

УДК 541.64:539.2

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ*Степаньян А. Е., Халатур П. Г.*

Методами конформационной статистики исследована гибкость цепей линейных полигетероариленов – ряда ароматических полиамидов различного химического строения, полиамидгидразида, поли-(4,4'-дифениленфталид) пиромеллитимида, поли-*n*-фениленоксидов и поликарбоната дифенилол-2,2'-пропана. На основании энергетических расчетов, проведенных с использованием полуэмпирических потенциалов, установлены общие и отличительные особенности поведения цепей полигетероариленов в растворах. Рассчитаны характеристические отношения и длины сегмента Куна молекул ароматических полиамидов с 1,4- и 1,3-замещенными фениленовыми звеньями, а также с «шарнирными» атомами и объемными атомными группами в дифениленовом фрагменте. Рассмотрено влияние фактора торможения и молекулярной массы на конформационные характеристики невозмущенных цепей.

На процессы структурообразования и физико-механические свойства полимеров ароматического строения сильное влияние могут оказывать как структурные характеристики изолированных цепей, так и специфические межмолекулярные взаимодействия фениленовых звеньев [1, 2]. Конформационные свойства невозмущенных цепей, от которых во многом зависит поведение полигетероариленов в растворе и конденсированном состоянии, определяются стереохимическим строением и характером внутреннего вращения вокруг одинарных связей [3].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование конформационных характеристик макромолекул, в структуре которых регулярно чередуются по цепи фениленовые (Ph) и мостиковые «шарнирные» группы ($X=CONH-$, $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-$ и $-CH(Ph)-$). Расчет конформационной энергии вращения E в соединениях Ph–X–Ph был выполнен с использованием атом-атомных потенциалов «exp-6» с параметризацией [4]. В расчетах использовали геометрические параметры, представленные в табл. 1. Величины торсионных постоянных и большинство величин табл. 1 были взяты из работ [1, 3, 5–7]. Для ароматических полиамидов структурные характеристики фрагмента PhCONHPh принимали одинаковыми. Некоторые результаты энергетического расчета показаны на рис. 1 в виде потенциальных карт.

Внутреннее вращение в «шарнирных» дифениленовых фрагментах с $X=-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CO-$ и $-CONH-$ исследовали в работе [1] полуэмпирическим квантовохимическим методом ЕНТ*. Из рис. 1, *a*, *b* можно заключить, что расчеты, выполненные с помощью полуэмпирических потенциалов, приводят к подобным конформационным картам и близким значениям энергии. При фиксированных длинах связей величина валентного угла в «шарнире» определяет область относительной пологости E , заторможенное движение в которой зависит от величины торсионного вклада E_t . Для дифениленовых фрагментов с «шарнирными» атомными группами

* Квантовохимический метод ЕНТ – расширенный метод Хюккеля.

Таблица 1

Геометрические параметры полигетероариленов

Полимер	Длины связей, Å	Валентные углы
Поли- <i>n</i> -бензамид (I)	C _{ap} —NH = 1,43	∠C _{ap} NC _a = 127°
Поли- <i>n</i> -фенилентерефтalamид (II)	C _{ap} —CO = 1,48	∠C _{ap} CaN = 117,5°
Поли- <i>n</i> -фениленизофтalamид (III)	CO—NH = 1,33	В кольцах по 120°
Поли- <i>m</i> -фенилентерефтalamид (IV)	C _{ap} —C _{ap} = 1,40	
Поли- <i>m</i> -фениленизофтalamид (V)	C _{ap} —H = 1,08	
Полиамидгидразид (VI)	HN—NH = 1,45	В кольцах по 120°
Полигидразид (VII)		
Поли-(4,4'-дифениленоксид)терефталамид (VIII)	C _{ap} —O = 1,36	∠C _{ap} OC _{ap} = 124°
Поли-(4,4'-дифенилоксид)изофталамид (IX)		
Поли-(4,4'-дифениленантрон)терефталамид (X)	C _{ap} —C _a = 1,51	∠C _{ap} C _a C _{ap} = 115°
Поли-(4,4'-дифениленфталид)терефталамид (XI)	C _{ap} —C _φ = 1,48	∠C _{ap} C _φ C _{ap} = 112°
Поли-(4,4'-дифениленфталид)пиромеллитимид (XII)	C _{ap} —N = 1,42 N — N = 6,90	
Поликарбонат дифенилол-2,2'-пропана (XIII)	C _{ap} —C = 1,53 C _{ap} —O = 1,36 C—O = 1,34 O	∠O _{ap} CC _{ap} = 112° ∠C _{ap} OCO = 113° ∠OCO = 114° O
Поли- <i>n</i> -фениленоксид (XIV)	C _{ap} —O = 1,36	∠C _{ap} OC _{ap} = 118°
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (XV)	C _{ap} —O = 1,36	∠C _{ap} OC _{ap} = 124°

