

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:536.5:532.5

© 1992 г. В. Н. Цветков, С. В. Бушин, Л. Н. Андреева,
К. П. Смирнов, Е. В. Беляева, Э. П. Астапенко,
А. Ю. Билибин, А. В. Теньковцев, А. Р. Степанова

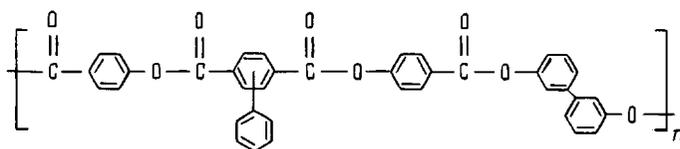
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА, СОДЕРЖАЩЕГО
3,3'-БИФЕНИЛЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Методами седиментационно-диффузионного анализа и ДЛП в разбавленных растворах исследованы гидродинамические, оптические и конформационные свойства молекул ряда фракций двух образцов ароматических полиэфиров, содержащих 3,3'-бифениленовые фрагменты. В результате проведенного анализа охарактеризованы геометрические параметры повторяющегося звена цепи и определены равновесные жесткости молекул исследованных ароматических полиэфиров. Показано, что гибкость этих молекул определяется характером внутримолекулярного вращения вокруг бифениленовой связи и что это вращение практически незаторможено.

Исследования молекулярных характеристик ароматических полиэфиров (АПЭ) в разбавленных растворах показали, что конформационные свойства и равновесная жесткость молекул этих полимеров в существенной степени определяются характером включения фениленовых циклов в их молекулярные цепи. Компланарная *транс*-структура сложноэфирных групп придает полимерной цепи полностью *пара*-ароматического полиэфира (*n*-АПЭ) конформацию «кривошипа» [1], при которой оси внутримолекулярных вращений оказываются практически параллельными направлению молекулярной цепи, вследствие чего последняя приобретает повышенную жесткость [2–5]. Напротив, введение в молекулярную цепь АПЭ фениленовых циклов в *мета*- или *орто*-положениях приводит к появлению в цепи фрагментов с осями вращения, направленными под углами соответственно 60 и 120° к направлению основной цепи, что резко понижает жесткость последней [6, 7]. Учитывая это, представляется существенным изучить изменение жесткости молекул АПЭ при введении в их цепи ароматических групп, способных варьировать направления осей внутримолекулярных вращений под более разнообразными углами, нежели это осуществимо при использовании *m*- или *o*-фениленовых циклов. Такими группами могут служить 3,3'-бифениленовые фрагменты.

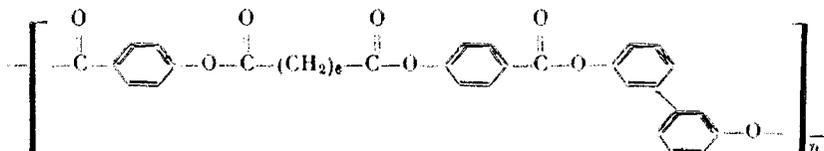
В настоящей работе методами молекулярной гидродинамики и оптики исследованы конформационные свойства молекул образцов и фракций поли(3,3'-бифени-

лен-2,5'-бифенилендикарбонил-бис-4-оксибензоата)



I

в серии образцов поли(3,3'-бифениленсупероксил-бис-4-оксибензоата)



II

Синтез полимеров I и II проводили по методике [8].

Исследования гидродинамических и динамооптических характеристик полимеров I и II выполняли в диоксиде методами, ранее многократно используемыми для ароматических полиамидов и полиэфиров [1]. В табл. 1 и 2 для полимеров I и II соответственно представлены величины характеристических вязкостей $[\eta]$ коэффициентов поступательной диффузии D и скоростной седиментации S , а также молекулярные массы M_{SD} , найденные по величинам S и D и парциального удельного объема \bar{V} ($\bar{V}=0,70$ см³/г для полимера I и $0,79$ см³/г для полимера II) по формуле Сведберга. Величины коэффициентов седиментации S для изученных полимеров малы — как правило, меньше одного Сведберга. Однако надежные данные о незначительных перемещениях седиментационной границы (см. экспериментальные зависимости $\ln x$ от времени t , где x — координата вершины пика седиментационной кривой рис. 1) получили благодаря высокой чувствительности используемой поляризационно-интерферометрической оптики [1].

