и a , а также K_s и $(1-b)$ для той области молекулярных масс высокомолекулярных фракций, в которой оказалось допустимым линейное приближение, а именно для диапазона (20–200) · 10³.

Из рис. 1 следует, что введение даже очень небольшого количества разветвляющего компонента ($\gamma=0,0067$) приводит к значительному снижению величины [η] по сравнению с линейным аналогом при одной и той же ММ в N-метилпирролидоне, который является термодинамически плохим для этих полимеров растворителем, и в термодинамически хорошем растворителе – хлороформе (табл. 1, образец 2). Такое уменьшение значений [η] во всей области ММ свидетельствует о значительном уменьшении гидродинамических размеров макромолекулярных клубков с появлением разветвленности в макромолекулах по сравнению с линейными при

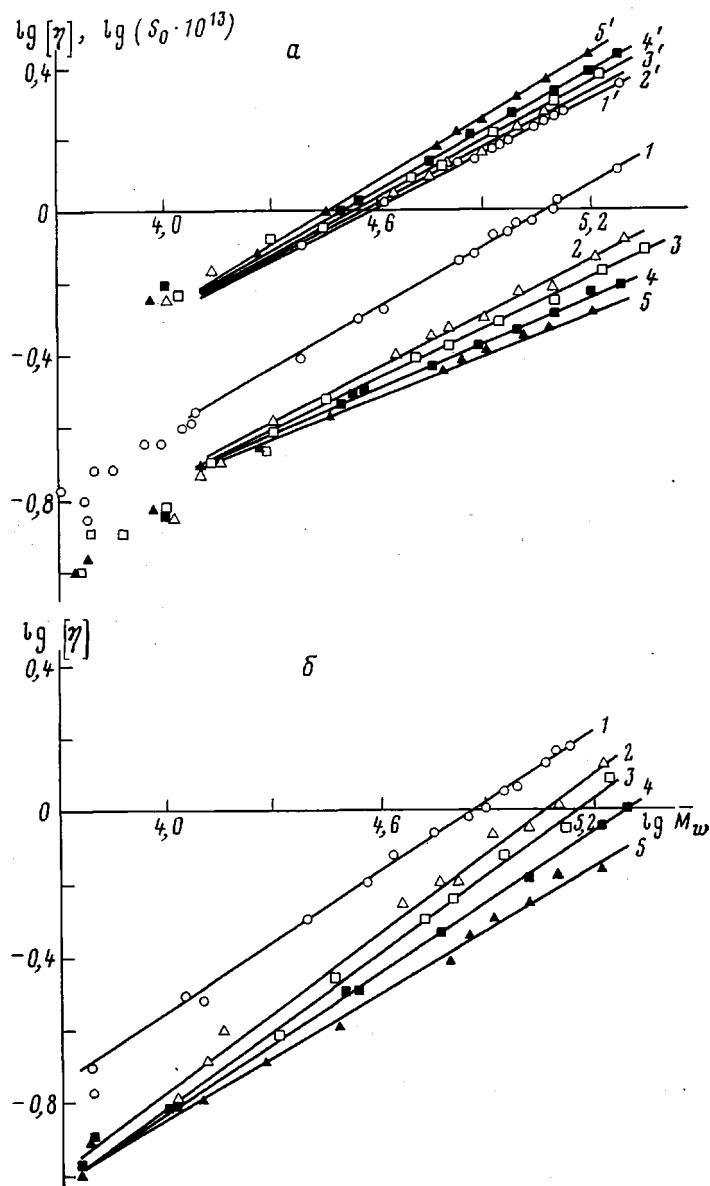


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ (1–5) и константы седиментации S_0 (1'–5') от \bar{M}_w для узких фракций линейного (1, 1') и разветвленных образцов полифенилхинооксалинов (2–5, 2'–5') в N-метилпирролидоне (а) и в хлороформе (б). Номера прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2

одной и той же ММ в условиях вращательного трения. При увеличении γ до 0,04 эта разница увеличивается.