пами $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ и $-\text{CH}(\text{Ph})-$ в области относительно низких значений E_τ обнаружено значительное стерическое торможение фениленовых колец цепи объемными CH_3 - и Ph -группами «шарнира», приводящее к локализации энергетических минимумов (рис. 1, в, г). В отличие от соединений, изученных ранее [1], фрагменты с $\text{X}=\text{CH}(\text{CH}_3)-$ и $-\text{CH}(\text{Ph})-$ не могут иметь более одной плоскости симметрии. На конформационных картах это проявляется в уменьшении числа энергетически эквивалентных минимумов с восьми до четырех. В работах [1, 7] было показано, что вследствие *транс*-планарной структуры амидных групп внутреннее вращение вокруг примыкающих к ним связей независимо и незаторможено. Барьеры вращения вокруг связей C_{ap} —NH и C_{ap} —CO близки по величине и не превышают 3 ккал/моль [7]. Взаимодействие амидных групп, присоединенных к фениленовому кольцу как в *пара*-, так и *мета*-положениях оказывается мало существенным.

Равноценность энергетических минимумов, обнаруженная на потенциальных картах, свидетельствует о термодинамической незаторможенности внутреннего вращения [8] во всех рассмотренных сочленениях. Кроме того, расчеты указывают на независимость вращений вокруг связей, примыкающих к разным «шарнирам». Поэтому невозмущенные размеры цепей линейных полигетероариленов почти полностью определяются конфигурационными различиями повторяющихся звеньев (табл. 2). Расчет квадрата расстояния между концами невозмущенных цепей \bar{h}_0^2 , усредненного по всем возможным конформациям, проводили в рамках общего метода конформационной статистики [9] с учетом геометрии звеньев повторяющейся структурной единицы. Для цепи с независимыми потенциалами внутреннего вращения

$$\bar{h}_0^2 = 2[10 \dots 0] \prod_{i=1}^{N-1} \begin{bmatrix} 1 & \mathbf{l}_i^T \bar{\mathbf{T}}_i & l_i^2/2 \\ 0 & \bar{\mathbf{T}}_i & \mathbf{l}_i \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} [0 \dots 01]^T, \quad (1)$$

где \bar{T}_i — усредненная матрица преобразования локальных систем координат i -й и $(i+1)$ -й скелетных связей, учитывающая валентный угол между ними и заторможенность внутреннего вращения параметрами $\cos \phi$ и $\sin \phi$; l_i — длина i -й связи; $\mathbf{l}_i = \text{col}[l_i, 0]$.

Для связей $\text{OC}\cdots\text{NH}$, вращение вокруг которых невозможно, $\cos \phi = 1$ и $\sin \phi = 0$. В случае свободного вращения, как это имеет место в изолированных цепях из-за симметрии потенциальных кривых вращения для свя-

