

УДК 541.64 : 539.199

КОНФОРМАЦИЯ И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

*Цветков В. Н., Коршак В. В., Штеникова И. Н.,
Раубах Х., Кронгауз Е. С., Павлов Г. М.,
Колбина Г. Ф., Цепелевич С. О.*

Изучены гидродинамические свойства (седиментация, диффузия, вязкость) и двойное лучепреломление в потоке растворов трех образцов полифенилхиноксалинов, различающихся числом связей вращения в повторяющемся звене цепи. Определены параметры равновесной жесткости (длина сегмента Куна) молекул исследованных полимеров. Проведен конформационный анализ полимерных цепей полифенилхиноксалинов с учетом возможных стереоизомерных форм хиноксалиновых групп молекул. Определены степени заторможенности σ^2 внутримолекулярных вращений в молекулах полифенилхиноксалинов, которые оказываются близкими к значениям σ^2 для ароматических полiamидов. На основании экспериментальных данных по двойному лучепреломлению в потоке показано, что молекулы исследованных полимеров не стереорегуляры. Это объясняет трудность кристаллизации полифенилхиноксалинов, несмотря на значительную равновесную жесткость их молекулярных цепей.

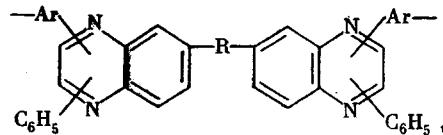
Синтез и изучение термомеханических свойств полифенилхиноксалинов (ПФХ) послужили предметом многочисленных исследований, выполненных в последние годы [1–6], что в значительной мере обусловлено высокой термической и термоокислительной стойкостью этих полимеров и возможностью получения на их основе материалов с хорошими техническими свойствами.

В то же время, несмотря на хорошую растворимость фенилированных полихиноксалинов в обычных органических растворителях, количество работ по изучению их молекулярных характеристик в разбавленных растворах весьма ограничено. В известных работах с использованием методов светорассеяния [7], осмометрии [8] и седиментации [9] были определены молекулярные массы некоторых образцов и фракций ПФХ и получены зависимости характеристических вязкостей от молекулярной массы этих полимеров. В работе [7], кроме того, была сделана попытка провести конформационный анализ исследованных молекулярных структур. Однако этот анализ нельзя признать удачным как по выбранной модели эквивалентной цепи, так и в связи с попыткой судить о равновесной жесткости молекулярной цепи по зависимости характеристической вязкости полимера от молекулярной массы, поскольку в этой зависимости для ПФХ априори трудно разделить влияние эффектов исключенного объема и внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия. Поэтому вопрос о конформационных свойствах и жесткости молекул ПФХ в настоящее время остается открытым и требует изучения.

В данной работе для изучения конформации и равновесной жесткости молекул некоторых ПФХ в разбавленных растворах кроме гидродинамических методов — диффузии, седиментации и вискозиметрии и метода светорассеяния использовано также двойное лучепреломление в потоке. Как известно, при изучении внутримолекулярной упорядоченности и жесткости

полимерной цепи последний метод имеет существенное преимущество перед гидродинамическими методами, поскольку его использование не осложняется необходимостью количественного учета термодинамического качества растворителя и гидродинамического взаимодействия [10]. Этот метод оказался особенно полезным при исследовании полимеров с повышенной жесткостью молекулярных цепей [11].

Изучали три образца ПФХ (I–III), имеющие общую структурную формулу



где R=—(I, II) и O(III); Ar=—— (I) и —— (II, III).

Полимеры были синтезированы с использованием методов, описанных ранее [4–6].

Полимеры II и III были расфракционированы методом дробного осаждения из растворов в хлороформе (исходная концентрация $c=0,5 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$) гептаном. Получено для II – 12 фракций, для III – 14 фракций. Измерения вязкостей растворов, необходимые для определения характеристических значений $[\eta]$ (табл. 1), проведены в капиллярном вискозиметре в двух растворителях: тетрахлорэтане (время течения раствора $t_0=92,6$ сек.) и хлороформе ($t_0=61,4$ сек.) при 21°. Двойное лучепреломление в потоке для всех образцов и фракций измерено в трехсанитметровом приборе с внутренним ротором и шириной зазора $\Delta R=0,029 \text{ см}$. Использованный прибор и компенсатор с разностью хода 0,033 λ ($\lambda=5460 \text{ \AA}$) позволили проводить измерения двойного лучепреломления Δn в области $c \leq 10^{-2} \text{ г/см}^3$ и градиентов скорости потока g от 50 до 3000 сек^{-1} . Измерения Δn проведены в тетрахлорэтане и в хлороформе при 21°.

