

УДК 541.64:539.199

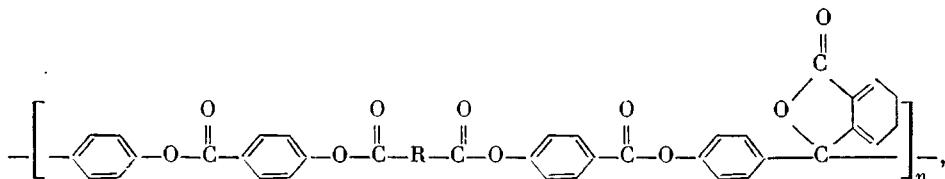
**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ *пара*-,  
*мета*- И *ортого*-ФЕНИЛЕНОВЫЕ ЦИКЛЫ И ФЕНОЛФТАЛЕИНОВЫЕ  
ГРУППЫ В ЦЕПИ**

Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Машошин А. И.,  
Черкасов В. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.

Проведены седиментационно-диффузионные и вискозиметрические исследования разбавленных растворов трех различающихся молекулярной структурой образцов ароматических полиэфиров в тетрахлорэтане. Получены количественные соотношения, устанавливающие зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов диффузии  $D$  и седиментации  $s$  от ММ исследованных полимеров. Показано, что включение в полимерную цепь фениленовых циклов в *ортого*-положении не только снижает равновесную жесткость цепи, но также приводит к резкому увеличению в ней заторможенности внутримолекулярных вращений.

В недавно опубликованных работах, в которых исследовались конформационные свойства молекул ароматических полиэфиров (АПЭ) в растворах, было показано, что введение *мета*- или *ортого*-фениленовых циклов в молекулярные цепи АПЭ резко изменяет их конформационные характеристики [1–3]. Существенным обстоятельством, затрудняющим такого рода исследования, является плохая растворимость АПЭ, что особенно оказывается на количественных данных, получаемых для образцов, содержащих *ортого*-фениленовые циклы [3]. С учетом этого в настоящей работе исследовали образцы АПЭ, в цепях которых кроме эфирных групп и фениленовых циклов содержатся также фенолфталеиновые группы, улучшающие растворимость полимеров. Это позволяет изучать поведение исследуемых полимеров в растворах, используя обычные органические растворители, в которых возможно получение стабильных результатов.

Объектами исследования служили АПЭ, имеющие следующую структуру повторяющегося звена:



где R означает фениленовый цикл, включенный в цепь в *пара*- (АПЭ-I), *мета*- (АПЭ-II) или *ортого*-положениях (АПЭ-III). Полимеры синтезированы методом, описанным в работе [4].

Изучены вязкостные свойства и проведен седиментационно-диффузионный анализ разбавленных растворов полимеров в тетрахлорэтане. Характеристические вязкости  $[\eta]$  измеряли при  $21^\circ$  в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения тетрахлорэтана 119 с. Полученные значения  $[\eta]$  приведены в табл. 1. Исследования поступательной диффузии и флотации для образцов и фракций всех полимеров проводили при  $24^\circ$ .

Коэффициенты диффузии  $D$  измеряли с использованием поляризационного диффузометра, стеклянной кюветы и с помощью методики, обычной для работы в неагрессивных средах [5]. В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости дисперсий  $\sigma_0^2$  диффузионной границы от времени  $t$  для образцов и фракций АПЭ-I. По тангенсам углов наклона прямых, согласно уравнению  $\sigma_0^2 = 2Dt$ , рассчитаны величины  $D$  (табл. 1).