Для исследуемых растворов наблюдаемое в ламинарном потоке ДЛП Δn положительно, невелико и пропорционально градиенту скорости g . Величины оптических коэффициентов сдвига $\Delta n/\Delta t$ рассчитаны из наклонов $\Delta n/g$ экспериментальных зависимостей Δn от g и значений относительных вязкостей η . В табл. 1 и 2 приведены предельные значения оптических коэффициентов сдвига для полимеров I и II:

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \Delta n/g(\eta - \eta_0), \quad \text{где } c \text{ — концентрация раствора, } \eta \text{ и } \eta_0 \text{ — вяз-$$

кости раствора и растворителя соответственно.

Зависимости $[\eta]$, D , S (экспериментальные точки) от M в двойном логарифмическом масштабе представлены на рис. 2. Зависимости аппроксимированы прямыми в интервалах $M=9 \cdot 10^3 - 65 \cdot 10^3$ для полимера I и $2,7 \cdot 10^3 - 42 \cdot 10^3$ для полимера II. Полученные таким образом уравнения Марка — Куна — Хаувинка для $[\eta]$, D и S полимеров I и II имеют вид

$$\begin{aligned} [\eta] &= 4,12 \cdot 10^{-2} M^{0,69} \quad (\text{см}^3/\text{г}) \\ D &= 8,63 \cdot 10^{-5} M^{-0,56} \quad (\text{см}^2/\text{с}) \quad (\text{полимер I}) \\ S &= 9,6 \cdot 10^{-16} M^{0,44} \quad (\text{с}) \\ [\eta] &= 1,07 \cdot 10^{-1} M^{0,56} \quad (\text{см}^3/\text{г}) \\ D &= 7,76 \cdot 10^{-5} M^{-0,52} \quad (\text{см}^2/\text{с}) \quad (\text{полимер II}) \\ S &= 6,0 \cdot 10^{-16} M^{0,48} \quad (\text{с}) \end{aligned} \quad (1) \quad (2)$$

Показатели степени в соотношениях Марка — Куна — Хаувинка для $[\eta]$ и D несколько превосходят величину 0,5. Однако искать причину

Гидродинамические и оптические характеристики и величины ММ образцов в фракций полимера I в диоксане при 25°

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$S \cdot 10^{13}$, с	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$, см ³ /г
1	0,9	1,8	1,3	64,9	29,1
2	0,53	2,0	0,95	42,7	—
3	0,6	2,2	1,0	40,8	—
4	0,49	2,5	0,95	34,1	—
5	0,71	2,7	1,0	33,3	22,6
6	0,6	2,6	0,9	31,1	22,9
7	0,36	3,0	0,85	25,4	—
8	0,46	3,3	0,8	21,8	—
9	0,39	2,9	0,7	21,7	23,8
10	0,40	3,6	0,8	20,0	—
11	0,34	4,1	0,60	13,1	30,3
12	0,19	5,0	0,5	9,0	29,4

Таблица 2

Гидродинамические и оптические характеристики и величины ММ образцов полимера II в диоксане при 25°

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$S \cdot 10^{13}$, с	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$, см ³ /г
1	0,65	2,75	0,85	42,0	18,1
2	0,55	3,25	0,80	33,8	14,8
3	0,57	4,35	0,75	30,7	19,1
4	0,51	4,00	0,70	24,9	—
5	0,40	4,45	0,60	18,5	16,3
6	0,35	4,95	0,50	13,9	—
7	0,26	5,40	0,45	11,4	—
8	0,18	7,40	0,35	6,5	14,3
9	0,12	10,0	0,20	2,7	11,2

этого в эффектах исключенного объема, учитывая невысокие значения ММ исследованных полимеров, было бы неправильно. В то же время отмеченные отклонения показателей степени от величины 0,5, как и наблюдаемые повышенные значения $[\eta]$ при невысоких ММ, обычно вызваны эффектами протекания молекул [1].

В связи с отмеченным количественный анализ данных измерений коэффициента поступательной диффузии D на молекулярном уровне проводят на основе гидродинамической теории червеобразной цепи без объемного набухания, но проявляющей эффекты протекания [9]. Согласно этой теории, зависимость D от M описывается уравнением

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

Здесь A — длина сегмента Куна; d — гидродинамический диаметр цепи; λ — длина проекции повторяющегося звена на направление цепи; M_0 — ММ повторяющегося звена цепи (равная 632 для полимера I и 564 для полимера II); $P=5,11$ — гидродинамическая постоянная поступательного трения.