Молекулярные массы нефракционированных полимеров и фракций полимера II определяли из седиментационно-диффузионного анализа в тетрахлорэтане. Поступательную диффузию исследовали на поляризационном диффузометре [12]. Седиментационный анализ выполнен на аналитической ультракардиофильтре G-120 («МОМ», Венгрия), снабженной интерферометрической приставкой [13], при скорости вращения ротора 37 000 об/мин. Опыты проводили с образованием искусственной границы насыщением раствора на растворитель в кювете с полиамидным вкладышем. Точность определения столь малых коэффициентов флотации 15–20%; соответственно погрешность определения M порядка 20–30%. Измерения D проводили при $c=$

Таблица 1
Гидродинамические и оптические характеристики образцов и фракций ПФХ

Поли- мер	фракция №	Тетрахлорэтан					Хлороформ		
		$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$[S] \cdot 10^{18}$, сек	$D \cdot 10^7$, $\text{см}^2 \text{сек}^{-1}$	$M \cdot 10^{-4}$	$[\frac{n}{n}] \cdot 10^{10}$, $\text{см} \cdot \text{сек}^2/\text{г}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$[\frac{n}{n}] \cdot 10^{10}$, $\text{см} \cdot \text{сек}^2/\text{г}$	
I	*	1,35	0,6	1,3	6,0	140	1,20	140	
	1	1,20	—	1,0	12,0	—	1,15	85	
	2	1,03	0,7	1,1	8,4	—	0,90	85	
	3	0,77	0,5	1,6	4,1	—	0,66	80	
	4	0,59	0,4	2,4	2,2	—	0,44	40	
	5	0,44	0,3	2,7	1,7	—	—	—	
	6	0,29	—	4,0	0,8	—	0,25	60	
II	7	0,13	0,3	6,0	0,6	—	0,11	45	
	*	0,85	0,6	1,1	7,0	77	0,70	82	
	1	1,90	—	—	13,0	45	—	—	
	2	1,64	—	—	12,0	44	—	—	
	3	0,96	—	—	8,0	—	—	—	
	4	0,90	—	—	6,5	48	—	—	
III	5	0,40	—	—	3,0	51	—	—	
	*	1,55	—	—	11,0	45	1,22	45	

* Нефракционированный полимер.

$=0.06 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, $[S]$ — при $c=0.08 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; полученные значения принимали совпадающими со значениями при $c \rightarrow 0$. Молекулярные массы M_{SP} рассчитывали по формуле Сведберга, удельный парциальный объем ($\bar{V}=0.75 \text{ см}^3/\text{г}$) определялся пикнотрически.

Молекулярные массы M_v образца III и его фракций определяли методом свето-рассеяния при приборе ФПС-2. Все измерения проводили под углом 90° при $\lambda=5460 \text{ \AA}$. Растворы перед измерениями центрифугировали при 10^4 об/мин . Величины обратной интенсивности рассеянного света экстраполировали на нулевую концентрацию.

Характер зависимости углов ориентации α и величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости свидетельствовал об истинной молекулярности исследуемых растворов (рис. 1).

Наклоны прямых зависимостей Δn от $g(\eta-\eta_0)$ (рис. 2) позволяют определить величину приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/g(\eta-\eta_0)=[n]/[\eta]$ (табл. 1) для фракций и образцов. Рис. 3 демонстрирует совпадение величин $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ в тетрахлорэтане и в хлороформе для каждого полимера.

Двойное лучепреломление значительно по величине и положительно по знаку в соответствии с тем, что в основную цепь полимерных молекул включены сильно анизотропные фенильные циклы. Значения M и $[\eta]$, приведенные в табл. 1, коррелируют с данными для ПФХ, опубликованными ранее [7–9].

Оптическая анизотропия и равновесная жесткость цепи. В области больших ММ для фракций полимеров II и III величина $[n]/[\eta]$ практически не зависит от молекулярной массы, следовательно, динамооптические свойства полимерных молекул в этой области ММ соответствуют свойствам гауссовых клубков, а величина $[n]/[\eta]$ определяется формулой Куна.

$$[n]/[\eta] = B\beta A, \quad (1)$$

где A — длина сегмента Куна, β — оптическая анизотропия единицы длины полностью вытянутой (без деформации валентных углов и связей) молекулярной цепи; $B=(4\pi/45kTn)(n^2+2)^2$ — множитель, зависящий от показателя преломления n и температуры T разбавленного раствора.