Следует отметить также, что изменение $[\eta]$ в N-метилпирролидоне по абсолютной величине при переходе от линейного к разветвленным образцам гораздо сильнее, чем изменение констант седиментации S_0 в том же растворителе. Эта тенденция сохраняется и при увеличении доли разветвляющего компонента γ (рис. 1, а), что подтверждает существующие представления об относительно меньшей чувствительности параметров, определяемых в условиях поступательного трения, к изменению размеров клубка по сравнению с $[\eta]$, определяемой в условиях вращательного трения. В хлороформе $[\eta]$ тоже уменьшается с ростом разветвленности (рис. 1, б). Однако, если в случае N-метилпирролидона присутствие разветвляющего компонента приводит к ослаблению зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w по сравнению

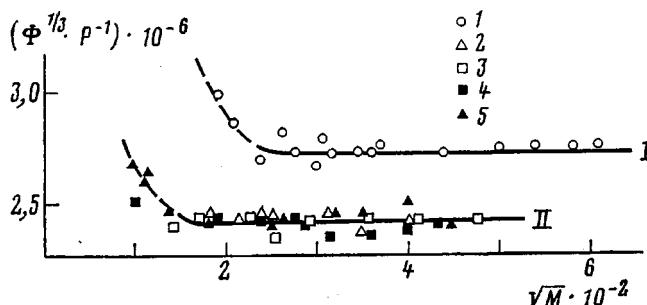


Рис. 2. Зависимость параметра Флори от ММ узких фракций линейного (I) и разветвленных (II) образцов полифенилхиноксалина. Здесь и на рис. 4 номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1

с линейным образцом (табл. 2), как это предсказывается теорией для статистически разветвленных полимеров, то в случае хлороформа картина существенно иная: для образца 2, содержащего минимальное количество разветвляющего компонента, зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w выражена сильнее по сравнению с линейным образцом (рис. 1, б). И только с увеличением γ до 0,04 зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w в хлороформе ослабевает и величина экспоненты a становится меньше, чем для линейного образца. Этот очень интересный экспериментальный факт свидетельствует о том, что поведение в растворе макромолекул с относительно невысокими ММ и малыми степенями разветвления гораздо сложнее, чем это следует из имеющихся в настоящее время теоретических представлений и зависит от природы растворителя.

Некоторую информацию о характере изменения структуры макромолекулярного клубка (точнее, гидродинамической эквивалентной сферы, которая учитывает не только изменение размеров клубка, но и его формы) дает сопоставление величины инварианта Флори для линейных и разветвленных макромолекул

$$\Phi_0^{1/3} P_0^{-1} = \frac{[\eta]^{1/3} [S_0] N_A}{M^{1/3}}, \quad [S_0] = \frac{S_0 \eta_0}{(1 - \bar{\nu} \rho_0)}, \quad (4)$$

где Φ_0 и P_0 — факторы формы макромолекулярного клубка в условиях вращательного и поступательного трения. Для линейных полимеров, образующих в растворе гауссовы непротекаемые клубки, в θ -условиях эти параметры равны соответственно $2,87 \cdot 10^{21}$ (при $[\eta]$ в дл/г) и $5,11$ (при S_0 в ед. Сведберга); η_0 и ρ_0 — вязкость в пузырях и плотность в см³/г растворителя; $\bar{\nu}$ — удельный парциальный объем полимера; N_A — число Авогадро.

При идентичности размеров эквивалентных гидродинамических сфер в условиях поступательного и вращательного трения величина $\Phi_0^{1/3} P_0^{-1}$ должна быть независимой от ММ, и если при этом сохраняется гауссова статистика клубка, то она будет равна $\approx 2,7 \cdot 10^6$.

Как видно из рис. 2, инвариантность параметра Флори сохраняется в широком диапазоне ММ ($(20-200) \cdot 10^3$) для всех исследуемых разветвленных образцов. Следовательно, размеры эквивалентных гидродинамических сфер всех разветвленных образцов с малыми степенями разветвления одинаковы в условиях поступательного и вращательного трения.

По абсолютной величине инвариант Флори для разветвленных образцов отличается от инварианта для линейного полимера на $\sim 15\%$, что свидетельствует о разнице в форме клубков разветвленных и линейных макромолекул, которая возникает уже при небольшом разветвлении и сохраняется при увеличении доли разветвляющего компонента и ММ.

Согласно теоретическим расчетам [11, 12] для линейных макромолекул с конечной длиной цепи уменьшение величины параметра Флори связано с увеличением гидродинамического диаметра или «толщины» макромолекулы d/A (d — гидродинамический диаметр полимерной цепи, A — стати-