Экспериментальные зависимости DM/RT от $M^{1/2}$ (рис. 3) аппроксимируются прямыми I или II (для полимеров I или II соответственно), согласно уравнению (3). Из наклонов прямых рис. 3, согласно уравне-

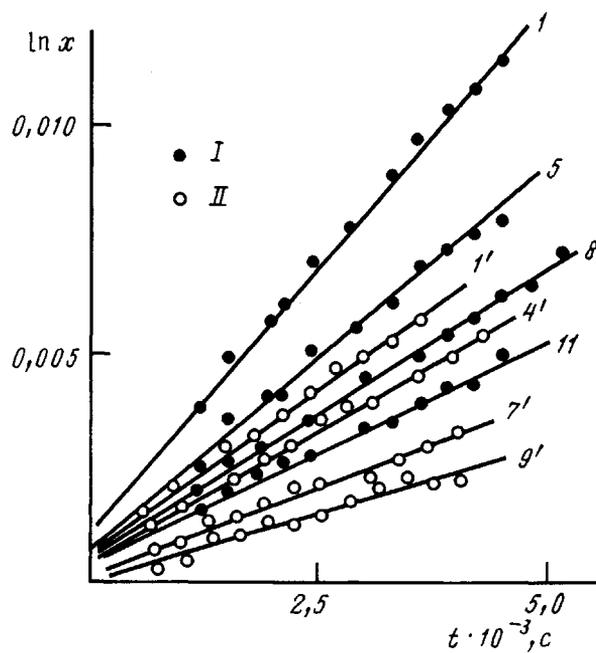


Рис. 1. Зависимости $\ln x$ от времени t для некоторых образцов и фракций полимеров I и II в диоксане при 25° . Цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2

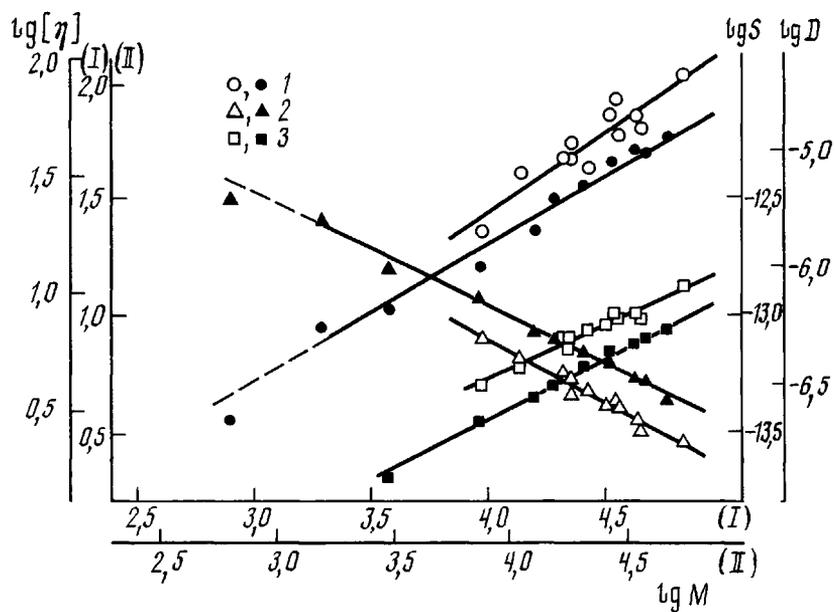


Рис. 2. Зависимости $\lg [\eta]$ (1), $\lg D$ (2) и $\lg S$ (3) от $\lg M$ для полимеров I (темные точки) и II (светлые) в диоксане при 25°