Для цепных молекул с большой кинетической и равновесной жесткостью величина $[n]/[\eta]$ убывает с уменьшением молекулярной массы, стремясь к пределу ($[n]/[\eta] \rightarrow 0$) при $M \rightarrow 0$. Для таких молекул по начальному наклону (при $M \rightarrow 0$) кривой зависимости $[n]/[\eta]=f(M)$, а также по всей форме этой кривой может быть определена величина β [14]. Для фракций полимера II (табл. 1) уменьшение отношения $[n]/[\eta]$ с убыванием ММ проявляется вполне отчетливо, однако этих данных недостаточно для определения начального наклона кривой $[n]/[\eta]=f(M)$ и соответственно вычисления β . Поэтому для оценки величины β мы воспользуемся сравнением динамооптических свойств ПФХ с оптическими свойствами хорошо изученных ароматических полиамидов [15–17].

Оптическая анизотропия таких молекул, как ПФХ, в основном состоя-

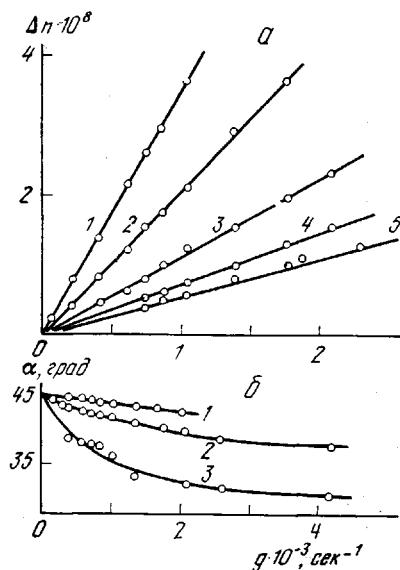


Рис. 1. Зависимость величины Δn (а) и угла ориентации α (б) от градиента скорости потока g для образца III в тетрахлорэтане:

а: концентрация растворов фракции 5: $c \cdot 10^2, \text{ г/см}^3$: 1 — 0,82; 2 — 0,60; 3 — 0,33, 4 — 0,25; 5 — 0,16; б: 1 — $M=6,5 \cdot 10^4$ (фракция 4); 2 — $M=11,0 \cdot 10^4$ (нефракционированный образец); 3 — $M=13,0 \cdot 10^4$ (фракция 1)

щих из ароматических циклов, расположенных в линейной (цепной) последовательности, практически полностью определяется анизотропией этих циклов. То же самое можно сказать и об ароматических полиамидах. Оптическая анизотропия фенильного цикла относительно центральной оси, лежащей в его плоскости, равна $30 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [15]. Анизотропия нафталинового цикла вдвое больше [18] и практически равна анизотропии азотсодержащего хиноксалинового гетероцикла, входящего в состав цепи ПФХ; поэтому при вычислении анизотропии один хиноксалиновый цикл можно считать эквивалентным двум фенильным. Следует иметь в виду, что эффективная анизотропия Δa фенильного цикла в среде растворителя может отличаться от $30 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ за счет эффекта микроформы

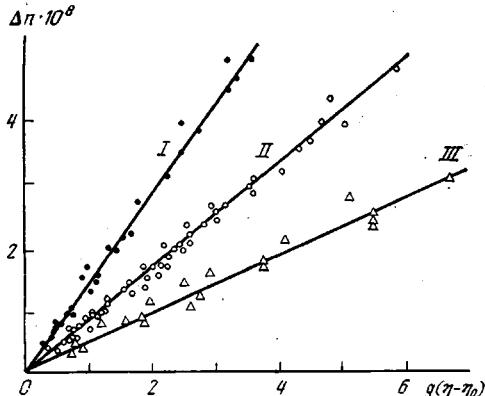


Рис. 2

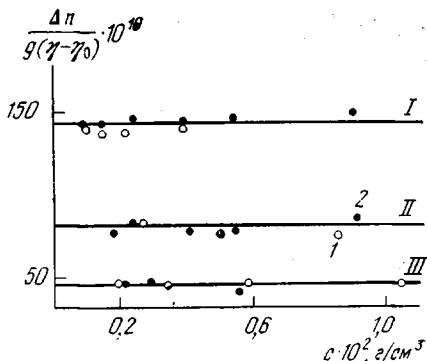


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для растворов фракций полифенилхиноксалинов в тетрахлорметане и в хлороформе. Здесь и на рис. 3 обозначения прямых соответствуют обозначениям исследованных полимеров

Рис. 3. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ от концентрации раствора для образцов полифенилхиноксалинов в двух растворителях: I – тетрахлорэтан, II – хлороформ

[19], пропорционального квадрату инкремента показателя преломления dn/dc в системе полимер – растворитель. Однако для растворов ароматического полиамида в серной кислоте [15–17] и ПФХ в хлороформе как величины dn/dc , так и показатели преломления n практически совпадают. Это значит, что для двух сравниваемых систем полимер – растворитель величины оптического множителя B , входящего в уравнение (1), равны, а значения β пропорциональны числу фенильных циклов на единицу длины в направлении вытянутой цепи. Поэтому, если сравнивать значение $[n]/[\eta]$, полученное для ПФХ, со значением $([n]/[\eta])_{\text{TFA}}$, полученным ранее, для поли- n -фенилентерефталамида (ПФТА) [17], то для гауссовой области можно написать

$$([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_{\text{TFA}} = (\beta A)/(\beta_{\text{TFA}} A_{\text{TFA}}), \quad (2)$$

где $\beta = p\Delta a/\lambda$ и $\beta_{\text{TFA}} = p_{\text{TFA}}\Delta a/\lambda_{\text{TFA}}$.

