

УДК 541.64:539.199

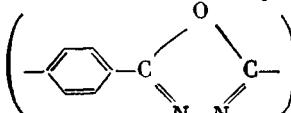
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
МОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНОКСАДИАЗОЛА В РАСТВОРАХ*Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Михайлова Н. А.,
Волохина А. В., Раскина А. Б.*

Измерены коэффициенты диффузии D и характеристические вязкости $[\eta]$ 23 образцов поли-*n*-фениленоксадиазола в серной кислоте. По экспериментальным значениям D и $[\eta]$ вычислены молекулярные массы образцов при различных теоретически возможных значениях гидродинамического параметра A_0 . Показано, что экспериментальные данные хорошо согласуются с теориями поступательного трения и характеристической вязкости червеобразных цепей при следующих значениях молекулярных параметров: $A_0=3,6 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, длина мономерного звена цепи $\lambda=7,2$ Å, длина сегмента Куна $A \approx 100$ Å, гидродинамический диаметр молекулярной цепи $d \approx 6$ Å. Приводятся соотношения, определяющие зависимости D от $M_{D\eta}$ и $[\eta]$ от $M_{D\eta}$ для исследованного гомологического ряда поли-*n*-фениленоксадиазолов.

Полифениленоксадиазолы [1–3] известны как полимеры с хорошими термомеханическими свойствами, что способствует их широкому применению для получения термостойких синтетических волокон.

Вместе с тем молекулярно-массовые и молекулярно-конформационные характеристики этих важных для техники полимеров исследованы явно недостаточно [4]. Последнее объясняется тем, что, как и многие другие ароматические полимеры, они растворимы лишь в весьма агрессивных растворителях таких, как концентрированная серная кислота, что практически делает невозможным применение стандартных методов (седиментация, хроматография, осмометрия и др.) для получения молекулярных характеристик полифениленоксадиазолов в разбавленных растворах.

В данной работе изучаются гидродинамические свойства молекул ряда

образцов поли-*n*-фениленоксадиазола (ПФОД)  м-

етодами поступательной диффузии и вискозиметрии.

Были исследованы двадцать три образца ПФОД, различающиеся молекулярными массами. Полимеры получали методом поликонденсации, описанным в работе [3]. В гидродинамических исследованиях в качестве растворителя использовали концентрированную серную кислоту (96%) с плотностью $\rho=1,835$ г/см³ и вязкостью $\eta_0=21,4 \cdot 10^{-2}$ пасл при температуре 21°. Измерения вязкости растворов проводили в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя 102,6 сек. при 21°. При этих условиях какой-либо зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от скорости сдвига обнаружено не было. Изучение температурной зависимости вязкости растворов показало, что в интервале изменения температуры ±5° $[\eta]$ раствора практически может быть принята постоянной.

Измерения коэффициентов диффузии D проводили на поляризационном диффузометре [5, 6] при температуре 26° (вязкость растворителя $\eta_0=18,2 \cdot 10^{-2}$ пасл, плотность $\rho=1,830$ г/см³). Использовали специальную диффузционную кювету из тefлона, стойкую к серной кислоте, разработанную и описанную в работах [7, 8]. Подсливание раствора проводили с помощью сжатого воздуха под давлением 0,2–0,6 атм в теч-

чение 2–4 час., что обеспечивало хорошее качество границы раствор – растворитель. Толщина тefлонового вкладыша по ходу луча составляла 1,5 см. Измерения проводили в области концентраций 0,04–0,07 г/дл, в которой концентрационная зависимость скорости диффузии не обнаружена. Продолжительность диффузионных опытов составляла 25–220 час., колебания температуры не превышали 0,01°. Отсчет диффузионных кривых проводили методом максимальных ординат и площадей, для определения которых использовали двухходовой измерительный микроскоп. Погрешность в определении площади, ограниченной диффузионной кривой, не превышала 10%, и дисперсию \bar{D}^2 рассчитывали по средней площади. Инкремент показателя преломления, определенный по этой площади, $dn/dc = 0,31 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$.

