

УДК 541.64:539.199:535.557

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНОКСАДИАЗОЛА В РАСТВОРАХ

Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б.,
Волохина А. В., Раскина А. Б.

Исследовано двойное лучепреломление в потоке растворов ряда образцов поли-*n*-фениленоксадиазола различной молекулярной массы в серной кислоте. Характеристические углы ориентации $[\chi/g]$ с увеличением молекулярной массы M возрастают пропорционально $M[\eta]$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость). Коэффициент пропорциональности несколько превосходит его теоретическое значение для кинетически жестких цепных молекул, что можно объяснить некоторой полидисперсностью образцов. Приведенная величина двойного лучепреломления в потоке $[\eta]/[\eta]$ изменяется с изменением молекулярной массы в соответствии с теорией для кинетически жестких червеобразных цепей. Анализ этой зависимости приводит к длине сегмента Куна $A \approx 200$ Å, что вдвое превосходит значение, полученное ранее из гидродинамических данных. Параметр заторможенности внутренних вращений σ в цепях поли-*n*-фениленоксадиазола по данным двойного лучепреломления в потоке составляет $\sim 1,5$, что близко к величине, полученной ранее для ароматических полиамидов, и значительно меньше величин, характерных для гибкоцепных полимеров.

В работе [1] были проведены вискозиметрические и диффузионные исследования ряда образцов поли-*n*-фениленоксадиазола (ПФОД) в серной кислоте. Использование полученных экспериментальных данных и сопоставление их с теориями гидродинамических свойств червеобразных цепей [2] позволило определить значения молекулярных масс и параметра равновесной жесткости молекул ПФОД, согласованные с указанными теориями.

В данной работе эти же образцы ПФОД исследуются методом двойного лучепреломления в потоке с целью получения информации о конформационных характеристиках и гибкости молекул полимеров на основании их динамооптических свойств.

В качестве растворителя использовали концентрированную серную кислоту (96%) с плотностью $\rho = 1,835 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкостью $\eta_0 = 21,4 \cdot 10^{-2} \text{ паз}$ и показателем преломления $n = 1,430$, при 21° (температура опыта).

Для изучения двойного лучепреломления в потоке применяли цилиндрический динамооптиметр с внутренним ротором [3]; длина светового пучка (высота ротора) 30 и ширина зазора 0,33 мм. Прибор был изготовлен из тefлона. Для измерения величины Δn и угла ориентации α применяли визуальную оптическую схему с полутеневым устройством, описанную ранее [3]. В качестве источника света использовали ртутную лампу сверхвысокого давления с фильтром, выделяющим излучение в области 5460 Å. Компенсатором (типа Брейса) служила слюдяная пластинка с разностью хода 0,047 длины световой волны. Интервал концентраций исследуемых растворов лежал в пределах от $6 \cdot 10^{-2}$ до $0,01 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$.

В растворах всех исследованных образцов ПФОД обнаружено значительное по величине Δn и положительное по знаку двойное лучепреломление в потоке. Величина Δn при всех использованных концентрациях рас-

творов и напряжениях сдвига в потоке оказалась пропорциональной градиенту скорости g . Это показано на рис. 1, где представлена зависимость Δn от g для растворов различной концентрации c одного из образцов ПФОД в H_2SO_4 . Величина двулучепреломления для чистой серной кислоты ничтожно мала (не превышает 0,01 значения для раствора ПФОД наименьшей из исследованных концентраций). Поэтому значения Δn , измеряемые в растворах ПФОД, практически могут рассматриваться как из-

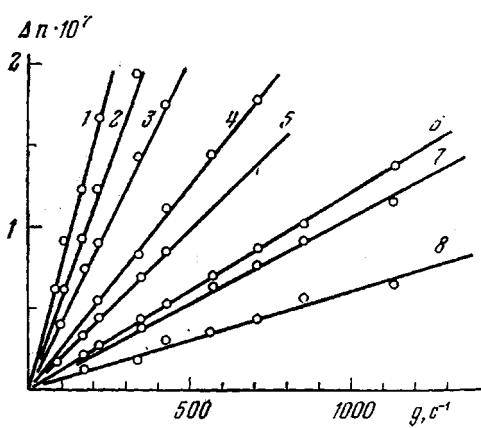


Рис. 1

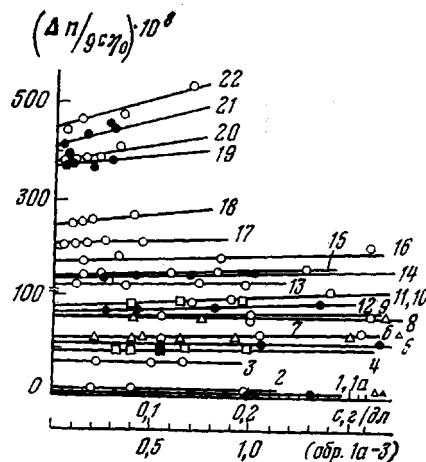


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для растворов в H_2SO_4 образца № 7 (табл. 1) ПФОД, различающихся концентрациями; $c=0,5$ (1); 0,399 (2); 0,222 (3); 0,185 (4); 0,152 (5); 0,084 (6); 0,080 (7) и 0,042 g/dl (8)