Здесь λ – длина повторяющегося звена цепи ПФХ, p – число фенильных циклов в повторяющемся звене ПФХ, λ_{TFA} и p_{TFA} – те же величины для ПФТА, A и A_{TFA} – длины сегментов Куна для цепи ПФХ и ПФТА соответственно.

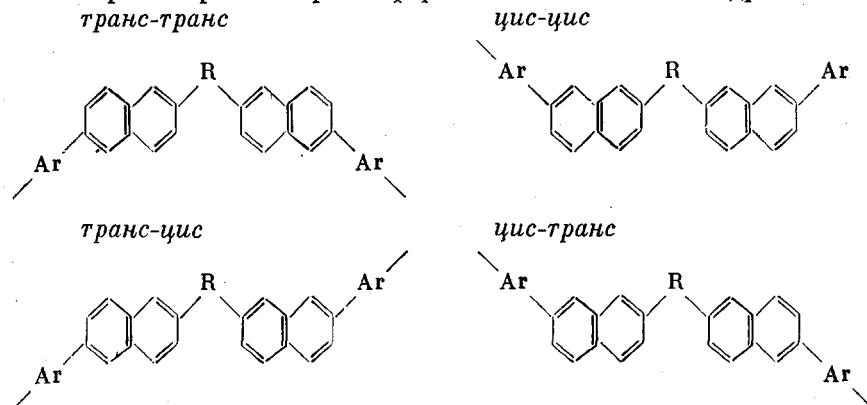
Учитывая, что $A/\lambda = s$ и $A_{\text{TFA}}/\lambda_{\text{TFA}} = s_{\text{TFA}}$, где s и s_{TFA} – число мономерных звеньев (повторяющихся звеньев цепи) в сегменте Куна для ПФХ и ПФТА соответственно, из уравнения (2) получим

$$s = \frac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_{\text{TFA}}} \frac{p_{\text{TFA}} s_{\text{TFA}}}{p} \quad (3)$$

Для ПФТА [17] значения $r_{\text{ПФА}}=1$, $([n]/[\eta])_{\text{ПФА}}=400 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{сек}^2/\text{г}$, $\sigma_{\text{ПФА}}=190$. Из структурной формулы известны величины r для трех исследованных образцов ПФХ (табл. 2), средние экспериментальные значения $[n]/[\eta]$ для них также приведены в табл. 2. Используя эти данные, по уравнению (3) получаем значения s , приведенные в табл. 2. Они характеризуют равновесную жесткость молекулярных цепей исследованных образцов ПФХ, так же как и величины r_s , равные числу фенильных циклов в сегменте Куна. Для определения более привычной (и наглядной) характеристики длины сегмента Куна A следует вычислить длину повторяющегося звена цепи λ , которая в принципе может зависеть от стереохимической конфигурации хиноксалинового ядра цепи.

Эта конфигурация определяется характером присоединения к хиноксалиновому циклу соседних с ним связей основной цепи в процессе поликонденсации, протекающей с образованием циклических структур.

В принципе можно различать присоединения четырех типов, приводящие к четырем стереоизомерным формам хиноксалинового ядра



Две последние структуры различаются лишь в тех случаях, когда группа $-Ar$ — несимметрична (как у II и III образцов) и не различимы, когда группа $-Ar$ — симметрична (как у образца I).

Вытянутые конформации молекул исследованных образцов ПФХ, соответствующие указанным типам присоединения, представлены на рис. 4. При построении все валентные связи в цепи приняты равными $l=1,4 \text{ \AA}$, а углы 120° . Длина повторяющегося звена λ для каждой структуры указана на рисунке. Численные значения λ/l для полимеров I, II и III, соответствующие различным структурам хиноксалинового ядра цепи, приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что только для полимера I заметно небольшое превышение величины λ/l ($\approx 10\%$), соответствующее *транс-транс*-структуре, над значениями λ/l для двух других типов присоединения. За исключением указанного случая, для всех трех полимеров длина повторяющегося звена (или λ/l) практически не зависит от стереоизомерии хиноксалинового ядра. Это значит, что по экспериментальным значениям s (табл. 2) из соотношения $A=\lambda s$ с полной достоверностью могут быть вычислены длины сегментов Куна A , приведенные в последней графе табл. 2. Различия в значениях A для одного и того же полимера, связанные с различием в принятых значениях λ/l , значительно ниже погрешностей в экспериментальных данных, используемых для определения A . Учитывая это, в соответствии с табл. 2 следует принять $A=150$ (для образца I), 104 (для образца II) и 65 \AA (для образца III).