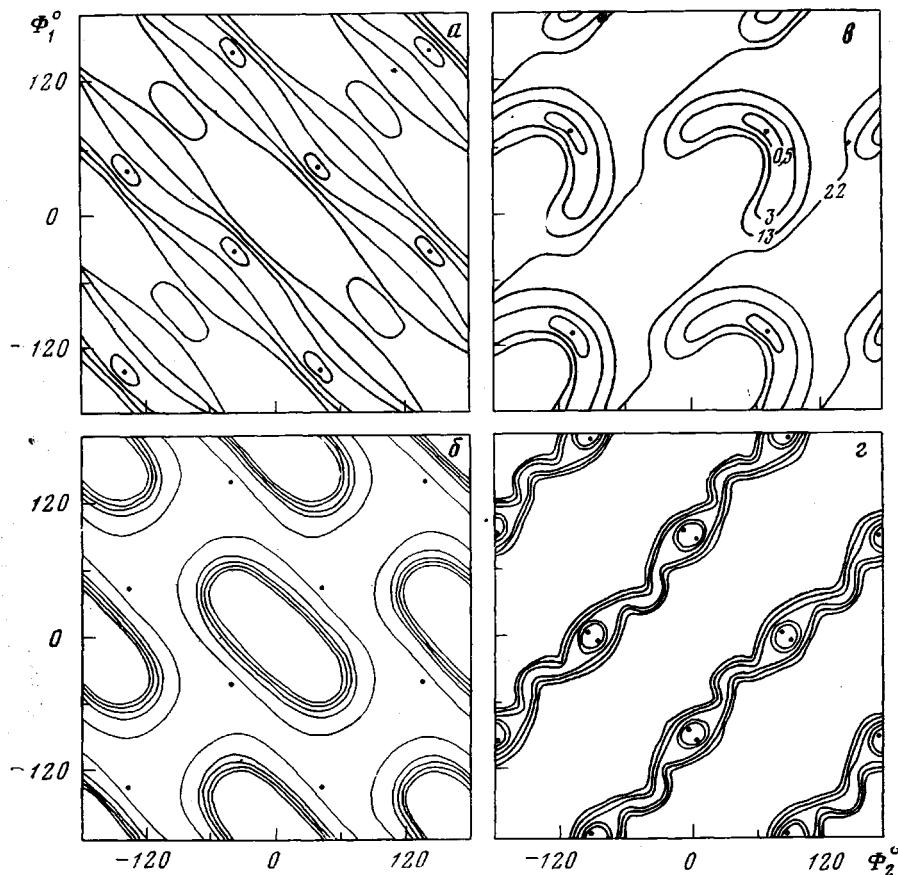


Рис. 1. Потенциальные карты фрагментов $\text{Ph}-\text{X}-\text{Ph}$, где $\text{X}=-\text{O}-$ (а), $-\text{CH}_2-$ (б), $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (в) и $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ (г)

Значения $E=0$ отмечены точками. Эквиэнергетические линии проведены через 1 ккал/моль (а, б, г); числа у кривых на части в — значения энергий, ккал/моль

зей, примыкающих к амидной группе и в «шарнирных» сочленениях дифениленовых фрагментов, $\cos \phi = \sin \phi = 0$.

Однако для рассмотренных соединений $\sin \phi$ в отличие от $\cos \phi$ всегда равен нулю при любых возможных нарушениях симметрии потенциальных кривых в области изменения ϕ от 0 до 180° . Поэтому, принимая во внимание симметрию дифениленовых колец, $\cos \phi$ остается единственным параметром, учитывающим эффективную заторможенность вращения

$$\overline{\cos \phi} = \int_0^{2\pi} \cos \phi \exp[-\Delta E(\phi)/RT] d\phi / \int_0^{2\pi} \exp[-\Delta E(\phi)/RT] d\phi \quad (2)$$

Таблица 2
Структурные характеристики цепей полигетероариленов *

Полимер	Мономерное звено	$(\bar{h}^2_f/M)_\infty$, $\text{\AA}^2/\text{з-моль}$	$A_f, \text{\AA}$	$A_d, \text{\AA}$	P
I		50,1	931	2100	175
II		50,1	918	1200	100
III		2,01	38,3	-	3,2
IV		1,99	40,3	-	3,4
V		1,03	49,9	50	4,0
VI		38,9	718	800	67
VII		41,5	612	-	50
VIII		3,45	67,5	-	3,8
IX		1,63	31,3	-	2,5
X		1,64	50,5	51	2,4
XI		1,66	45,8	-	2,1
XII		1,48	48,5	60,6	2,4
XIII		0,85	29,4	29,4	3,6
XIV		0,91	17,8	18,0	3,2
XV		0,70	17,2	17,5	3,3

Примечание. Для амидной и сложноэфирной групп было принята транс-конформация; вращение вокруг связи N=O и C=O исключили [9].