Рис. 2. Зависимость величины $\Delta n/gc\eta_0$ от концентрации для растворов образцов ПФОД в H_2SO_4 . Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

быточные значения двойного лучепреломления в потоке, характеризующие вклад, вносимый растворенным полимером.

По наклонам $\Delta n/g$ прямых рис. 1 были вычислены величины $\Delta n/gc\eta_0$ (η_0 — вязкость растворителя), концентрационная зависимость которых для всех исследованных образцов представлена на рис. 2.

Экстраполяция кривых рис. 2 к нулевой концентрации ($c \rightarrow 0$) позволяет определить характеристические значения двойного лучепреломления в потоке $[n] = \lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/gc\eta_0)$. Величины $[n]$ для всех исследованных образцов ПФОД представлены в табл. 1. Здесь же приведены значения характеристических вязкостей полимеров, по данным работы [1], а также отношения характеристических величин $[n]/[\eta]$ (приведенное двойное лучепреломление) для исследованных образцов ПФОД в H_2SO_4 .

Зависимость углов ориентации α (образуемых осью двулучепреломления с направлением потока) от градиента скорости g для исследованных образцов представлена на рис. 3. Для значений дополнительных углов $\chi = \pi/4 - \alpha$, меньших 5° , экспериментальные точки практически ложатся на прямые, проходящие через начало координат, что свидетельствует о молекулярной дисперсности изучаемых растворов и позволяет определить начальные наклоны $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ кривых зависимости χ от g .

Концентрационная зависимость начальных наклонов $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ представлена на рис. 4 для различных образцов. Экстраполяция этих кривых к $c \rightarrow 0$ дает характеристические значения углов ориентации $[\chi/g] = \lim_{c \rightarrow 0} (\chi/g)_{g \rightarrow 0}$, представленные в табл. 1.

Следует заметить, что измерение углов ориентации при значениях χ , меньших 1° , и соответственно χ/g , меньших 10^{-5} рад/с, сопряжено с зна-

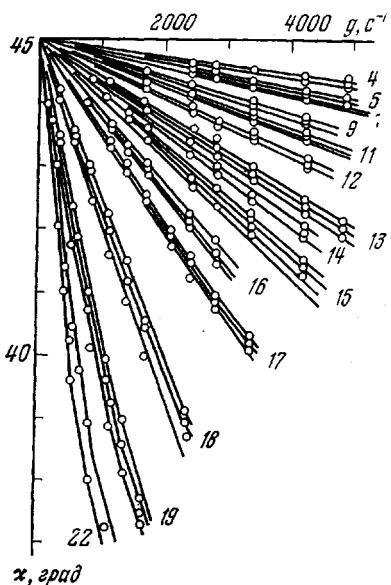


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость углов α ориентации двулучепреломления в потоке от градиента скорости g для ПФОД в H_2SO_4 . Различные кривые для одного и того же образца соответствуют различным концентрациям раствора

Рис. 4. Зависимость начальных наклонов $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ кривых рис. 3 от концентрации для растворов ПФОД в H_2SO_4

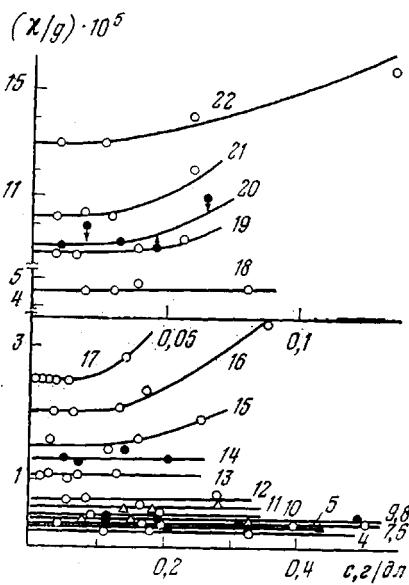


Рис. 4

молекул теория предсказывает значительно более резкую зависимость C от конформации цепи: при изменении последней от палочкообразной до гауссова клубка величина C уменьшается от 0,5 до 0,1 соответственно [5, 8].