Для полимера I величина A на порядок превосходит значения, характерные для типичных гибкоцепных полимеров [19], что позволяет отнести полимер I к жесткоцепным [11]. Равновесная жесткость полимеров II и III несколько меньше в соответствии с большим содержанием в их цепях связей, вокруг которых возможно вращение. Однако и для этих по-

лимеров A в 4—7 раз больше, чем для гибкоцепных. Если принять гидродинамический диаметр d молекул исследованных ПФХ равным 5—6 Å, то параметр внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия d/A для них окажется в пределах 0,04—0,1, что в несколько раз меньше величины, характерной для гибкоцепных полимеров, даже если они не имеют массивных боковых групп. Это значит, что для обсуждения гидродинамических свойств молекул ПФХ в растворах непортекаемый гауссов клубок не может служить адекватной моделью. Качественным подтверждением этого являются малые величины коэффициентов седиментации $[S]$ изучаемых полимеров (табл. 1), указывающие на отсутствие сильного внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия (т. е. на значительный эффект «протекания») в полимерных цепях.

Таблица 2

Экспериментальные значения характеристического двойного лучепреломления в потоке и параметров равновесной жесткости молекул ПФХ

Поли- мер	$[\eta] \cdot 10^{10}$, $\text{с}^{-1}\text{см} \cdot \text{сек}^2$	p	s	ps	λ/l			$A, \text{Å}$		
					транс- транс	цис- цис	транс-цис, цис-транс	транс- транс	цис- цис	транс-цис, цис-транс
I	140	7	9,5	66,5	12,12	11,36	11,29	161	151	150
II	85	8	5,0	40,0	15,39	14,80	14,72	109	105	104
III	50	8	3,0	24,0	15,59	15,59	15,87	65	65	66

Для решения вопроса о том, вызвана ли значительная равновесная жесткость молекул ПФХ сильной заторможенностью вращения в их цепях, или она является следствием геометрических особенностей их структуры, необходимо несколько подробнее остановиться на конформационном анализе изучаемых молекул.

Конформации и заторможенность вращения в молекулах ПФХ. Конформационные свойства молекул образца I ПФХ в значительной степени зависят от того, в какой из указанных выше изомерных форм находится хиноксалиновое ядро цепи. Если это *транс-транс*-форма, то, как непосредственно видно из рис. 4, при любой конформации цепи все ее валентные связи, вокруг которых может осуществляться вращение, оказываются взаимно параллельными. Это значит, что молекулярная цепь находится в конформации «коленчатый вал» [20], для которой характерна весьма высокая степень внутримолекулярного ориентационного порядка и весьма большая равновесная жесткость. При подобной конформации молекул ПФХ в их растворах должно было бы наблюдаться двойное лучепреломление в потоке, не меньшее, чем в растворах *n*-арomaticеских полiamидов [17], и соответственно значение A не меньше, чем на порядок превосходило бы величину, найденную экспериментально (табл. 2). Однако результаты опыта резко противоречат этому, показывая, что если *транс-транс*-форма хиноксалинового ядра и осуществляется в молекулах ПФХ, она не является единственной. Этот результат представляется вполне естественным, поскольку поликонденсационный процесс образования ПФХ не является «стереоспецифическим».

Если предположить, что при образовании молекулярной цепи ПФХ все хиноксалиновые ядра принимают *цис-цис*-структурную, то, согласно рис. 4, молекула образца I может быть моделирована эквивалентной цепью линейных отрезков (виртуальных связей), сочененных под углом $\alpha=60^\circ$ (валентный угол 120°) и имеющих длину $\Delta_1=5l$ и $\Delta_2=8l$ в каждом мономерном звене. В случае такой цепи при полной свободе вращения отрезков $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_v$ (с сохранением угла α), используя методы статистической