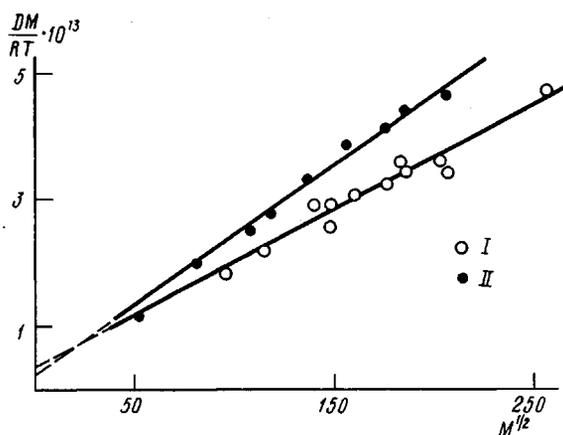


Рис. 3. Зависимости DM/RT от $M^{1/2}$ для полимеров I и II в диоксане при 25°

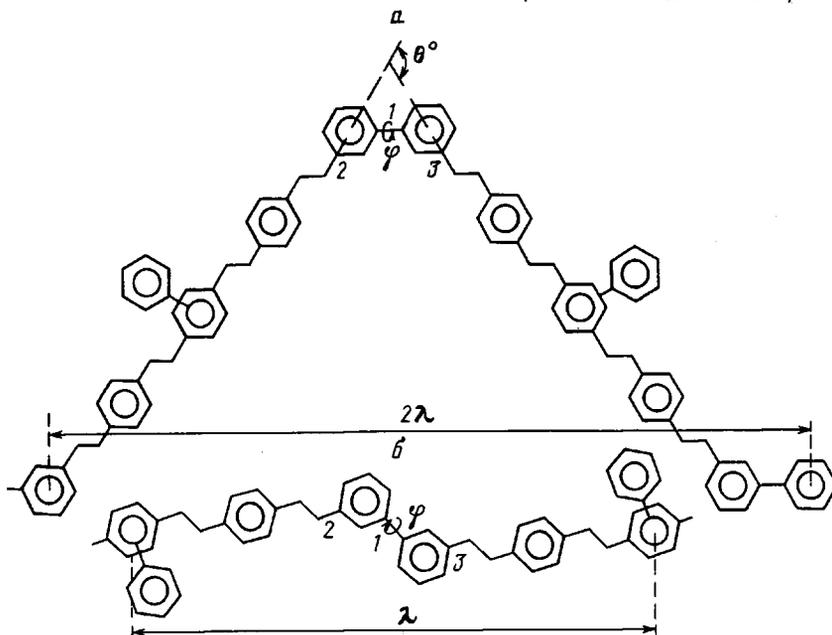


Рис. 4. Повторяющиеся звенья вытянутой цепи поли(3,3'-бифенилен-2,5-бифенилендикарбонил-*л*-бис-4-оксibenзоата) (полимер I), соответствующие *цис*- (а) и *транс*-конформерам (б) 3,3'-бифениленовой группы

нию (3), найдены экспериментальные значения $(A\lambda)_{\text{эсп}}$, которые оказались равными $1449 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ для полимера I и $790 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ для полимера II.

Для оценки равновесной жесткости (величины A) из полученных данных следует обратиться к рис. 4, где представлены две из возможных конформаций повторяющегося звена («мономера») АПЭ I.

Представляется очевидным, что равновесная жесткость молекулярных цепей полимеров I и II в значительной степени определяется характером внутримолекулярного вращения вокруг бифениленовой связи 1 (азимут φ , рис. 4). Это вращение приводит к набору конформаций бифениленовой группы, отличающихся углами θ между связями 2 и 3

сложноэфирных групп, примыкающих к бифениленовой группе (рис. 4)

$$\sin(\theta/2) = \sin 60^\circ \sin(\varphi/2) \quad (4)$$

Для различных конформеров угол θ может лежать в пределах от 0° (*транс*-конформер, $\varphi=0$) до 120° (*цис*-конформер, $\varphi=\pi$), и эти предельные значения θ будут приводить соответственно к наибольшей и наименьшей равновесной жесткости полимерной цепи.

Повторяющиеся звенья вытянутой цепи полимера I, представленные на рис. 4, соответствуют двум предельным конформерам бифениленовой группы, обеспечивающим соответственно наибольшую и наименьшую жесткости полимера. Соответствующие им значения λ легко определяются из рисунка и оказываются равными $\lambda_{\text{транс}}=28,6 \cdot 10^{-8}$ см и $\lambda_{\text{цис}}=21 \cdot 10^{-8}$ см.

Если бы возможные конформационные состояния бифениленовой группы ограничивались только этими двумя экстремальными конформерами, то средняя «эффективная» длина мономерного звена λ вытянутой полимерной цепи определялась бы соотношением

$$\lambda = \lambda_{\text{цис}}y + \lambda_{\text{транс}}(1-y), \quad (5)$$

где y и $(1-y)$ — доли *цис*- и *транс*-конформеров бифениленовой группы в молекуле полимера.