На рис. 5 экспериментальные значения характеристических углов $[\chi/g]$ для образцов ПФОД представлены как функция параметра $M_{D\eta}[\eta]_{\eta_0}/RT$, по данным табл. 1, где использованы значения $M_{D\eta}$, соответствующие $A_0=3,8 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. В соответствии с теоретическим соотношением (2) экспериментальные точки группируются около прямой, проходящей через начало координат, наклон которой дает значение $C=0,65$, что хорошо согласуется с величиной, предсываемой теорией для кинетически жесткой цепи. Это обстоятельство дает основания к использованию выражения (2) для определения молекулярной массы полимера по экспериментальным значениям $[\chi/g]$, $[\eta]$ и η_0 и теоретическому C , как это делалось в ряде работ [9–12].

Однако следует иметь в виду, что использование значений $M_{D\eta}$, соответствующих меньшей величине параметра A_0 в табл. 1, увеличило бы наклон прямой рис. 5 и привело к более высоким значениям C (табл. 2). Так, при $A_0=3,0 \cdot 10^{-10}$ эрг/град значение C оказалось бы равным 1,3, что вдвое превосходит его теоретический предел.

Кроме того, по масштабным причинам рис. 5 не дает возможности заметить отклонения экспериментальных точек от теоретической прямой в области малых значений $M[\eta]\eta_0/RT$. Поэтому на рис. 6 представлены экспериментальные значения коэффициента C (по данным рис. 5 и табл. 1) в зависимости от характеристической вязкости $[\eta]$ для исследуемых образцов. Экспериментальные точки изображены вертикальными стрелками, размеры которых характеризуют погрешность измерений величины $[\chi/g]$. Как уже указывалось выше, погрешность возрастает с уменьшением $[\eta]$, т. е. молекулярной массы полимера, и становится весьма значительной для

низкомолекулярных образцов. В то же время из рис. 6 видно, что если для высокомолекулярной части образцов C практически не зависит от молекуларной массы, то для области $[\eta] < 1$ величина этого коэффициента возрастает с уменьшением ММ.

Эту зависимость можно было бы истолковать как следствие изменения конформации цепи от клубкообразной до палочкообразной с уменьшением ММ в соответствии с теорией угла ориентации для кинетически гибких цепей [5], однако более вероятным представляется, что существенную роль в наблюдаемом изменении C играет полидисперсность образцов. Дей-

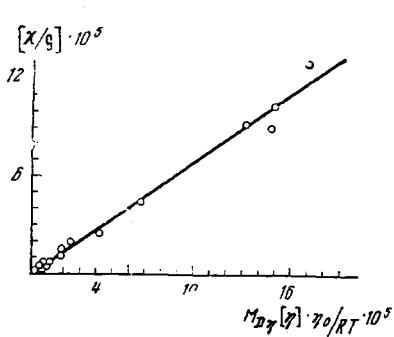


Рис. 5

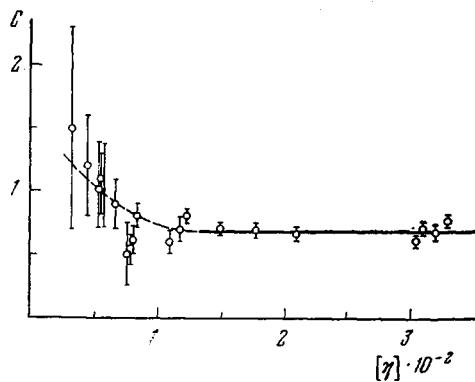


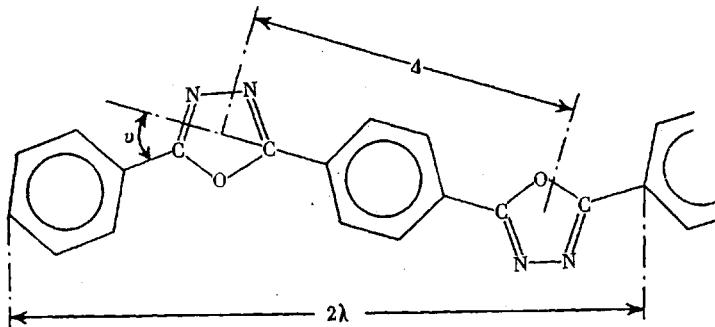
Рис. 6

Рис. 5. Зависимость характеристических углов ориентации $[\chi/g]$ от гидродинамического параметра $M_D\eta[\eta]\eta_0/RT$ для образцов ПФОД в H_2SO_4 . Величины $M_D\eta$ соответствуют значению $A_0=3,8 \cdot 10^{-10}$ эрг/град

Рис. 6. Величина коэффициента C в формуле (2) для образцов ПФОД в зависимости от их характеристической вязкости в H_2SO_4