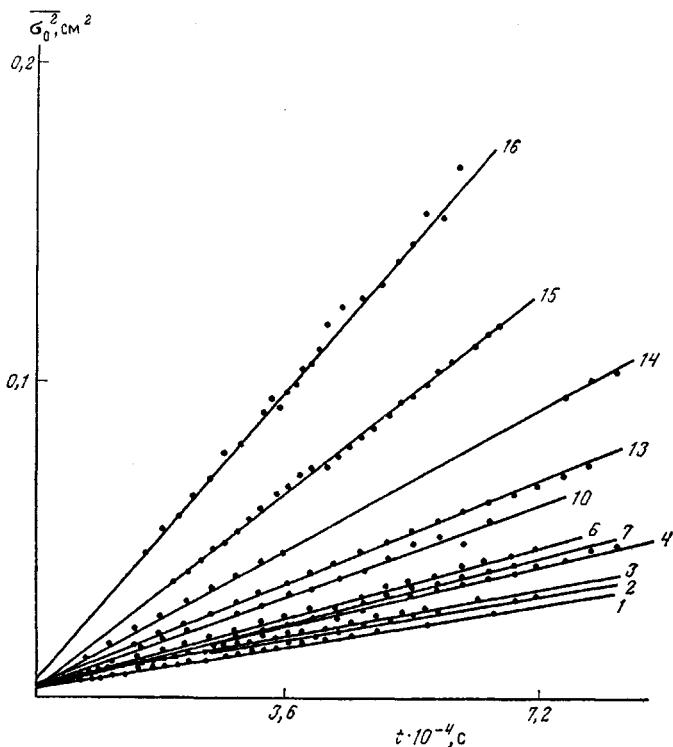


Рис. 1. Типичные зависимости дисперсии диффузионной границы  $\sigma_0^2$  от времени  $t$  для АПЭ-І. Здесь и на рис. 2 цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1

Флотацию полимеров наблюдали на ультрацентрифуге 3170 (МОМ, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерференционной оптической приставкой [6] в кювете с наслаждением капиллярного типа при скорости вращения ротора 40 000 об/мин. Величина парциального удельного объема  $\bar{v}$  одинакова для всех трех полимеров и равна  $0,72 \text{ см}^3/\text{г}$ . Вследствие малой величины фактора флотации  $(\bar{\rho}-1)=0,148$  и значительной вязкости растворителя  $\eta_0$  наблюдаемые смещения координаты  $x$  максимума флотирующей границы невелики и составляют  $(0,3-0,6)$  мм за 140 мин. На рис. 2

Таблица I

Характеристические вязкости  $[\eta]$ , коэффициенты диффузии  $D$ , седиментации  $s$  и ММ образцов и фракций *пара*-, *мета*- и *ортого*-ароматических полиэфиров в тетрахлорэтане

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$s \cdot 10^{13}$ , $\text{с}$	$M_s D \cdot 10^{-8}$	$A_0 \cdot 10^6$ , эрп/град	$M D \eta \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$s \cdot 10^{13}$ , $\text{с}$	$M_s D \cdot 10^{-8}$	$A_0 \cdot 10^6$ , эрп/град	$M D \eta \cdot 10^{-3}$
АПЭ-І													
1	1,19	1,8	0,35	36,0	3,3	35,0	1	1,12	1,7	0,48	42,3	3,4	49,0
2	1,05	2,1	0,30	24,0	3,3	27,5	2	0,98	2,5	0,40	27,0	4,1	17,6
3	0,92	2,2	0,32	23,3	3,4	23,0	3	0,55	2,55	0,37	22,0	3,2	29,5
4	0,92	2,7	0,27	16,7	3,6	14,0	4	0,49	3,8	—	—	—	10,0
5	0,90	2,7	0,27	16,7	3,6	15,0	5	0,43	4,4	—	—	—	7,36
6	0,72	3,0	0,27	15,0	3,6	13,3	6	0,34	4,7	—	—	—	7,63
7	0,62	3,2	0,26	13,3	3,5	13,3	7	0,26	5,2	0,29	8,4	3,7	7,4
8	0,67	3,5	0,27	13,0	3,8	9,1							
9	0,58	3,7	0,25	11,3	3,7	8,8							
10	0,58	3,8	0,27	11,8	3,8	8,2							
11	0,67	3,8	0,23	8,8	3,7	7,1	1	0,54	2,3	0,57	34,0	3,3	41,0
12	0,43	4,85	0,26	9,0	4,1	5,5	2	0,44	2,2	—	—	—	25,1
13	0,35	4,5	0,24	8,9	3,5	8,1	3	0,32	2,8	0,46	22,5	3,0	38,4
14	0,24	6,6	0,21	5,3	3,4	4,1	4	0,25	4,5	0,43	13,1	3,7	11,8
15	0,14	9,7	0,13	2,2	3,6	2,0	5	0,25	3,9	0,40	14,1	3,25	18,2
16	0,09	13,1	—	—	—	1,3	6	0,22	5,5	0,30	7,5	3,6	7,4
							7	0,14	6,6	0,26	5,4	3,3	6,7
АПЭ-ІІ													
АПЭ-ІІІ													