На рис. 1 представлены графики зависимости приведенной вязкости растворов η_{sp}/c от концентрации c . Наклоны прямых для всех образцов соответствуют значениям констант Хаггинса, близким к 0,4. Характеристические вязкости, полученные экстраполяцией графиков рис. 1 к $c \rightarrow 0$, приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные диффузионных исследований представлены на рис. 2 в виде зависимости дисперсии \bar{D}^2 диффузионных кривых от времени для растворов всех исследованных образцов. Прямолинейный характер зависимостей и небольшой разброс экспериментальных точек позволяют надежно определить коэффициент диффузии D по наклону прямых $\bar{D}^2 = \bar{D}_0^2 + 2Dt$ (где \bar{D}_0^2 характеризует начальную ширину границы, связанную с качеством подсливания и наличием низкомолекулярных примесей). Прямолинейная зависимость $\bar{D}^2(t)$ означает также, что полидисперсность изучаемых образцов незначительна. Погрешность определения D для различных образцов лежит в пределах 5–10%. Полученные значения D приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, исследуемые образцы ПФОД заполняют более чем десятикратный интервал по значениям D и сорокакратный интервал по значениям $[\eta]$. Это свидетельствует о достаточно широком наборе в их молекулярных массах и позволяет провести анализ конформационных характеристик молекул полимера по полученным гидродинамическим свойствам.

Непосредственное сопоставление величин D и $[\eta]$ для исследуемого полимерного ряда позволяет сделать качественный вывод о конформации и жесткости его молекул. На рис. 3 представлена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg D$ по данным табл. 1. Точки группируются около слабо изогнутой кривой, которая может быть описана уравнением типа Марка – Куна

$$[\eta] = K \cdot D^{-b} \quad (1)$$

с переменным значением показателя b : в области изменения D от $0,1 \cdot 10^{-7}$ до $0,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ $b = 1,35$, в области $(0,4-1,3) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ $b = 1,65$. Такой характер зависимости $[\eta]$ от D означает, что молекулы исследованных ПФОД имеют конформацию, промежуточную между прямолинейным тон-

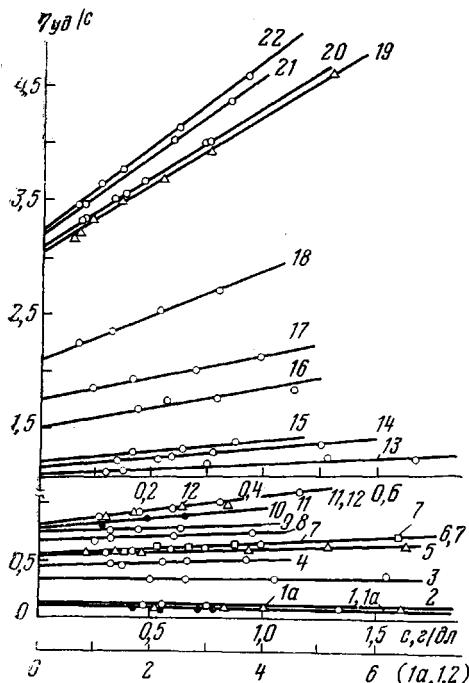


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации для образцов ПФОД в серной кислоте. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

ние величин D и $[\eta]$ для исследуемого полимерного ряда позволяет сделать качественный вывод о конформации и жесткости его молекул. На рис. 3 представлена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg D$ по данным табл. 1. Точки группируются около слабо изогнутой кривой, которая может быть описана уравнением типа Марка – Куна

$$[\eta] = K \cdot D^{-b} \quad (1)$$

с переменным значением показателя b : в области изменения D от $0,1 \cdot 10^{-7}$ до $0,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ $b = 1,35$, в области $(0,4-1,3) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ $b = 1,65$. Такой характер зависимости $[\eta]$ от D означает, что молекулы исследованных ПФОД имеют конформацию, промежуточную между прямолинейным тон-