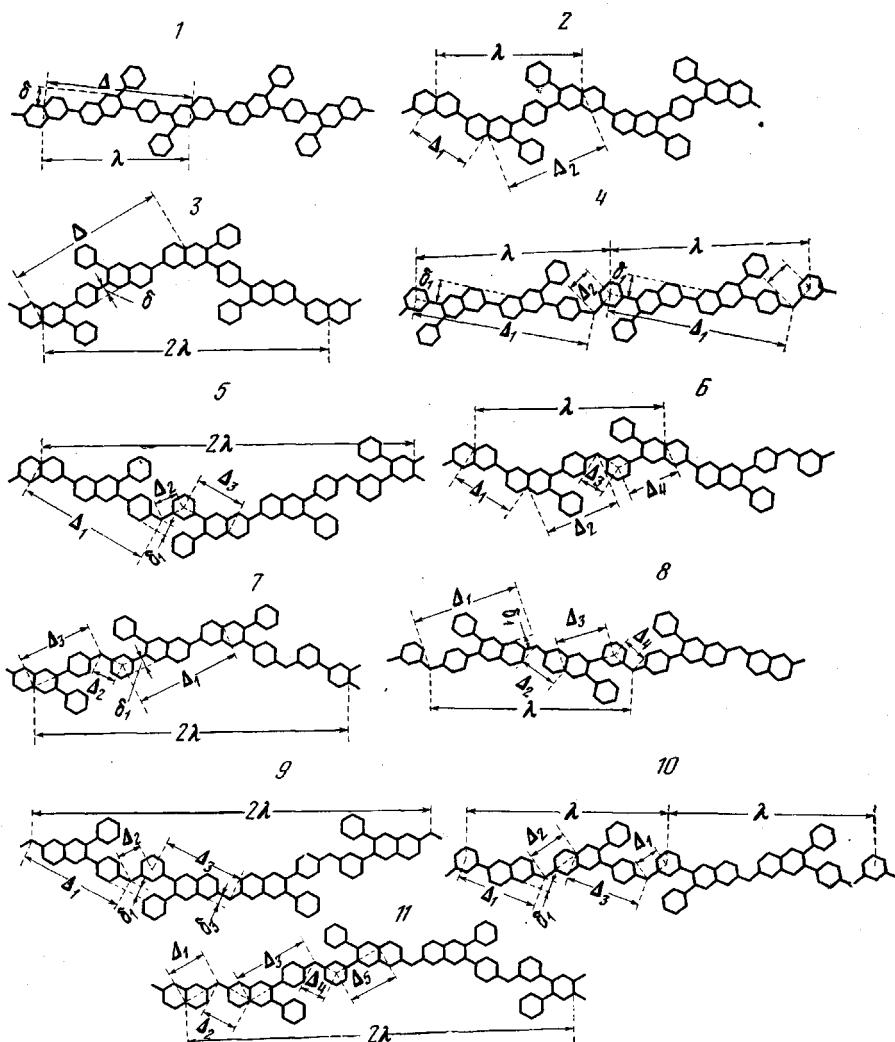


Рис. 4. Вытянутые конформации молекул полифенилхиноксалина I (1–3), II (4–7), III (8–11), соответствующие различным изомерным формам хиноксалиновой группы цепи:

1, 4, 9 — транс-транс; 2, 6, 11 — цис-цис; 3, 5, 8 — цис-транс; 7, 10 — транс-цис

механики [21–23], для длины сегмента Куна A_f , можно получить выражение

$$\lambda \cdot A_f = \frac{1 + \cos^v \alpha}{1 - \cos^v \alpha} \sum_{i=1}^v \Delta_i^2 + \frac{2}{1 - \cos^v \alpha} \sum_{i=1}^{v-1} \sum_{k>i}^v \Delta_i \Delta_k (\cos^{k-i} \alpha + \cos^{v-(k-i)} \alpha), \quad (4)$$

где v — число виртуальных связей Δ_i в отрезке эквивалентной цепи, соответствующем повторяющемуся звену молекулярной цепи полимера.

Для образца I ПФХ с хиноксалиновым ядром в цис-цис-конфигурации $v=2$ и уравнение (4) сводится к форме

$$A_f = \frac{(\Delta_1^2 + \Delta_2^2)(1 + \cos^2 \alpha) + 4\Delta_1 \Delta_2 \cos \alpha}{\lambda (1 - \cos^2 \alpha)} = 255l^2/\lambda,$$

откуда, используя значение λ/l по табл. 2 и $l=1,4 \text{ \AA}$, получим $A_f=31,4 \text{ \AA}$. Сравнивая эту величину с экспериментальным значением A в табл. 2, находим для степени заторможенности вращения в цепи полимера I $\sigma^2=$

$=A/A_f=4,8$. Эта величина разумна, поскольку она соответствует степени заторможенности вращения в молекулах типичных гибкоцепных полимеров [19].