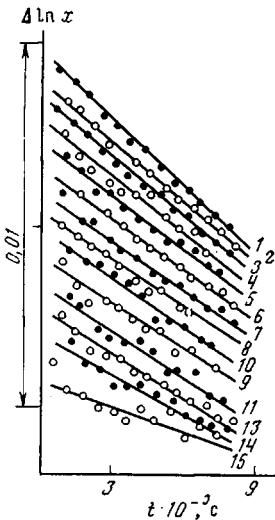


Рис. 2

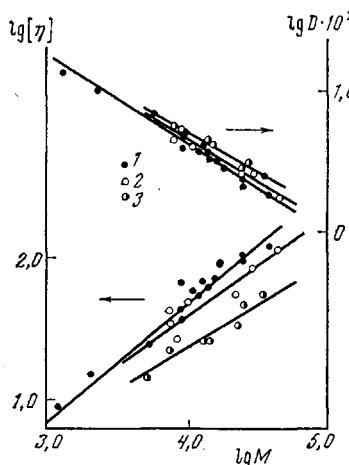


Рис. 3

Рис. 2. Типичные зависимости логарифма координаты максимума флотирующей границы  $\ln x$  от времени  $t$  для АПЭ-І

Рис. 3. Логарифмические зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициента диффузии  $D$  от ММ АПЭ-І (1), АПЭ-ІІ (2) и АПЭ-ІІІ (3)

представлены зависимости  $\ln x$  от продолжительности опыта  $t$  для образцов и фракций АПЭ-І при концентрациях растворов (0,1–0,2) г/дл. Для низкомолекулярных фракций экспериментальный разброс точек составлял заметную часть от общего изменения величины  $\ln x$  (прямые 9–15). В табл. 1 приведены полученные величины коэффициентов флотации  $s = \omega^{-2} \frac{d \ln x}{dt}$ . Здесь же представлены молекулярные массы  $M_{s,D} = (RT/1-\bar{\nu}\rho)(s/D)$  и величины гидродинамического параметра  $A_0 = \eta_0 D(M[\eta]/100)^{1/4} T^{-1}$ . Средние значения  $A_0$  равны  $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  для АПЭ-І;  $(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$  для АПЭ-ІІ и  $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  эрг/град для АПЭ-ІІІ. Кроме величин  $M_{s,D}$  были рассчитаны молекулярные массы  $M_{D,\eta} = (A_0 T / \eta_0)^{3/4} D^{-3/2} [\eta]^{-1}$  по экспериментальным данным  $D$  и  $[\eta]$  и значению  $A_0$ , среднему для соответствующего полимера.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе представлены зависимости  $[\eta]$  и  $D$  от  $M_{s,D}$  для трех исследованных полимеров. Эти зависимости аппроксимируются прямыми (построенными по методу наименьших квадратов), соответствующими соотношениям  $[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-2} M^{0,85} \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D = 1,2 \cdot 10^{-4} M^{-0,62} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $s = 7,1 \cdot 10^{-16} M^{0,38} \text{ с}$  (для АПЭ-І);  $[\eta] = 6,2 \cdot 10^{-2} M^{0,70} \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D = 9,3 \cdot 10^{-5} M^{-0,59} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $s = 6,4 \cdot 10^{-16} M^{0,41} \text{ с}$  (для АПЭ-ІІ);  $[\eta] = 8,2 \cdot 10^{-2} M^{0,62} \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D = 6,6 \cdot 10^{-5} M^{0,54} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $s = 4,2 \cdot 10^{-16} M^{0,46} \text{ с}$  (для АПЭ-ІІІ).