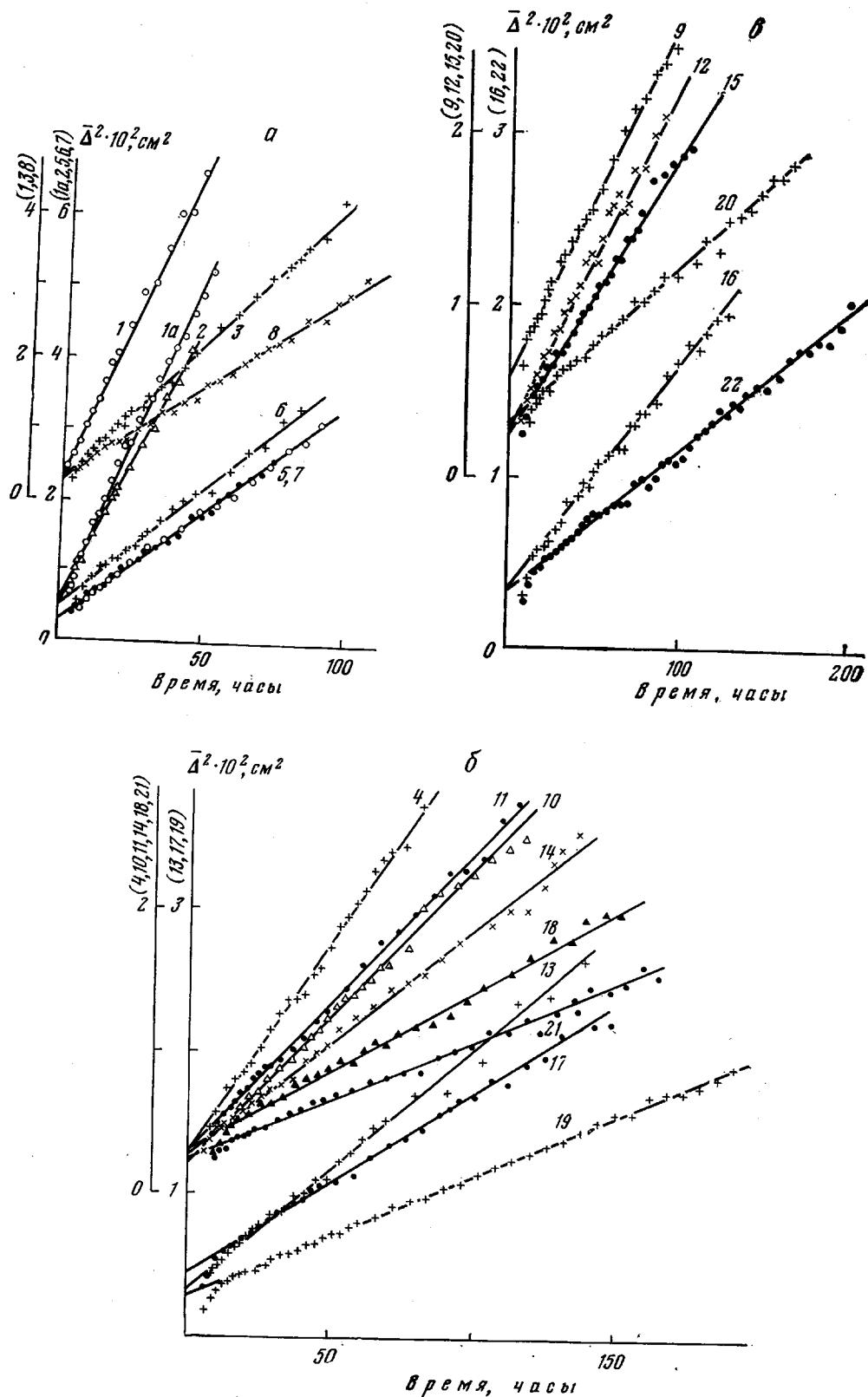


Рис. 2. Экспериментальные зависимости дисперсии $\bar{\Delta}^2$ диффузионных кривых от времени для образцов 1, 1^a, 2, 3, 5-8 (α), 4, 10, 11, 13, 14, 17-19, 21 (β) и 9, 12, 15, 16, 20, 22 (γ) ПФОД в серной кислоте

ким стержнем (для которого $b \approx 2$) и гауссовым клубком ($b \approx 1$), и что с увеличением молекулярной массы их конформация приближается к клубкообразной. Вместе с тем величина b для ПФОД меньше значений $b \approx 1,9$, полученных ранее для поли-*n*-бензамида [9] и полiamидгидразида [10] — полимеров с высокой равновесной жесткостью молекулярных цепей [11, 12]. Из сказанного следует, что ПФОД, хотя и являются жесткоцепными полимерами, но равновесная жесткость их молекул заметно уступает жесткости молекул *para*-ароматических полiamидов [13].

Для количественной характеристики конформационных свойств полимерных молекул необходимо знать их молекулярные массы. Последние в принципе могут быть вычислены по экспериментальным значениям D и $[\eta]$ с использованием соотношения [14]

$$M_{D\eta} = A_0^3 \left(\frac{T}{\eta_0} \right)^3 \frac{1}{[D]^3}, \quad (2)$$

где T — абсолютная температура, а A_0 — параметр, зависящий от модельных (конформационных и гидродинамических) свойств изучаемых молекул.

Теоретически величина A_0 определяется соотношением [6]

$$A_0 = kP^{-1}\Phi^n, \quad (3)$$

где K — постоянная Больцмана, а коэффициенты P и Φ являются функциями параметра внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия d/A (4) (d — диаметр молекулярной цепи, A — длина сегмента Кунна) и относительной длины L/A (5) молекулы (L — полная контурная длина цепи).