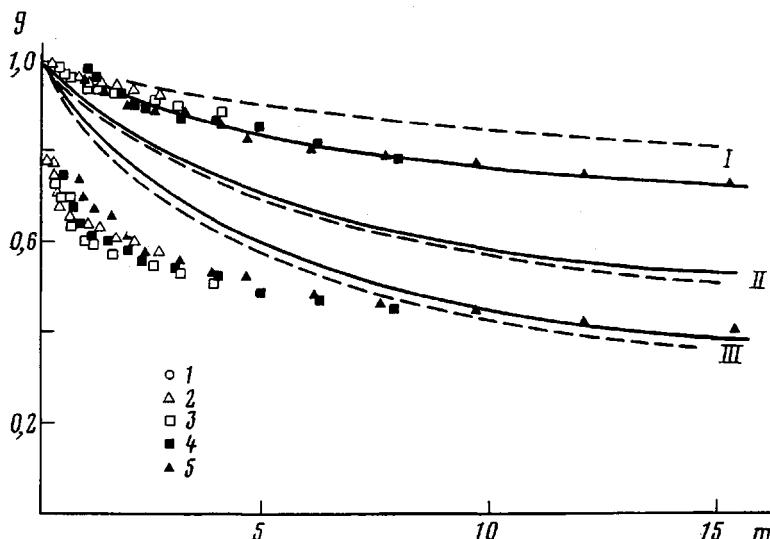


Рис. 3. Теоретическая и экспериментальная зависимости фактора разветвленности g от числа центров разветвления m : I – $g^{1/2}$, II – g , III – $g^{3/2}$. Штриховые линии – зависимость рассчитана по теории [13], сплошные – по теории [1, 2]; точки – экспериментальные данные

стический сегмент Куна, характеризующий равновесную гибкость цепи). По-видимому, для полимеров с относительно невысокой ММ, к которым относятся и поликонденсационные полимеры, появление разветвленности является причиной аналогичного изменения инварианта. При этом принципиальное изменение его величины наблюдается уже при очень малых степенях разветвленности и малых ММ, дальнейшее увеличение разветвленности и ММ уже не оказывают существенного влияния на величину инварианта $\Phi_0^{1/2} P_0^{-1}$.

Таким образом, согласно полученным данным, наличие в макромолекуле разветвлений влияет на гидродинамические параметры $[\eta]$ и $[S_0]$ не только потому, что меняются размеры клубка по сравнению с линейным аналогом. Меняется также его форма, т. е. характер распределения звеньев в клубке или его структура.

Количественно изменение гидродинамических параметров с ростом разветвленности макромолекул должно отражать зависимость гидродинамических размеров клубка от степени разветвления. Существует ряд работ, в которых теоретически рассмотрено влияние разветвленности на величину радиуса инерции клубка и на факторы формы Φ_0 и P_0 , определяющие значения $[\eta]$ и $[S_0]$ для гауссовых непроницаемых клубков [1, 2, 13]. Исходя из известных уравнений

$$[\eta] = \Phi_0 6^{1/2} \frac{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}}{M} \quad (5)$$

$$[S_0] = \frac{M}{P_0 6^{1/2} \langle r_0^2 \rangle^{1/2} N_A} \quad (6)$$

и принимая, что величины Φ_0 и P_0 постоянны и одинаковы для линейных и разветвленных полимеров, авторы более ранних работ [1, 2] предсказали, что с учетом только изменения размеров клубка $g_v \sim g^{1/2}$, а $g_s \neq g^{1/2}$, где

$$g = \left(\frac{\langle r_0^2 \rangle_p}{\langle r_0^2 \rangle_n} \right)_M = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/2} \quad (7)$$

В работах [2, 13] было учтено влияние на гидродинамические параметры не только изменения размеров клубка за счет разветвленности макромолекул, но также изменения факторов формы Φ_0 и P_0 в уравнениях

(5) и (6). Согласно этим работам, величины g_v и g_s должны быть пропорциональны $g^{\frac{1}{2}}$.

На рис. 3 приведены теоретические значения g , рассчитанные согласно работам [1, 2] (сплошные кривые) и работе [13] (штриховые). Как видно

из рис. 3, экспериментальные значения $g_v = \left(\frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} \right)_M$ не совпадают ни с

одной из теоретически предсказанных зависимостей. Столь большое расхождение между теорией и экспериментом не может быть связано только с термодинамическим качеством используемого растворителя. Во-первых, в случае седиментационных измерений в том же самом растворителе N-метилпирролидоне экспериментальные значения g_s хорошо укладываются на кривую $g^{\frac{1}{2}}$. Это означает, что число центров разветвления m количественно соответствует доле разветвляющего компонента γ , если в качестве теоретической зависимости использовать уравнение (7). Во-вторых, при работе в растворителях, отличающихся от идеальных, следует учитывать фактор исключенного объема, который служит количественной мерой отклонения системы полимер—растворитель от идеальной. Представление о нем можно получить из соотношения вязкостей в хорошем (хлороформе) и плохом (N-метилпирролидоне) растворителях при одной и той же ММ. На рис. 4 представлена зависимость $\alpha^3 = \left(\frac{[\eta]_x}{[\eta]_{\text{МП}}} \right)_M$ (под-