Показатели степени в уравнении вязкости для всех трех полимеров заметно превышают величину 0,5. Это следует рассматривать как проявление частичной протекаемости макромолекул, поскольку эффекты исключенного объема для исследуемых полимеров ввиду их незначительной ММ должны быть малы. В соответствии с этим обсуждение экспериментальных данных проводится с привлечением основного уравнения теории поступательного трения червеобразных цепей [7]

$$\frac{DM}{RT} = (P\eta_0 N_A)^{-1} \left( \frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \left( \frac{M_0}{3\pi\eta_0 \lambda N_A} \right) \left( \ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) \quad (2)$$

Здесь  $M_0$  — молекулярная масса повторяющегося звена молекулы ( $M_0 = 688$  для исследуемых полимеров);  $\lambda$  — длина этого звена в направлении червеобразной цепи, моделирующей молекулу;  $d$  — гидродинамический диаметр цепи;  $A$  — длина сегмента Куна;  $P = 5,2$  — гидродинамическая постоянная;  $N_A$  — число Авогадро;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

На рис. 4 для всех трех полимеров точками представлены величины  $DM/RT$  в зависимости от  $M^{1/2}$ . В соответствии с уравнением (2) точки ло-

жатся на прямые, по наклонам которых определяются величины  $\lambda A$ , указанные в табл. 2, а по отрезкам, отсекаемым прямыми на оси ординат, могут быть (если известно  $\lambda$ ) определены величины  $A/d$ . Таким образом, для определения параметра жесткости  $A$  и гидродинамического диаметра  $d$  молекулярной цепи необходимо знание  $\lambda$ . Величины  $\lambda$  для исследуемых полимеров можно оценить, используя рис. 5 и 6, где представлены молекулярные цепи в вытянутых конформациях для АПЭ-І, АПЭ-ІІ и АПЭ-ІІІ.

Если все валентные углы в эфирных группах и фениленовых циклах цепи приближенно считать равными  $120^\circ$ , повторяющееся звено цепи АПЭ-І (рис. 5) имеет конформацию «кривошипа» («коленчатого вала») [6]. При этом каждая пара соседних звеньев цепи сочленена под тетраэдрическим углом  $110^\circ$ , вносимым фенолфталеиновой группой, изменяющей направление молекулярной цепи на угол  $\vartheta_1=70^\circ$ . Если вытянутую конформацию молекулы АПЭ-І представить плоской *транс*-цепью (рис. 5), проекция повторяющегося звена цепи этого полимера на направление соответствующей ему червеобразной цепи, очевидно, равна

$$\lambda = \Delta \cos(\vartheta_1/2) + \delta \sin(\vartheta_1/2) \quad (3)$$

Здесь  $\Delta$  и  $\delta$  — две взаимно нормальные «виртуальные» связи, совокупностью которых можно заменить повторяющееся звено. Если длину каждой валентной связи в полимерной цепи принять равной  $l=1,4 \cdot 10^{-8}$  см [8], то  $\Delta=30,8 \cdot 10^{-8}$  см,  $\delta=4,85 \cdot 10^{-8}$  см и, согласно формуле (3),  $\lambda=28 \times 10^{-8}$  см.

Молекулярные цепи АПЭ-ІІ и АПЭ-ІІІ (рис. 6) также состоят из «кривошипных» звеньев, однако размеры последних вдвое меньше, чем в случае АПЭ-І, и соответственно здесь виртуальные связи  $\Delta/2=15,4 \cdot 10^{-8}$  см,  $\delta/2=2,245 \cdot 10^{-8}$  см. Кроме того, эти звенья сочленены под валентными углами, размеры которых чередуются в цепи:  $110^\circ=180^\circ-\vartheta_1$  и  $120^\circ=180^\circ-\vartheta_2$  у АПЭ-ІІ и  $110^\circ=180^\circ-\vartheta_1$  и  $60^\circ=180^\circ-\vartheta_3$  у АПЭ-ІІІ. Как следствие такой структуры, вытянутой (без деформации валентных углов) *транс*-конформации молекулярной цепи АПЭ-ІІ или АПЭ-ІІІ соответствует не прямая, а круговая (или спиральная) форма червеобразной цепи. Для получения выпрямленных червеобразных цепей, моделирующих молекулы АПЭ-ІІ или АПЭ-ІІІ, последние следует представить в виде чередования *транс-цис*-последовательностей, составленных из виртуальных связей, как это показано на рис. 6. При этом проекции повторяющегося звена на направление червеобразной цепи  $\lambda$  для АПЭ-ІІ и АПЭ-ІІІ оказываются равными соответственно  $22 \cdot 10^{-8}$  и  $16 \cdot 10^{-8}$  см.