Таблица 1

Характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты диффузии D и молекулярные массы $M_{D\eta}$ образцов ПФОД в серной кислоте

Образец, №	$[\eta], \text{дл/с}$	$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$ при $A_0 \cdot 10^{10}, \text{эрс/град}$			
			3,0	3,4	3,6	3,8
1a	0,08	1,30	0,7	1,0	1,2	1,4
1	0,09	1,25	0,7	1,0	1,3	1,5
2	0,12	1,10	0,8	1,4	1,5	1,6
3	0,33	0,55	2,3	3,3	3,9	4,5
4	0,45	0,45	3,1	4,5	5,4	6,2
5	0,545	0,42	3,1	4,6	5,6	6,3
6	0,55	0,43	2,9	4,3	5,0	5,8
7	0,55	0,42	3,1	4,6	5,6	6,3
8	0,67	0,37	3,8	5,5	6,5	7,5
9	0,77	0,30	6,1	8,9	10,5	12,2
10	0,79	0,29	6,6	9,6	11,4	13,2
11	0,80	0,29	6,6	9,6	11,3	13,1
12	0,84	0,30	5,6	8,2	9,7	11,2
13	1,10	0,23	9,5	13,8	16,4	19,0
14	1,17	0,23	9,0	13,0	15,5	17,9
15	1,22	0,23	8,6	12,5	14,8	17,2
16	1,50	0,20	10,6	15,4	18,3	21,2
17	1,78	0,175	13,4	19,4	23,0	26,7
18	2,10	0,150	18,0	26,2	31,1	36,0
19	3,05	0,115	27,2	39,6	47,0	54,5
20	3,10	0,120	23,8	34,6	41,0	47,6
21	3,20	0,115	26,2	38,1	45,3	52,4
22	3,30	0,110	29,1	42,2	50,3	58,2

Используя теорию [15], моделирующую цепную молекулу гауссовым ожерельем, можно показать [16], что для гауссовых цепей ($L/A \gg 1$) параметр A_0 практически остается постоянным и равным $\approx 4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град (при измерении $[\eta]$ в децилитрах на грамм) во всей возможной области изменения величин d/A и L/A для реальных молекул гибкоцепных полимеров. Экспериментальные данные [6] в основном согласуются с этим теоретическим выводом, показывая, что в гомологическом ряду фракций (или образцов) гибкоцепного полимера величина A_0 постоянна, хотя обычно и несколько меньше теоретической, которая имеет значение $A_0 = -4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Это дает основание использовать соотношение (2) для определения M гибкоцепного полимера по экспериментальным значениям $[\eta]$ и D .

Таблица 2

Значения параметра $(A_0/A_\infty)^3$ при различных значениях $x=L/A$ и $y=A/d$

x	Значение y						
	2000	1000	200	100	33	100/6	10
100	-	1,007409	0,949762	0,929413	0,903109	0,896081	0,896188
70	-	1,046838	0,969354	0,940787	0,902324	0,889015	0,885065
50	-	1,095246	0,9947795	0,956955	0,905084	0,885057	0,875482
20	-	1,2951415	1,103184	1,032589	0,927817	0,876827	0,871575
10	-	1,523222	1,225262	1,116009	0,951435	0,875552	0,822790
7	-	1,643579	1,3010855	1,163029	0,968783	0,861043	0,806773
5	-	1,838028	1,400137	1,247758	1,0053245	0,845373	0,803272
2,278	-	2,110319	1,505174	1,293147	0,976488	0,823127	0,733220
2	2,460253	2,144507	1,518992	1,291780	0,9662965	0,817959	0,732343
1,0	2,608933	2,250471	1,522801	1,263635	0,915439	0,734722	0,635465
0,6	2,586028	2,2004185	1,464677	1,1803515	0,843554	-	-
0,4	2,484801	2,093109	1,346379	1,097553	0,778547	-	-
0,2	2,220872	1,845800	1,151653	0,9208925	-	-	-
0,1	1,901395	1,559923	0,939414	-	-	-	-