Тогда преобразующая матрица для i -й связи в выражении (1) принимает следующий вид:

$$\begin{bmatrix} 1 & l_i \cos \theta_i & l_i \sin \theta_i & 0 & l_i^2/2 \\ 0 & \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 & l_i \\ 0 & \sin \theta_i \cos \varphi_i & -\cos \theta_i \cos \varphi_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\cos \varphi_i}{l_i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Здесь θ_i — угол, дополнительный к валентному углу между последовательными скелетными связями i и $(i+1)$.

Используя выражения (1)–(3), мы рассчитали характеристические отношения $(\bar{h}_0^2/xM_0)_\infty$ и длины статистического сегмента Куна $A_0 = \bar{h}_0^2/L$ (где x — число повторяющихся структурных единиц в цепи*, M_0 — молекулярная масса повторяющейся единицы, L — контурная длина цепи) невозмущенных цепей ряда ароматических полиамидов разнообразного химического строения: полимеров VI, VII, XII–XV. В табл. 2 приведены рассчитанные величины A_f и $(\bar{h}_f^2/xM_0)_\infty$, где f — индекс свободного вращения, отвечающий условию $\cos \varphi_i = 0$ в матрице (3) для всех связей, кроме амидных, которые сравниваются с экспериментальными данными A_0 [10–17], полученные на основании исследования поведения макромолекул в разбавленных растворах. В последнем столбце — показатель анизотропии геометрической формы макромолекул P , представляющий отношение персистентной длины цепи к поперечному размеру ее повторяющейся структурной единицы.

В работах [10, 11] было показано, что характеристические отношения полип-*n*-фениленоксидов не зависят от температуры. Факт неизменности средних размеров цепей с ростом температуры в соответствии с выражением (2) подтверждает вывод о термодинамической свободе внутреннего вращения в «шарнире» —О—. Об этом же свидетельствует и хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений (табл. 2), которое для полимеров XIV и XV наблюдается при углах в «шарнире» в 118° и 124° соответственно. Еще для двух полимеров — XIII и «кардового» полиамида X с анtronовой группой в дифениленовом фрагменте — обнаружено согласие A_0 [12, 13] с A_f . На основании полученных результатов может быть сделан вывод о том, что независимо от вида «шарнирной» атомной группы движение в дифениленовых фрагментах следует принимать статистически незаторможенным. Как показывают расчеты, проведенные при условии $\cos \varphi_i = 0$ для связей в «шарнирных» сочленениях, в случае полимерных цепей сходного строения — VIII, X, XI — отсутствует заметная зависимость характеристического отношения от величины $\cos \varphi$ (во всем интервале ее изменения) для связей $C_{ap}-CO$ и $C_{ap}-NH$. Поэтому при изучении разбавленных растворов этих полимеров гидродинамическими методами следует ожидать отсутствия температурной зависимости характеристической вязкости $[\eta]$. Для остальных ароматических полиамидов, представленных в табл. 2, напротив, должна наблюдаться зависимость $[\eta]$ от температуры, так как с ростом торможения (параметра $\cos \varphi$) в разной степени проявляется уменьшение гибкости их цепей.

На рис. 2 для пяти ароматических полиамидов различного химического строения представлена рассчитанная зависимость отношения $A_0/A_f = \sigma^2$ от степени заторможенности вращения вокруг связей, примыкающих к амидным группам. Если с ростом торможения жесткость цепей VIII и X почти не меняется ($\sigma^2 \approx 1$), то жесткость цепей изомерных I, II и V заметно

* На основании принятой схемы расчета [9] для полимеров III, IV, VII, VIII, X, XI и XII повторяющаяся единица включала два мономерных звена; для остальных полимеров (табл. 2) — одно мономерное звено.

увеличивается. Видно, что для полиамидов *пара*-строения в отличие от полимера V наблюдается одинаковое стремление к предельному стержнеобразному состоянию, которое соответствует при $\cos \varphi = 1$ конформации повторяющихся звеньев в кристаллических решетках.