При тех же условиях равновесная жесткость цепи, содержащей лишь *транс*- и *цис*-конформеры бифениленовой группы, характеризовалась бы длиной сегмента Куна A , определяемой уравнением, основанном на принципе аддитивности гибкостей [1]

$$1/A = y/A_{\text{цис}} + (1-y)/A_{\text{транс}}. \quad (6)$$

Здесь $A_{\text{цис}}$ и $A_{\text{транс}}$ — предельные значения длины сегмента Куна молекул полимера I при значениях $y=1$ и $y=0$ соответственно.

Эти предельные значения равновесной жесткости нетрудно оценить, используя ранее полученные экспериментальные данные, поскольку при $y=0$ ($\varphi=0$, $\theta=0$) молекулярная цепь полимера I эквивалентна полностью *пара*-ароматической [2-5], тогда как при $y=1$ ($\varphi=\pi$, $\theta=2\pi/3$) ее вытянутая конформация близка к конформации ароматического полиэфира, повторяющееся звено которого содержит три фениленовых цикла в *пара*- и один в *орто*-положениях [7].

Величину $A_{\text{цис}}$ можно оценить, основываясь на длине сегмента Куна $A=29 \cdot 10^{-8}$ см, полученной по данным поступательного трения для *о*-АПЭ в работе [7], учитывая однако отличие длины повторяющегося звена этого полимера ($\lambda=16 \cdot 10^{-8}$ см) от приведенной выше длины $\lambda_{\text{цис}}=21 \cdot 10^{-8}$ см для полимера I. Для величины $A_{\text{цис}}$ таким образом находим $A_{\text{цис}}=29 \cdot 10^{-8} (21/16)$ см $=34 \cdot 10^{-8}$ см.

Оценку величины $A_{\text{транс}}$ можно сделать, исходя из данных, представленных в работе [5] для равновесной жесткости молекул *n*-АПЭ, содержащих фенильные боковые заместители в фениленовых циклах их цепей. Конформационные свойства молекул фенилзамещенных *n*-АПЭ, согласно работе [5], существенно зависят не только от степени замещения, но и от «позиционного изомеризма» заместителей. При наличии фенильного заместителя в терефталатном фрагменте основной цепи его воздействие на систему связей соседних сложноэфирных групп, понижающее жесткость цепи, оказывается максимальным. В молекулах исследуемого полимера I такому воздействию подвержена лишь половина имеющихся сложноэфирных групп цепи, а именно, групп, непосредственно примыкающих лишь к ее терефталатным фрагментам. Поэтому для оценки величины $A_{\text{транс}}$ принята средняя величина из эксперимен-

тальных значений жесткости для фенилзамещенных n -АПЭ, содержащих заместители в терефталатном ($A=300 \cdot 10^{-8}$ см) и гидрохиноновом ($A=430 \cdot 10^{-8}$ см) фрагментах цепи [5]. При этом слабое, понижающее жесткость цепи воздействие фенильного заместителя, содержащегося в гидрохиноновом фрагменте, не учитывается. Таким образом, величина $A_{\text{транс}}$ оценена равной $365 \cdot 10^{-8}$ см.

Уравнения (5) и (6) могут быть дополнены соотношением

$$1/A = \lambda / (A\lambda)_{\text{экср}}, \quad (7)$$

дающим возможность использовать значения $(A\lambda)_{\text{экср}}$, полученные в этой работе по экспериментальным данным для полимеров I и II.

Подстановка в систему уравнений (5)–(7) указанных выше величин $\lambda_{\text{чис}}$, $\lambda_{\text{транс}}$, $A_{\text{чис}}$, $A_{\text{транс}}$ и $(A\lambda)_{\text{экср}}$ для полимера I, позволяет получить для него значения $y=0,53$, $\lambda=24,6 \cdot 10^{-8}$ см и $A=59 \cdot 10^{-8}$ см.