В случае жесткоцепного полимера теоретическое значение A_0 также может быть определено по формуле (3), однако функции P и Φ при этом должны вычисляться с использованием теорий гидродинамических свойств негауссовых, червеобразных (персистентных [16]) цепей. К ним относится, в частности, теория Ямакава – Фуджи [17, 18], в которой молекула моделируется сплошным червеобразным цилиндром. Использование выражений (49) и (51) работы [17] для вычисления P и таблиц I и II работы [18], где представлены значения Φ , а также формулы (3) данной работы приводит к результатам, представленным в табл. 2. Здесь приведены величины $(A_0/A_\infty)^3$ как функция параметров $x=L/A$ и $y=A/d$ червеобразной цепи. Величина $A_\infty = 3,83 \cdot 10^{-10}$ эрг/град – теоретическое предельное значение A_0 для бесконечно длинных цепей ($x \rightarrow \infty$) при конечном A/d , что соответствует предельным значениям $P_\infty = 5,11$ и $\Phi_\infty = 2,862 \cdot 10^{21}$ (где $[\eta]$ выражена в децилитрах на грамм).

Из данных табл. 2 видно, что при неизменной длине червеобразной цепи (постоянное L/A) величина A_0/A_∞ тем больше, чем меньше d/A , т. е. A_0 возрастает с уменьшением гидродинамического взаимодействия в молекуле, что имеет место при переходе от гибкоцепного полимера к жесткоцепному.

Зависимость A_0 от длины цепи L/A при неизменном d/A оказывается более сложной.

При относительно больших d/A (что характерно для гибкоцепных полимеров) величина A_0 меньше A_∞ и с увеличением длины цепи возрастает, стремясь к предельному значению A_∞ .

Как уже указывалось, на основании экспериментальных данных для гибкоцепных полимеров [6] действительно получены значения A_0 , мень-

шие теоретического A_∞ , однако какой-либо однозначной зависимости A_0 в гомологическом ряду одного и того же полимера обнаружено не было. Впрочем, как видно из табл. 2, при $d/A > 0,1$ (гибкоцепной полимер) теоретически ожидаемые изменения A_0 в гомологическом ряду фактически лежат в пределах погрешности экспериментального определения A_0 .

При малых d/A (что характерно для жесткоцепных полимеров) параметр A_0 , согласно табл. 2, может быть как меньше, так и больше предельного значения A_∞ . При этом кривая зависимости A_0 от L/A может иметь немонотонный характер, проходя через максимумы и минимумы.

Для полимеров с умеренно большой жесткостью цепи (когда $0,1 \geq d/A \geq 0,03$) немонотонность зависимости A_0/A_∞ от L/A , согласно теории (табл. 2), выражена значительно слабее, а величина A_0 несколько меньше A_∞ . Этот вывод теории в общем соответствует имеющимся экспериментальным данным для лестничных полимеров [19–21] и эфиров целлюлозы [22, 23], у которых равновесная жесткость цепи находится в области $50 \text{ \AA} \leq A \leq 300 \text{ \AA}$, а экспериментальное значение параметра A_0 лежит в пределах между $(3\text{--}4) \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$. Но и для этих полимеров систематического изменения A_0 с длиной молекулярной цепи в эксперименте не обнаруживается [19–23].

Учитывая сказанное, для ПФОД, жесткость молекул которого согласно рис. 3 умеренно велика, параметр A_0 можно принять постоянным во всем интервале исследованных молекулярных масс, а величину его считать не выходящей за пределы от $3 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$ до A_∞ . В соответствии с этим в табл. 1 приведены величины молекулярных масс M_{Dn} ПФОД, вычисленные по экспериментальным значениям D и $[\eta]$ по формуле (2) при четырех различных значениях A_0 , указанных в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что исследованные образцы ПФОД заполняют широкий интервал молекулярных масс (значения ММ для первого и последнего образцов различаются в 40 раз).

Величина M_{Dn} , вычисленная по формуле (2) с использованием экстремально большого значения $A_0 = 3,80 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$, лишь вдвое превосходит величину M_{Dn} , полученную с экстремально малым значением $A_0 = -3,0 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$. Однако первое из этих двух значений A_0 для ПФОД явно завышено, тогда как второе – занижено, а потому некоторый произвол в выборе адекватного значения A_0 в формуле (2) может привести к ошибке в определении абсолютных значений M_{Dn} , которая значительно меньше 100 %.

Рассчитанные нами значения молекулярных масс M_{Dn} образцов ПФОД на порядок ниже величин M_∞ , определенных в работе [4] для образцов ПФОД при близких значениях $[\eta]$, полученных в работе [4] и в настоящей работе. Причиной завышенных значений M_∞ , вероятно, явилось наличие микрогелей в растворе (на что указывают и авторы работы [4]), а также весьма заниженная величина инкремента показателя преломления $dn/dc = 0,053 \text{ см}^3/\text{г}$, использованная в работе [4].