Однако, поскольку, как мы видели выше, *транс-транс*-форма не может быть единственной конфигурацией хиноксалиновых групп в цепи ПФХ, нет оснований считать, что и *цис-цис*-форма будет для них единственной возможной. Более вероятным должно быть наличие статистического набора всех четырех изомерных форм, рассмотренных выше, а для наиболее адекватного описания соответствующей этому конформации цепи можно принять *транс-цис-* (или *цис-транс-*) конфигурацию хиноксалинового ядра. В этих условиях молекула образца I ПФХ может быть моделирована эквивалентной цепью (рис. 4), в которой каждое мономерное звено заменено двумя параллельными виртуальными связями длиной $\Delta/2$ каждая, вокруг которых осуществляется вращение, и одной связью длиной δ , нормальной к первым двум, вокруг которой вращения нет; угол α между прямыми Δ двух соседних звеньев, по-прежнему 60° . Для такой цепи [16, 24]

$$\lambda \cdot A_f = \delta^2 + \Delta^2 (1 + \cos \alpha) / (1 - \cos \alpha) \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (5) значения $\Delta=12,5l$, $\delta=l\sqrt{3}/2$ (табл. 3), $\lambda=11,26l$ (табл. 2) и $l=1,4 \text{ \AA}$, получаем $A_f=58,4 \text{ \AA}$. Сравнивая эту величину с экспериментальным значением $A=150 \text{ \AA}$ для степени заторможенности вращения, находим $\sigma^2=2,6$. Эта величина очень хорошо согласуется со значением $\sigma^2=2,5$, полученным для ароматических полиамидов [16, 20].

Аналогичный конформационный анализ может быть проведен и для образцов II и III ПФХ с учетом различных возможных стереоизомерных структур хиноксалиновой группы. Соответствующие этим структурам конформации молекул и эквивалентных цепей с виртуальными связями показаны на рис. 4. Для вычисления A_f использовали формулу (4), поскольку во всех случаях углы между связями равны $\alpha=60^\circ$. В тех условиях (при *транс-транс-* и *транс-цис-*-структуре), когда в эквивалентной цепи появляются параллельные виртуальные связи Δ , отстоящие одна от другой на расстоянии δ , без существенной ошибки можно заменить их одной связью соответствующей длины, полагая $\delta=0$, поскольку во всех случаях $\delta^2 \ll \Delta^2$ [см. формулу (5)]. Параметры, используемые при вычислениях A_f , и полученные результаты приведены в табл. 3.

Для каждого из трех рассмотренных полимеров равновесная жесткость при свободном вращении вокруг валентных связей уменьшается при переходе от *транс-транс*- к *цис-цис*-форме хиноксалиновой группы, имея промежуточное значение при смешанной структуре (*цис-транс*), в соответствии с увеличением числа непараллельных связей вращения в цепи при таком переходе. Однако если для полимера I соответствующее уменьшение A_f «катастрофически» изменяет конформацию цепи от коленчатого вала ($A_f=\infty$) до конформации полимера с несколько повышенной жесткостью ($A_f=31,4 \text{ \AA}$), то для двух других образцов (II и III) максимальные изменения составляют всего 30 %. Наблюдаемые различия иллюстрируют большую чувствительность конформационных свойств жесткоцепного полимера к введению в его цепь даже небольшого числа гибких фрагментов подобно тому, как это было показано для *n*-ароматических полиамидов [20, 25].

Сравнивая величины A_f (табл. 3) с экспериментальными значениями A (табл. 2), можно определить степень заторможенности вращений в цепях ПФХ $\sigma^2=A/A_f$, соответствующую различным гипотетическим стереорегулярным формам хиноксалиновой группы. Величины σ^2 приведены в табл. 3. Все они лежат в пределах значений, характерных для типичных гибкоцепных полимеров [19]. Это значит, что физической причиной повышенной равновесной жесткости молекулярных цепей ПФХ является не заторможенность внутримолекулярных вращений, а специфика геометрического строения этих молекул.

Таблица 3

Виртуальные связи $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_v$ и их число v в повторяющемся звене эквивалентной цепи, длина сегмента Куна A_f при свободном вращении и параметр заторможенности вращения σ^2 в молекулах ПФХ при различных стереоизомерных формах хиноксалиновой группы цепи