Сопоставляя эти значения  $\lambda$  с величинами  $\lambda A$ , представленными в табл. 2, получаем длины сегментов Куна  $A=80 \cdot 10^{-8}$  см для АПЭ-І и  $A=70 \cdot 10^{-8}$  см для АПЭ-ІІ и АПЭ-ІІІ. В табл. 2 приведены также величины диаметров цепи  $d$ , определенные с использованием значений  $A$  и  $\lambda$  и уравнения (2).

Следует заметить, что полученные таким образом значения  $A$  в большей степени определяются величинами  $\lambda$ , которые в свою очередь существ

Таблица 2

Гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул АПЭ-І, АПЭ-ІІ и АПЭ-ІІІ

Полиэфир	$\lambda A \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup>	$\lambda \cdot 10^8$ , см	$A \cdot 10^8$ , см	$d \cdot 10^8$ , см	$\lambda A_f \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup>	$\sigma$
АПЭ-І	2240	$\frac{28}{23}$	$\frac{80}{98}$	$\frac{5}{8}$	1960	1,07
АПЭ-ІІ	1560	$\frac{29}{22}$	$\frac{54}{70}$	$\frac{8,5}{10}$	1180	1,15
АПЭ-ІІІ	1110	$\frac{24}{16}$	$\frac{46}{70}$	$\frac{7}{10}$	279	2,0

\* В числителе — для *транс*-цепи, в знаменателе — для *цис-транс*-цепи.

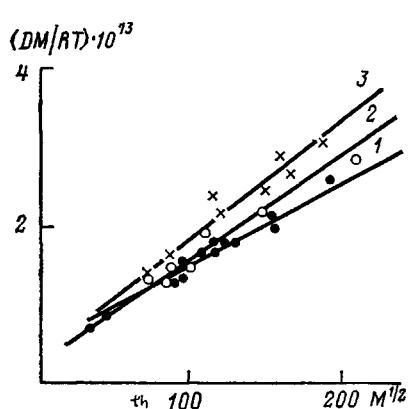


Рис. 4

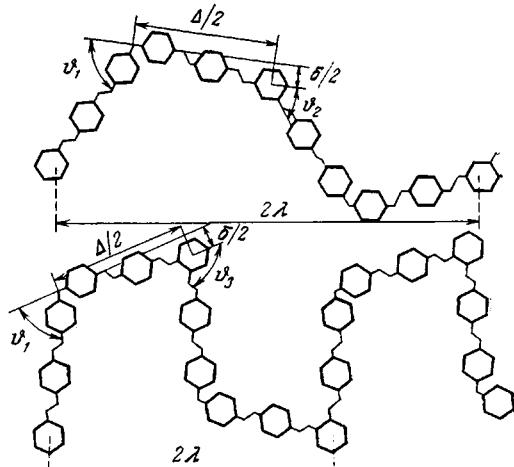


Рис. 6

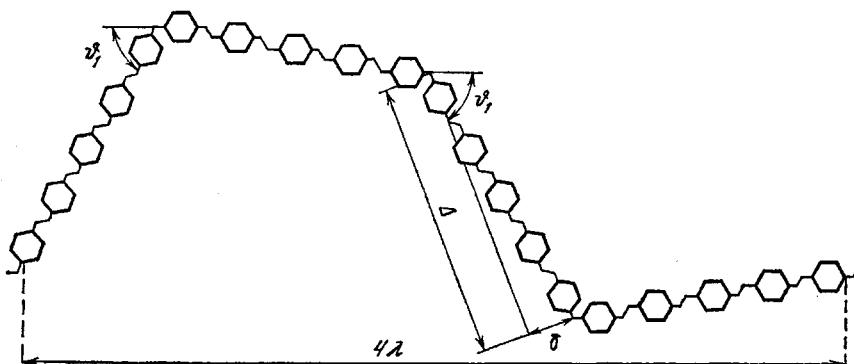
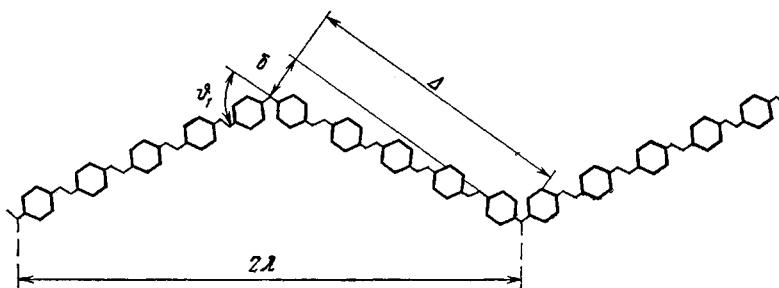