Для количественной оценки равновесной жесткости молекул ПФОД (т. е. длины сегмента Куна A) может быть использована зависимость D от M , рассматриваемая с позиций теории поступательного трения червебразных цепей [17, 24]. Согласно последней, при достаточно большой контурной длине цепи L , когда $L/A > 2,278$, выполняется соотношение

$$\frac{MD}{RT} = \frac{1}{3\pi\eta_0 N_A} \left\{ 1,843 \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{0.5} M^{0.5} + \left(\ln \frac{A}{d} - \gamma \right) \right\} \dots \quad (6)$$

Здесь M_0 – молекулярная масса мономерного звена цепи (для ПФОД $M_0 = 144$), λ – длина мономерного звена в направлении цепи, γ – численный коэффициент, равный 1,43 – в работе [24] и 1,056 – в работе [17], R и N_A – газовая постоянная и число Авогадро соответственно.

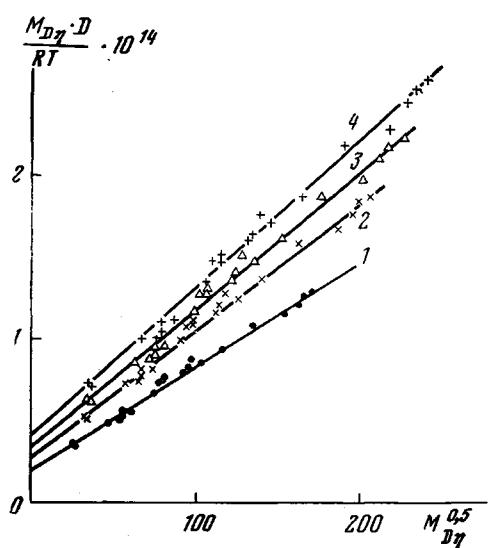


Рис. 4

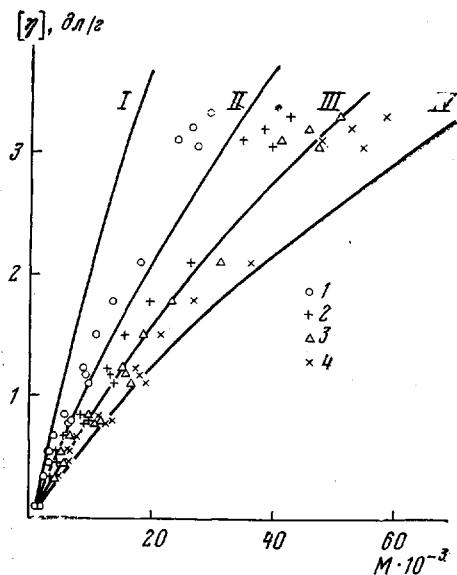


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость DM_{Dn}/RT от $M_{Dn}^{0.5}$ для образцов ПФОД в H_2SO_4 при $A_0 \cdot 10^{10} = 3,0$ (1); 3,4 (2); 3,6 (3) и 3,8 эрг/град (4)

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы для образцов ПФОД в H_2SO_4

Кривые — теоретические зависимости [18]: 1 — $A=155$ и $d=20$ Å; 2 — $A=107$ и $d=9,2$ Å; 3 — $A=90$ и $d=5,1$ Å; 4 — $A=80$ и $d=2,5$ Å. Точки — экспериментальные зависимости при $A_0 \cdot 10^{10} = 3,0$ (1); 3,4 (2); 3,6 (3) и 3,8 эрг/град (4)

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость MD/RT от $M^{0.5}$ по данным табл. 1. В согласии с уравнением (6) точки ложатся на прямые, соответствующие значениям параметра A_0 , равным $3,0 \cdot 10^{-10}$, $3,4 \cdot 10^{-10}$, $3,6 \cdot 10^{-10}$ и $3,8 \cdot 10^{-10}$ эрг/град (соответственно прямые 1—4). По наклонам этих прямых, согласно уравнению (6), могут быть вычислены произведения λA . Если в качестве вытянутой конформации молекулы ПФОД принять транс-цепь с углом между соседними мономерными звеньями 30° , то можно оценить величину $\lambda = 7,2$ Å. С использованием этой величины и наклонов прямых (рис. 5) вычислены значения A , представленные в табл. 3.