Полимер	Стереоизомерная форма хиноксалиновой группы	v	Виртуальные связи	$A_f, \text{ \AA}$	σ^2
I	<i>транс-транс</i>	1	$\Delta = 12l; \delta = l\sqrt{3}$	∞	-
	<i>цис-цис</i>	2	$\Delta_1 = 5l; \Delta_2 = 8l$	31,4	4,8
	<i>цис-транс</i> <i>транс-цис</i>	1	$\Delta = 12,5l; \delta = l\sqrt{3}/2$	58,4	2,6
II	<i>транс-транс</i>	2	$\Delta_1 = 14l; \Delta_2 = 2l; \delta_1 = l\sqrt{3}$	31,7	2,9
	<i>цис-цис</i>	4	$\Delta_1 = 5l; \Delta_2 = 6l; \Delta_3 = 2l; \Delta_4 = 4l$	20,9	5,2
	<i>цис-транс</i>	3	$\Delta_1 = 10,5l; \Delta_2 = 2l; \Delta_3 = 4l;$ $\delta_1 = l\sqrt{3}/2$	27,5	3,8
	<i>транс-цис</i>	3	$\Delta_1 = 8,5l; \Delta_2 = 2l; \Delta_3 = 6l;$ $\delta_1 = l\sqrt{3}/2$	26,8	3,9
III	<i>транс-транс</i>	3	$\Delta_1 = 8,5l; \Delta_2 = 2l; \Delta_3 = 6,5l$ $\delta_1 = l\sqrt{3}/2; \delta_3 = l\sqrt{3}/2$	27,0	2,4
	<i>цис-цис</i>	5	$\Delta_1 = 3l; \Delta_2 = 3l; \Delta_3 = 6l; \Delta_4 = 2l$ $\Delta_5 = 4l$	18,2	3,5
	<i>цис-транс</i>	4	$\Delta_1 = 8,5l; \Delta_2 = 3l; \Delta_3 = 4l;$ $\Delta_4 = 2l$	21,2	3,1
	<i>транс-цис</i>	4	$\Delta_1 = 6,5l; \Delta_2 = 3l; \Delta_3 = 6l;$ $\Delta_4 = 2l$ $\delta_1 = l\sqrt{3}/2$	20,7	3,2

Однако, как было показано выше, экспериментальные данные по двойному лучепреломлению в потоке в растворах образца I ПФХ однозначно указывают на отсутствие стереорегулярности в молекулярной структуре исследованных полимеров, а потому для адекватного описания конформационных свойств этих молекул следует принять статистическое чередование в цепи *цис-транс-* и *транс-цис-*структуры хиноксалиновой группы. Соответствующие этому значения A_f и σ^2 очерчены рамкой в табл. 3. Мы видим, что величины A_f , отвечающие *цис-транс-* и *транс-цис-*структуре, для одного и того же полимера практически совпадают, а значения степени заторможенности удовлетворительно согласуются с величинами σ^2 для ароматических полиамидов [16, 20].

Доказательство нерегулярной структуры ПФХ на молекулярном уровне представляется существенным также и потому, что оно объясняет факт плохой кристаллизации этих полимеров [8], несмотря на значительную жесткость молекулярных цепей.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР
Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1453, 1967.
2. W. Wrasielio, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
3. W. Wrasielio, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1107, 1970; 9, A-2, 1603, 1971.

4. А. М. Берлин, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Л. Никитина, Н. М. Кофман, Докл. АН СССР, 209, 1333, 1973.
 5. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомолек. соед., А16, 1770, 1974.
 6. В. В. Коршак, Х. Раубах, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, А. Ф. Травников, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 560, 1975.
 7. G. L. Hagnauer, G. D. Mulligan, Macromolecules, 6, 477, 1973.
 8. S. O. Norris, J. K. Still, Macromolecules, 9, 496, 1976.
 9. Г. И. Тимофеева, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., А18, 863, 1976.
 10. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
 11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.
 12. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
 13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А9, 1249, 1967.
 14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А20, 2066, 1978.
 15. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмцев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 398, 1975.
 16. В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Н. А. Михайлова, Докл. АН СССР, 224, 1365, 1975.
 17. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
 18. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, b, I, Berlin, 1952.
 19. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
 20. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А18, 1621, 1976.
 21. H. Eyring, Phys. Rev., 39, 746, 1932.
 22. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
 23. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., А19, 54, 1977.
 24. H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 376, 1948.
 25. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Н. А. Михайлова, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., А20, 191, 1978.
-

CONFORMATIONAL AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF POLYPHENYLQUINOXALINE MACROMOLECULES

*Tsvetkov V. N., Korshak V. V., Shtennikova I. N., Raubakh Kh.,
Krongaуз E. S., Pavlov G. M., Kolbina G. F., Tsepelevich S. O.*

Summary

The hydrodynamic properties (sedimentation, diffusion, viscosity) and flow birefringency in solutions have been studied of three samples of polyphenylquinoxalines differing in a number of rotation bonds in the repeated chain unit. The parameters of equilibrium rigidity (the Khun segment length) of the molecules of polymers investigated have been determined. The conformational analysis of the polymeric chains of polyphenylquinoxalines has been carried out with allowance for possible stereoisomeric forms of quinoxaline groups of molecules. The inhibition degrees σ^2 of intramolecular rotations in polyphenylquinoxaline molecules have been determined which turn out to be close to the values of σ^2 for aromatic polyamides. On the basis of the experimental data on flow birefringency it is shown that the molecules of the polymers investigated are not stereoregular. It explains the difficulty to crystallize polyphenylquinoxalines, in spite of considerable equilibrium rigidity of their molecular chains.