Как уже отмечено, для реальных изучаемых молекул полимеров I и II имеет место распределение по конформациям бифениленовой группы, отличающимся углами вращения φ и θ в указанных выше пределах. Однако тот факт, что анализ экспериментальных данных с использованием модели двух экстремальных конформеров приводит к значению y , близкому к 0,5, можно рассматривать как свидетельство практически полной свободы вращения вокруг бифениленовой связи (азимут φ), приводящей к равновероятному появлению различных конформеров во всей области значений азимута φ от 0 до $\pm\pi$. Этот результат согласуется со всеми имеющимися экспериментальными данными, показывающими, что внутримолекулярное вращение вокруг n -фениленовых связей в молекулах n -АПЭ практически незаторможено [1–5]. Это означает также, что значение $A=59 \cdot 10^{-8}$ см, полученное для полимера I, вполне реалистично, адекватно характеризуя равновесную жесткость молекулярной цепи этого полимера.

Распространяя на полимер II вывод о практически свободном вращении вокруг 3,3'-бифениленовой связи, сделанный выше для полимера I, находим для среднестатистического значения длины проекции λ мономерного звена полимера II, согласно уравнению (5) (подставляя в него $y=0,5$), величину $\lambda = (\lambda_{\text{чис}} + \lambda_{\text{транс}}) / 2$, где величины $\lambda_{\text{чис}}$ и $\lambda_{\text{транс}}$, согласно структуре полимера II, равны $\lambda_{\text{чис}} = 23,4 \cdot 10^{-8}$ см, $\lambda_{\text{транс}} = 32,0 \cdot 10^{-8}$ см. Для величины λ таким образом находим $\lambda = 27,7 \cdot 10^{-8}$ см. Экспериментальная оценка длины сегмента Куна A молекул полимера II, по данным поступательной диффузии, приводит к величине $A = (A\lambda)_{\text{экср}} / \lambda = 790 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 / 27,7 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 28,5 \cdot 10^{-8}$ см. Эта величина вдвое меньше величины A , полученной выше для полимера I.

Различие в жесткостях молекул полимеров II и I представляется естественным, поскольку у молекул полимера II сравнительно с молекулами полимера I появляется дополнительный механизм гибкости, связанный с наличием в их цепях алифатических (гексаметиленовых) мостиков. Параметр жесткости цепи, соответствующий последнему механизму, можно оценить, используя данные работы [10]. Согласно исследованиям ДЛП растворов, проведенным в этой работе для АПЭ с метиленовыми мостиками различной длины, уменьшение последней от десяти до четырех метиленовых групп не приводит к существенному изменению длины сегмента Куна молекул, лежащей в интервале величин $(50-60) \cdot 10^{-8}$ см. Параметр жесткости цепи, содержащей гексаметиленовый спейсер, может быть на основании этого оценен величиной $A_{\text{ал}} = 55 \cdot 10^{-8}$ см при длине повторяющегося звена цепи $\lambda_{\text{ал}} = 28 \cdot 10^{-8}$ см. Сопоставляя длины сегментов Куна A_I , A_{II} , $A_{\text{ал}}$ и длины λ_I , λ_{II} , $\lambda_{\text{ал}}$ для полимеров I, II и АПЭ с гексаметиленовым спейсером, соответственно нетрудно убедиться, что они находятся в хорошем (с точностью до 2%)

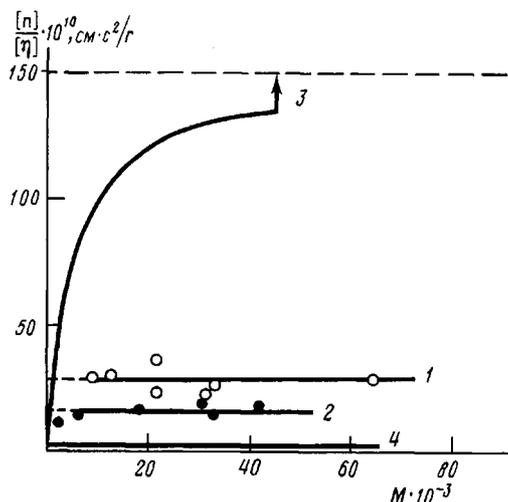


Рис. 5. Зависимости величин ДЛП растворов $[n]/[\eta]$ от M для полимеров I (1) и II (2), а также n -АПЭ [5] (3) и o -АПЭ [7] (4)

согласии с принципом аддитивности гибкостей, выражаемым уравнением

$$\lambda_{II}/A_{II} = \lambda_I/A_I + \lambda_{ал}/A_{ал} \quad (8)$$

Данные по исследованию ДЛП в растворах полимеров I и II, приведенные в табл. 1 и 2, представлены также на рис. 5 в виде зависимостей оптических коэффициентов сдвига $[n]/[\eta]$ от M образцов. Здесь же для сравнения приведены кривые, описывающие ту же зависимость для жесткоцепного n -АПЭ по данным работ [5] и [7] соответственно.