Отрезки, отсекаемые прямыми рис. 6 на оси ординат, согласно уравнению (6) позволяют вычислить A/d , однако это отношение зависит не только от выбранного A_0 , но также и от γ . В соответствии с этим в табл. 3 приведены величины гидродинамического диаметра цепи ПФОД при двух теоретически возможных значениях γ : 1,056 [17] и 1,43 [24].

Таблица 3

Длина сегмента Куна A и гидродинамический диаметр молекулярной цепи d ПФОД, вычисленные по экспериментальным значениям D и M_{Dn} при различных значениях параметра A_0

$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/град	A , Å	$d[17]$, Å	$d[24]$, Å	d/A [17]	d/A [24]
3,0	155	20	14	0,129	0,090
3,4	107	9,2	6,3	0,086	0,059
3,6	90	5,4	3,5	0,057	0,039
3,8	80	2,5	1,7	0,031	0,021

Из данных табл. 3 видно, что величины сегментов Куна A , полученные при двух экстремальных выбранных значениях параметра A_0 , могут различаться вдвое. Однако из этих же данных следует, что, независимо от использованного значения A_0 , молекулы ПФОД как по величине A , так и по значению d/A следует отнести к умеренно жесткоцепным полимерам со сравнительно слабым внутримолекулярным гидродинамическим взаимодействием ($d/A \leq 0,1$).

Более определенные заключения можно сделать, если учесть, что реальная величина гидродинамического поперечника *транс*-цепи ПФОД должна быть около $5-6 \text{ \AA}$, чему соответствует $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$ и $A = 107 \text{ \AA}$ по теории [24] и $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$ и $A = 90 \text{ \AA}$ по теории [17]. Указанные величины в табл. 3 выделены соответственно пунктирной и сплошной рамками.

Таким образом, обработка экспериментальных данных по диффузии растворов ПФОД с позиций теорий поступательного трения червеобразных цепей показывает, что поступательное трение молекул полимера соответствует гидродинамике червеобразной цепи с длиной сегмента Куна $A \approx 100 \text{ \AA}$ и параметром гидродинамического взаимодействия $d/A \approx 0,06$.

Аналогичным образом экспериментальные данные вискозиметрических измерений могут быть сопоставлены с теорией характеристической вязкости червеобразных цепей [18]. С этой целью теоретическое значение характеристической вязкости $[\eta]_t$ следует вычислять из соотношения

$$(\eta)_t = \Phi \frac{(LA)^{3/2}}{M}, \quad (7)$$

которое с учетом того, что $L = M\lambda/M_0$, эквивалентно выражению

$$[\eta]_t = \Phi (\lambda/M_0)^{1/2} A^{3/2} M^{1/2} \quad (8)$$

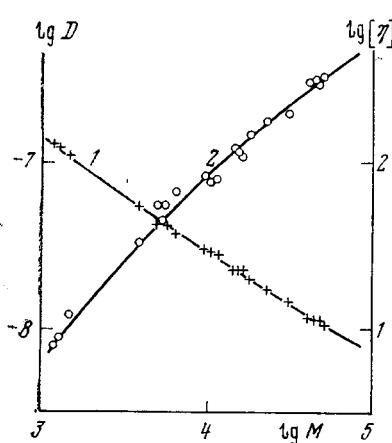
Коэффициент Φ — функция L/A и d/A — в этой формуле находится по табл. I и II работы [18].

Рис. 6. Зависимость (в логарифмическом масштабе) коэффициента диффузии D (1) и характеристической вязкости $[\eta]$ (2) от молекулярной массы для образцов ПФОД в H_2SO_4 . Кривые — теоретические, точки — экспериментальные данные

На рис. 5 сплошными кривыми представлены теоретические зависимости $[\eta]_t$ от M , вычисленные по соотношению (8) при заданных значениях $\lambda = 7,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $M_0 = 144$ и четырех различных значениях параметра A_0 и соответственно параметров A и d , согласно табл. 3; точки — экспериментальные значения $[\eta]$ в зависимости от $M_{D\eta}$, полученных по формуле (2) при четырех различных значениях параметра A_0 , согласно табл. 1. Из рис. 5 видно, что согласие между экспериментальными и теоретическими величинами имеет место лишь при использовании значений $A = 90 \text{ \AA}$, $d = 5,1 \text{ \AA}$ и соответственно параметра $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$, отмеченных сплошной рамкой в табл. 3.

Таким образом, как абсолютные значения D и $[\eta]$, так и зависимость их от молекулярной массы для молекул ПФОД в серной кислоте могут быть количественно согласованно описаны теорией гидродинамических свойств червеобразных цепей [17, 18], при отмеченных выше значениях параметров A_0 , A и d .