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости величин  $DM/RT$  от  $M^{1/2}$  для АПЭ-I (1), АПЭ-II (2) и АПЭ-III (3)  
Рис. 5. Структура молекулярной цепи АПЭ-I и ее повторяющегося звена для транс-  
и цис-транс-конформаций

Рис. 6. Структуры молекулярных цепей АПЭ-II и АПЭ-III в цис-транс-конформации  
и их повторяющихся звеньев.  $\theta_2=60^\circ$  для АПЭ-II и  $\theta_3=120^\circ$  для АПЭ-III

венно зависят от выбора конформации вытянутой молекулярной цепи. Так, если для АПЭ-I в качестве вытянутой цепи (по аналогии с АПЭ-II или АПЭ-III) принять ее цис-транс-конформацию (рис. 5), получим  $\lambda=-23 \cdot 10^{-8}$  см и соответственно  $A=98 \cdot 10^{-8}$  см. Точно также, если в качестве вытянутой конформации АПЭ-II или АПЭ-III принять транс-цепь и проектировать ее на направление «круговой» червеобразной цепи, то как значения  $\lambda$ , так и соответственно значения  $A$  окажутся отличными от значений для цис-транс-цепи (табл. 2).

Полученные результаты показывают, что введение в полимерную цепь мета- или орто-фениленовых циклов резко уменьшает ее равновесную жесткость в соответствии с данными, получаемыми обычно для ароматических полимеров [6]. Значения гидродинамических диаметров  $d$  в табл. 2 по порядку величины разумны. Величины  $d$  для цис-транс-цепи больше, чем для транс-цепи, в соответствии с тем, что структура первой более «компактна», чем структура второй.

Неожиданным представляется результат, согласно которому жесткости молекул АПЭ-II и АПЭ-III близки или практически совпадают. При обсуждении этого факта следует рассмотреть основные механизмы, обеспечивающие гибкость цепей изучаемых полимеров.

Как известно, для полностью пара-ароматических полиамидов и  $n$ -АПЭ, не содержащих в цепи атомных групп, резко изменяющих направления осей внутримолекулярного вращения, гибкость цепи в основном определяется свойствами амидных или эфирных групп — неравенством их валентных углов и их тепловыми деформациями [6]. В частности, для полностью  $n$ -АПЭ указанные механизмы обеспечивают гибкость цепи, соответствующую длине сегмента Куна  $A=380 \cdot 10^{-8}$  см [2]. Эта величина во много раз превосходит значения  $A$ , полученные для исследованных здесь АПЭ. Это значит, что основную роль в гибкости их молекул играют механизмы, связанные с вращением «кривошипных» звеньев, сочлененных под углами  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  и  $\vartheta_3$  (рис. 5, 6).

С учетом этих механизмов при незаторможенном вращении произведение из длины сегмента Куна  $A$  на  $\lambda$  для АПЭ-I определяется из соотношения [6]

$$(A, \lambda)_k = \delta^2 + \Delta^2 (1 + \cos \vartheta_k) / (1 - \cos \vartheta_k), \quad (4)$$

в котором для АПЭ-I  $k=1$  и  $\vartheta_k=\vartheta_1$ . В рассматриваемом случае  $(\delta/\Delta)^2 = -0,02$ , и потому с достаточной степенью точности в выражении (4) можно принять  $\delta=0$ .

Гибкость АПЭ-II или АПЭ-III обеспечивается совокупным действием двух механизмов в каждом повторяющемся звене — вращением под углами  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  в АПЭ-II и под углами  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_3$  в АПЭ-III. Гибкость, обеспечивающая каждым из этих механизмов, определяется по формуле (4), если в ней учтен угол вращения  $\vartheta_k$ , соответствующий этому механизму.