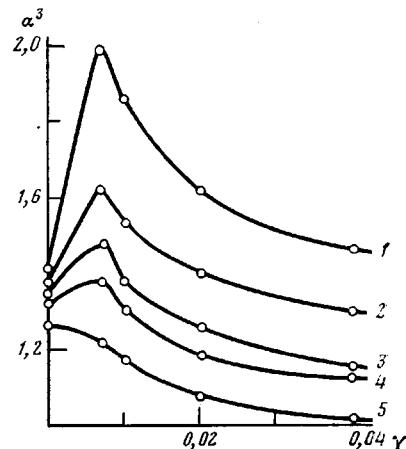


Рис. 4. Зависимость фактора исключенного объема $\alpha^3 = \left(\frac{[\eta]_x}{[\eta]_{\text{МП}}} \right)$ от доли γ разветвляющего компонента для $M_w \cdot 10^{-3} = 200$ (1), 100 (2), 60 (3), 30 (4) и 20 (5)

строчный индекс X означает — хлороформ, а МП — N-метилпирролидон) от доли разветвляющего компонента γ для различных ММ. Из рисунка видно, что это отношение проходит через максимум при малых значениях γ , а затем становится меньше, чем для линейного полимера, отражая двойственный характер влияния разветвлений на величину α^3 . Первая часть этой зависимости (до максимума) совпадает с предсказаниями теории [14, 15]: в термодинамически хорошем растворителе увеличение плотности звеньев в клубке за счет разветвления должно увеличивать фактор исключенного объема клубка. Вторая часть кривой, по-видимому, обусловлена возрастанием жесткости структуры с увеличением степени разветвленности, связанным с уменьшением межузловых расстояний. Сложный характер зависимости фактора исключенного объема проявляется сильнее при относительно больших ММ ($(60-200) \cdot 10^3$). В той низкомолекулярной области, где наблюдается наибольшее отклонение g_v от теоретических кривых (рис. 3), влияние качества растворителя на фактор исключенного объема наименьшее. Таким образом, отклонение от теории экспериментальной зависимости $g_v = f(m)$ в начальной области ММ не может быть связано, на наш взгляд, с неидеальностью системы полимер — растворитель, а является следствием особенности поведения в растворе макромолекулярных клубков в начальной области ММ. Как уже указывалось выше, для линейных полимеров в этой области ММ существенное влияние на гидродинамические свойства оказывает толщина полимерной цепи. Есть все основания предположить существование аналогичного влияния в случае разветвленных полимеров относительно низкой ММ.

Таким образом, следует отметить высокую чувствительность гидродинамических свойств к изменению размеров и формы макромолекулярных клубков разветвленных полимеров, продемонстрированную нами на боль-

шом числе экспериментальных данных. И тем не менее сложный характер зависимости фактора разветвленности g_v от степени разветвления не позволяет даже качественно оценить характер разветвленности исследуемых образцов полифенилхиноксалина, что связано с несовершенством существующих теорий гидродинамического поведения разветвленных макромолекул с относительно невысокими ММ и малыми степенями разветвленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zimm B. H., Stockmayer W. H. J. Polymer Sci., 1949, v. 17, № 12, p. 1301.
2. Zimm B. H., Kilb R. W. J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 1, p. 19.
3. Canda F., Rempp P., Benoit H. Macromolecules, 1972, v. 5, № 5, p. 627.
4. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1860.
5. Orofino T. A., Wenger F. J. Polymer Sci., 1963, v. 67, № 3, p. 566.
6. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 11, p. 3083.
7. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Нейланд О. Я., Скуя Я. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1770.
8. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Раубах Х. А. с. 483409 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1975, № 33, с. 80.
9. Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Ронова И. А., Павлова С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 60.
10. Коршак В. В., Кроян С. А., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 167.
11. Jamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
12. Jamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
13. Kurata M., Fukatsu M. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 9, p. 2941.
14. Птицын О. Б. Ж. физ. химии, 1955, т. 29, вып. 2, с. 396.
15. Крон А. К., Птицын О. Б. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 397.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
21.III.1983

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF RANDOMLY BRANCHED POLYPHENYL— QUINOXALINES WITH LOW DEGREES OF BRANCHING

*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Timofeeva G. I., Kroyan S. A.,
Krongauz Ye. S., Travnikova A. P., Raubach Ch.,
Schulz G., Gnauk R.*

Summary

Properties of dilute solutions of narrow fractions of polyphenylquinoxalines with $M = (5-200) \cdot 10^3$ and low degree of branching synthesized by low-temperature polycondensation in solution have been studied. The high sensitivity of hydrodynamic properties to 1-10 branching centres per one macromolecule is shown. The experimental dependence of hydrodynamic properties on the degree of branching is compared with theoretical ones calculated following various theories. The possible reasons of discrepancy of the theory with the experiment are discussed.