Для полимеров I, V и VI сходимость экспериментальных значений A_0 [14–16] с рассчитанными A_0 приходится на узкую область торможения $\cos \varphi = 0,60–0,65$ и соответствует эффекту заторможенности вокруг каждой связи $\Delta E \approx 1,2$ ккал/моль*. Вращение вокруг гидразидной связи $\text{HN}-\text{NH}$

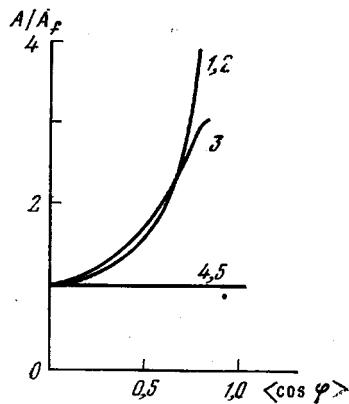


Рис. 2

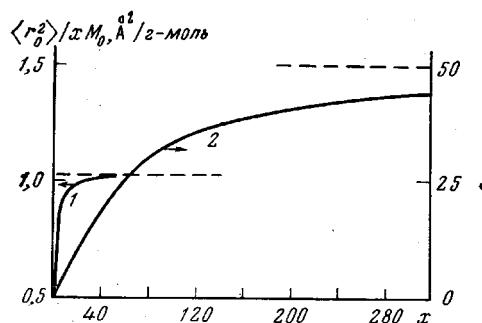


Рис. 3

Рис. 2. Влияние заторможенности вращения вокруг связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{NH}$ и $\text{C}_{\text{ap}}-\text{CO}$ на равновесную гибкость цепей: 1 – I, 2 – II, 3 – V, 4 – VIII, 5 – X

Рис. 3. Зависимость характеристического отношения поли-*m*-фениленизофталамида (1) и поли-*n*-фенилентерефталамида (2) от степени полимеризации (x – число повторяющихся звеньев, пунктир – предельные значения при $x \rightarrow \infty$)

принимали свободным [18]. Расчет проведен для полиамида VI регулярного строения со следующей последовательностью чередования амидных (A) и гидразидных (Γ) фрагментов –AA– $\Gamma\Gamma$ –. При переходе от полиамида VI регулярного строения к тому же полиамиду со статистическим чередованием A- и Γ -групп заметных изменений в значении A_0 , не обнаружено. Для полимера VII A_0 оказалась меньше, чем для полимера VI, однако равновесная конформация его цепи более чувствительна к параметру, учитывающему торможение, и при $\cos \varphi = 0,6$ величина A_0 достигает значения 967 Å. Как в случае полимеров I и II, при $\cos \varphi = 1$ для всех связей, кроме гидразидных, для которых $\cos \varphi = 0$, цепи VI и VII переходят в полностью распрямленную конформацию. При учете торможения вокруг гидразидных связей обнаружено значительное увеличение жесткости цепей, на много превышающее значение A_0 . В случае полиамида VI условие $\cos \varphi = 1$ для гидразидных связей приводит к значению A_0 , в три раза превышающему A_f . Поэтому предполагаемая на основании работы [18] незаторможенность вращения вокруг N–N-связей вполне допустима в рамках используемых нами приближений.

Для полимера XII A_0 , полученное в работе [17], достигается при значении $\cos \varphi \approx 0,6$ для всех связей вращения, в то время как при $\cos \varphi = 0$ для связей в «шарнире» A_0 не меняется ($\sigma^2 = 1$). Для полимера XI в отличие от полимера XII с ростом торможения A_0 увеличивается крайне слабо (с 45,7 до 47,5 Å). При переходе от полиамида XI к полиамидоэфиру с мета-

* Расчет проводили при $T = 300^\circ\text{K}$ по выражению (2) с учетом разности энергии ΔE конформеров при углах $\varphi = 30$ и 150° , на которые приходятся минимумы потенциальных кривых вращения вокруг связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{CO}$ и $\text{C}_{\text{ap}}-\text{NH}$.