В экспериментальных точках для полимера I наблюдается значительный разброс, что может быть вызвано как плохой растворимостью отдельных образцов, так и различием в условиях их синтеза. Однако из приведенных данных однозначно следует, что в исследованном интервале M как для полимера I, так и для полимера II не наблюдается систематической зависимости $[n]/[\eta]$ от M (средние значения $[n]/[\eta]$ равны $30 \cdot 10^{-10}$ см·с²/г и $15 \cdot 10^{-10}$ см·с²/г для полимеров I и II соответственно). Это значит, что по их динамооптическим свойствам полимеры сходны с гибкоцепными полимерами и сильно отличаются от жесткоцепного n -АПЭ, для которого в том же интервале M $[n]/[\eta]$ резко возрастает с увеличением M . Поэтому количественное обсуждение данных ДЛП для полимеров I и II следует проводить, используя основное соотношение динамооптики гауссовых цепей, связывающее величину $[n]/[\eta]$ с длиной сегмента Куна A , анизотропией единицы длины полимерной цепи β и показателем преломления растворителя n

$$[n]/[\eta] = (4\pi/45kTn)(n^2+2)^2\beta A \quad (9)$$

Для жесткоцепного n -АПЭ величина $[n]/[\eta]$, определяемая по уравнению (9), соответствует ее предельному значению $([n]/[\eta])_{\infty} = 150 \cdot 10^{-10}$ см·с²/г в области больших M . Положительные по знаку анизотропии β полимеров I, II и n -АПЭ в основном определяются n -фениленовыми циклами, входящими в их молекулярные цепи, и для всех этих полимеров должны иметь близкие значения. Поэтому, согласно уравнению (9), различия в величинах $[n]/[\eta]$ для этих полимеров определяются различиями в значениях A , которые в соответствии с данными табл. 1

и 2 и рис. 5, удовлетворяют отношению $A_{\text{пара}} : A_{\text{Г}} : A_{\text{II}} = 10 : 2 : 1$. Этот результат согласуется с изложенными выше результатами гидродинамических исследований.

Для полимера, в цепи которого присутствуют *о*-фениленовые циклы, величина $[\eta]/[\eta]$ на порядок меньше величины $[\eta]/[\eta]$ для полимера II. Это объясняется не только большой гибкостью его молекул, но и весьма малой величиной β для *орто*-полимера [7], что резко отличает его от других трех полимеров, представленных на рис. 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы Л., 1986. 380 с.
2. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Беляева Е. В., Черкасов В. А., Машошин А. И., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 713.
3. Бушин С. В., Смирнов К. П., Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Степанова А. Р., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.
4. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Филиппов А. П., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Степанова А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 391.
5. Цветков В. Н., Бушин С. В., Андреева Л. Н., Смирнов К. П., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Степанова А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 33. № 3. С. 64.
6. Андреева Л. Н., Бушин С. В., Машошин А. И., Безрукова М. А., Цветков В. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1754.
7. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1263.
8. Bilibin A. Yu., Tenkovtzev A. V., Piraner O. N. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 11. S. 3013.
9. Yatakaawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 404.
10. Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Цветков В. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской Академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
16.09.91

V. N. Tsvetkov, S. V. Bushin, L. N. Andreeva,
K. P. Smirnov, Ye. V. Belyaeva, E. P. Astapenko,
A. Yu. Bilibin, A. V. Ten'kovtsev, A. R. Stepanova

HYDRODYNAMIC, OPTICAL AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF MOLECULES OF AROMATIC POLYESTER CONTAINING 3,3'-BIPHENYLENE FRAGMENTS IN THE BACKBONE

S u m m a r y

Hydrodynamic, optical and conformational properties of molecules of some fractions of two aromatic polyesters samples containing 3,3'-biphenylene fragments have been studied by sedimentation-diffusional analysis and birefringence methods in dilute solutions. The geometric parameters of the repeating chain unit are characterized, and the equilibrium rigidities of molecules were determined. The flexibility of these molecules is shown to depend on the character of intramolecular rotation around the biphenylene bond. This rotation is practically not retarded.