В логарифмическом масштабе эти зависимости приведены на рис. 6. Точки — экспериментальные значения D и $[\eta]$ в зависимости от $M_{D\eta}$ (при $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$). Кривые 1 и 2 — теоретические зависимости D и $[\eta]$ от M , согласно [17] и [18], при значениях параметров A и d , отме-



ченных сплошной рамкой в табл. 3. Для практического использования каждая из кривых может быть аппроксимирована двумя прямыми отрезками согласно уравнениям

$$D = K_D \cdot M^{-b}, \quad (9)$$

$$[\eta] = K_\eta M^a \quad (10)$$

В формуле (9) $K_D = 1,767 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{сек}$, $b = 0,698$ в области $M = (1-4) \cdot 10^3$ и $K_D = 1,033 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{сек}$, $b = 0,633$ в области $M = (4-50) \cdot 10^3$. В формуле (10) $K_\eta = 1,268 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, $a = 1,23$ в области $M = (1-5,5) \cdot 10^3$ и $K_\eta = 4,116 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, $a = 0,825$ в области $M = (5,5-50) \cdot 10^3$.

Как уже отмечалось, произведение λA — величина, вычисляемая на основании экспериментальных данных по диффузии и вязкости, а поэтому значения A и d , полученные выше, зависят от выбранной величины λ . Согласие диффузионных и вискозиметрических экспериментальных данных с обсуждавшимися теориями может рассматриваться как подтверждение того, что плоская транс-цепь разумно описывает вытянутую конформацию молекул ПФОД при изучении их гидродинамических свойств.

Авторы благодарят П. Н. Лавренко за помощь и консультацию по технике измерений диффузии в серной кислоте.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
9 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Abshirea, C. S. Marvel, Makromolek. Chem., 45–46, 388, 1961.
2. A. H. Frazez, W. Sweenya, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
3. Y. Iwakura, U. Keikichia, S. Hara, J. Polymer. Sci., A3, 45, 1965.
4. E. Leibnitz, E. Baum, G. Reinisch, S. V. Vinogradova, D. R. Tur, V. V. Korschak, Farbenforsch. und Textiltechn., 27, 507, 1976.
5. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, К. С. Хохлов, Приборы и техника эксперимента, 1977, № 5, 208.
8. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Высокомолек. соед., A19, 2640, 1977.
9. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 1966, 1977.
10. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. П. Астапенко, О. В. Окатова, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A20, 320, 1978.
11. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенникова, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
12. В. Н. Цветков, Н. А. Михайлова, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 235, 1114, 1977.
13. V. N. Tsvetkov. Европ. Polymer J., 12, 867, 1976.
14. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953; Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
15. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
16. G. Porod, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
17. H. Yamakava, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973.
18. H. Yamakava, M. Fujii. Macromolecules, 7, 128, 1974.
19. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Высокомолек. соед., A14, 369, 1972; A15, 872, 1973.
20. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 2549, 1973.
21. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, С. В. Бушин, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 17, 593, 1975.
22. С. А. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина, А. В. Троицкая, В. И. Курляндкина, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 691, 1973.
23. P. N. Lavrenko, E. I. Rjumtsev, I. N. Shtennikova, L. N. Andreeva, N. V. Pogodina, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, 44, 217.
24. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.

THE HYDRODYNAMIC AND CONFORMATIONAL PROPERTIES
OF THE POLY-*n*-PHENYLENEOXADIAZOLE MOLECULES
IN SOLUTIONS

Tsvetkov V. N., Novakovskii V. B., Mikhaylova N. A., Volokhina A. V.,
Raskina A. B.

Summary

The diffusion coefficient D and intrinsic viscosity $[\eta]$ of 23 poly-*n*-phenyleneoxadiazole patterns in sulfuric acid have been measured. From experimental values D and $[\eta]$ the molecular masses of the specimens are calculated under different theoretical possible values of the hydrodynamic parameter A . It was shown that the experimental data are in good agreement with the translation friction theories and with intrinsic viscosity ones for the worm-like chains under following molecular parameters values: $A_0=3.6 \cdot 10^{-10}$ erg/grad, the monomeric unit length $\lambda=7.2$ Å, the Kuhn's segment length $A=100$ Å, the hydrodynamic diameter $d \approx 6$ Å. For the homologous series of poly-*n*-phenyleneoxadiazoles under investigation the relationships are adduced determining the dependences D on $M_{D\eta}$ and $[\eta]$ on $M_{D\eta}$.