присоединением фениленового цикла в главной цепи – поли-(4,4'-дифениленфталамид)изофталамиду, согласно расчету, длина сегмента Куна составила всего 30 Å, что коррелирует с экспериментальными данными работы [17].

Анализ полученных результатов показывает, что основной фактор, определяющий равновесную гибкость цепей ароматического строения, – конфигурация повторяющейся структурной единицы. При этом важным моментом является наличие или отсутствие геометрических изломов в основной цепи. За исключением ароматических полиамидов и полигидразидов *пара*-структурь (табл. 2), большинство макромолекул обладает высокой термодинамической гибкостью. При сравнении ароматических полиамидов сходного химического строения с 1,4- и 1,3-замещенными фениленовыми кольцами обнаруживается близкое различие в гибкости их цепей. Так, средние размеры цепей III и IV близки и в 2 раза больше, чем цепей V. Такой же результат получается при сравнении полимеров VIII и IX.

Дополнительно нами было рассмотрено влияние электростатических взаимодействий соседних амидных групп на гибкость цепей структурных изомеров – I, II и V. Оценку электростатического вклада проводили исходя из величин атомных зарядов, рекомендованных в работе [9], и диэлектрической постоянной $\epsilon=3$. Значение ΔE для пар связей, разделенных фениленовым кольцом, в области конформационных минимумов оказалось $\sim 0,3 \text{ ккал/моль}$. В результате учета электростатического вклада для всех трех полиамидов обнаружена одинаковая тенденция увеличения жесткости цепей. Однако для каждой связи $\cos\phi=0,1-0,15$, что указывает на незначительное влияние электростатических взаимодействий на равновесную конформацию цепей и может быть опущено при рассмотрении поведения молекул в разбавленных растворах. Значительные расхождения между величинами A_1 и A_2 , обнаруженные для полимеров I, II и V, могут быть вызваны локальной заторможенностью вращений, возникающей в результате поляризационных и стерических эффектов при взаимодействии амидных групп цепи с молекулами растворителя ($\text{DMAA}+\text{LiCl}$, DMAA и H_2SO_4). Именно эти эффекты могут служить причиной столь сильного расхождения A_2 в случае полиамидов I и II, так как поляризация амидных групп в цепи I, обязанная дополнительному донорно-акцепторному механизму переноса заряда через фениленовое кольцо, должна превышать поляризацию амидных групп в цепи II.

Высокая равновесная жесткость молекул I и II обусловлена чередованием по цепи жестких амидных и фениленовых групп в *пара*-положении. Неравенство валентных углов при атомах азота и углерода амидной группы, как показывает расчет, служит основным источником их скелетной гибкости. Высокая степень анизотропии геометрической формы молекул I и II является необходимым условием для реализации жидкокристаллического состояния в растворах выше некоторой критической концентрации c^* . Согласно расчетам Флори [19], предельная объемная концентрация перехода полимера Φ^* в анизотропный раствор определяется соотношением $\Phi^* \approx (8/P)(1-2/P)$. Как можно заключить из табл. 2, число звеньев, входящих в одну персистентную длину цепей I и II, приблизительно соответствуют средней степени полимеризации этих полимеров ($M \sim 10^4$). Подставляя значение P из табл. 2 в уравнение Флори, находим предельную концентрацию перехода в жидкокристаллическую fazu цепей I и II в области $c^*=6-11\%$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [20].

Судя по конформационным характеристикам и высоким механическим показателям, полиамиды I и II способны образовывать кристаллиты на распрямленных цепях. Высокая равновесная жесткость этих полиамидов в растворе должна способствовать образованию агрегативного контакта между молекулами за счет сильного вклада вандерваальсового притяжения [3, 7], что в свою очередь повышает жесткость и может приводить к воз-

никновению агрегации макромолекул уже в разбавленных растворах [21]. Значительная энталпия агрегации и низкие значения энтропийной составляющей цепей ароматических полимеров *пара*-строения определяют их ограниченную растворимость.