Используя принцип аддитивности гибкостей [9] в АПЭ-II и АПЭ-III, получим для них

$$\frac{1}{\lambda A_f} = \frac{1}{(\lambda A_f)_1} + \frac{1}{(\lambda A_f)_k}, \quad (5)$$

где  $k=2$  для АПЭ-II и  $k=3$  для АПЭ-III. Подстановка соотношения (4) в формулу (5) приводит к выражению

$$A, \lambda = \frac{\Delta^2}{2} \frac{(1 + \cos \vartheta_1)(1 + \cos \vartheta_k)}{1 - \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_k}, \quad (6)$$

где  $k=2$  для АПЭ-II и  $k=3$  для АПЭ-III. Формула (6) была получена много лет назад [10] без применения принципа аддитивности гибкостей.

Подставляя в выражение (4) значение  $\Delta=30,8 \cdot 10^{-8}$  см и  $\vartheta_k=\vartheta_1=70^\circ$  для АПЭ-I, а в соотношение (6)  $\vartheta_k=\vartheta_2=60^\circ$  для АПЭ-II и  $\vartheta_k=\vartheta_3=120^\circ$  для АПЭ-III, получаем значения  $\lambda A_f$  для всех полимеров, представленные в табл. 2.

Сравнивая эти значения  $\lambda A_f$  с величинами  $\lambda A$  (табл. 2), полученными из экспериментальных данных, определяем степени заторможенности вращения  $\sigma=(A/A_f)^{1/2}$  в цепях исследуемых полимеров. Следует заметить, что в отличие от величин  $A$  и  $d$  определение величины  $\sigma$  не требует знания  $\lambda$ , что обеспечивает большую надежность получаемых значений по сравнению с  $A$  и  $d$ .

Из данных табл. 2 видно, что степень заторможенности  $\sigma$  растет с увеличением свернутости (компактности) цепи. Однако если для первых двух полиэфиров различие в значениях  $\sigma$  невелико, а сами величины  $\sigma$  немногим превышают единицу (что характерно для всех жесткоцепных полиме-

ров [6]), то у АПЭ-III величина  $\sigma$  значительно больше и близка к значениям  $\sigma$ , получаемым обычно для гибкоцепных полимеров [5, 11]. Этот результат означает, что введение *ортого*-фениленовых циклов в молекулярную цепь полимера, приводящее к возрастанию компактности ее структуры, резко увеличивает в ней стерические помехи, препятствующие вращению соседних звеньев полимерной цепи. Это обстоятельство уже отмечалось в одной из предыдущих работ [3]. Этим же можно объяснить тот факт, что, несмотря на большое различие в величинах углов  $\vartheta_2$  и  $\vartheta_3$  внутреннего вращения, равновесная жесткость молекул АПЭ-II и АПЭ-III одинакова (табл. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2368.
2. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Беляева Е. В., Черкасов В. А., Машошин А. И., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 713.
3. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1263.
4. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 8. С. 1585.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 370.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 85, 284.
7. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. Р. 407.
8. Northolt M. G., van Aartsen J. J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1973. V. 11. № 5. Р. 333.
9. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.
10. Flory P. J., Mandelkern L., Kinsinger J. B., Shultz W. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 13. Р. 3364.
11. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. Pt. IV. N. Y.; L., 1975. Р. 34.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.IV.1987

#### HYDRODYNAMIC PROPERTIES AND CONFORMATIONS OF MOLECULES OF AROMATIC POLYESTERS CONTAINING PARA- META- AND ORTHO-PHENYLENE CYCLES AND PHENOLPHTHALEINE GROUPS IN THE CHAIN

Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Bushin S. V., Mashoshin A. I.,  
Cherkasov V. A., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S.

#### Summary

Dilute solutions of three samples of aromatic polyesters in tetrachloroethane having various molecular structure have been studied by sedimentation-diffusional and viscometric methods. The quantitative correlations for the dependence of intrinsic viscosity  $[\eta]$ , coefficients of diffusion  $D$  and sedimentation  $S$  on MM of polymers under study have been derived. Incorporation of ortho-phenylene cycles into the polymer chain not only decreases the equilibrium rigidity of the chain, but also results in the sharp increase of retardation of intramolecular rotations.