Наиболее гибким из ароматических полиамидов является полимер V. В отличие от полиамида II гибкость его цепи практически полностью определяется взаимной ориентацией под углом $\sim 120^\circ$ связей, вокруг которых осуществляется вращение. На рис. 3 для сравнения представлены зависимости характеристических отношений от числа повторяющихся звеньев, рассчитанные для молекул II и V. Для цепей II с уменьшением молекулярной массы наблюдается отступление от геометрии статистического клубка, что должно соответствовать росту степенного показателя в уравнении Марка-Хаувинка [22]. Предельно жесткие цепи I и II с $M \sim 10^4$ обладают стержневидной конформацией. Для полимера V, напротив, в этой области молекулярных масс не обнаруживается заметного отклонения \bar{R}_0^2/xM_0 от асимптотического значения. Данные конформационного анализа и сравнительно низкие прочностные показатели [23] позволяют отнести полиамид V к системам, предполагающим при кристаллизации складчатую конформацию.

Особое место в ряду ароматических полиамидов занимают «кардовые» полиамиды. Наряду с весьма высокой гибкостью следует отметить их хорошую растворимость. Волокна, полученные на основе полимеров X и XI, отличаются наиболее низкими показателями упругих свойств и значительными трудностями, возникающими при одноосной ориентации [24]. Это объясняется сильными вандерваальсовыми взаимодействиями между объемными «шарнирными» группировками и в кинетической заторможенности «шарнирных» звеньев, стабилизирующих нерегулярную конформацию их макромолекул в конденсированном состоянии.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Е. П. Краснову за обсуждение результатов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон
Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
18 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A16, 2438, 1974; A17, 1955, 1975.
2. Е. П. Краснов, А. Е. Степаньян, Ю. И. Митченко, Ю. А. Толкачев, Н. В. Лукашева, Высокомолек. соед., A19, 1566, 1977.
3. А. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, П. Г. Халатур, Препринты XI Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 7, 1977, стр. 147.
4. В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
5. H. Bowes, L. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958.
6. A. E. Tonelli, Polymer Letters, 11, 441, 1973; Macromolecules, 5, 558, 1972.
7. А. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, Н. В. Лукашева, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A19, 628, 1977.
8. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.
9. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
10. G. Berry, H. Nomura, K. G. Manham, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
11. P. J. Akers, G. Allen, M. G. Bethell, Polymer, 9, 575, 1968.
12. A. R. Shultz, J. Polymer Sci., 8, A-2, 883, 1970.
13. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., A14, 866, 1972.
14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 1621, 1976.
15. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
16. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Н. А. Михайлова, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., A20, 191, 1978.
17. Г. И. Тимофеева, Е. Д. Молодцова, И. А. Ронова, С.-С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A20, 286, 1978.
18. G. Allegra, Polymer Engng Sci., 15, 207, 1975.
19. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.

20. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
 21. В. Н. Цвегков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмцев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 398, 1975.
 22. В. Н. Цвегков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
 23. К. Е. Перепелкин, З. Ю. Черейский, Механика полимеров, 1977, 1002.
 24. Е. П. Краснов, С. Н. Харьков, Е. А. Воробьев, Р. Н. Грибов, В. С. Захаров, Химич. волокна, 1972, № 3, 12.
-

CONFORMATIONAL AND STRUCTURAL FEATURES
OF LINEAR POLYHETEROARYLENES

Stepan'yan A.Ye., Khalatur P.G.

Summary

Conformational statistics approach has been employed for the investigations of chains flexibility of the linear polyheteroarylenes — the series of aromatic polyamides of different chemical structure, polyamidehydrazide, poly-(4,4'-diphenylenphthalid), pyromellitimide, poly-*n*-phenylenoxides and polycarbonate of diphenylol-2,2'-propane. Based on energetic calculations conducted with the use of semi-empirical potentials, the general and distinctive features of chain behavior of polyheteroarylenes in solutions were ascertained. Characteristic ratios and Kuhn's segment lengths were calculated for the aromatic polyamidic macromolecules with 1,4- and 1,3-substituted phenylic units and also with «hinge-like» atoms and volumetric atomic groups in the diphenylic fragment. The effects of hidrance factor and of molecular mass on conformational characteristics of undisturbed chains have been considered.