ствительно, хорошо известно [3], что полидисперсность полимера по молекулярным массам сильно влияет не только на величину угла χ , но и на характер зависимости χ от g . Поскольку в случае полидисперсного образца в потоке в первую очередь ориентируется его высокомолекулярная компонента, в кривой $\chi=\chi(g)$ при малых χ (малые g) углы χ оказываются большими, чем для монодисперсного полимера с тем же значением ММ. При больших χ (большие g) имеет место обратная картина: полидисперсность приводит к уменьшению χ . Аналогичная ситуация возникает при сравнении характеристических углов $[\chi/g]$ для полидисперсных образцов, различающихся по средним молекулярным массам. Наличие высокомолекулярных компонент в образце, приводящее к повышенным значениям измеряемых углов χ , проявляется тем больше, чем меньше степень ориентации, достигнутая в потоке, т. е. чем меньше экспериментальные значения χ , а следовательно, чем ниже молекулярная масса образца (рис. 3). Поэтому для полидисперсных образцов с уменьшением их средней молекулярной массы можно ожидать увеличения коэффициента C , что и наблюдается экспериментально (рис. 6).

Учитывая сказанное, есть основания предполагать, что экспериментальные значения $[\chi/g]$ для более высокомолекулярных образцов ($[\eta] > 1$) также несколько завышены (хотя и не в той степени, как для полимеров со значением $[\eta] < 1$) за счет их полидисперсности. Это заключение соглашается также и с тем, что коэффициенты C , вычисленные для полимеров в области $[\eta] > 1$ по формуле (2) для всех значений параметра A_0 (табл. 1), кроме $A_0=3,8 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, оказываются выше всех предсказываемых теоретических значений [5–7] (табл. 2). Впрочем, если не учитывать значения $C=1,3$, соответствующего маловероятной величине $A_0=3,0 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, то экспериментальные значения C в табл. 2 превосходят



в направлении цепи, принятая равной 7,6 Å.

Начальный ход зависимости (3) с учетом выражения (6) определяется соотношением

$$([\eta]/[\eta])_{x \rightarrow 0} = B\beta Ax/2 = BM\Delta a/M_0, \quad (7)$$

где $\Delta a = \beta A/S$ — оптическая анизотропия мономерного звена цепи. Отсюда начальный наклон кривой зависимости $[\eta]/[\eta]$ от M , очевидно, равен

$$\partial([\eta]/[\eta])/\partial M_{M \rightarrow 0} = B\Delta a/M_0, \quad (8)$$

что позволяет определить анизотропию мономерного звена по экспериментальным значениям приведенной анизотропии в области малых значений M .

Начальный наклон кривой рис. 7 указан пунктирной прямой. В координатах $[\eta]/[\eta]$ и M его величина зависит от масштаба оси M и, следовательно, от выбранных значений A_0 . Так, при $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-10}$ (нижний

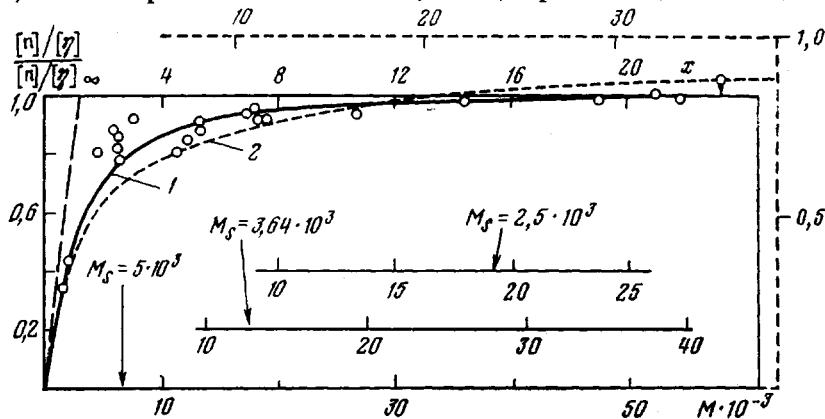


Рис. 7. Зависимость приведенной анизотропии от молекулярной массы для образцов ПФОД в H_2SO_4 :

1 — теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (5), 2 — теоретическая кривая Нода — Хирста. Точки — экспериментальные данные. Разные масштабы по оси M соответствуют различным значениям параметра A_0 и соответственно $M_0 \eta$

масштаб M) начальный наклон равен $44,4 \cdot 10^{-13} \text{ см} \cdot \text{с}^2/\text{г}$, откуда с учетом величины $B = 8 \cdot 10^{13}$ изучаемых растворов, согласно соотношению (8), $\Delta a = 80 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Величины Δa , полученные при различных значениях A_0 , представлены в табл. 2.

Значения Δa оказываются весьма значительными. Однако следует учесть, что изучаемые растворы имеют большой инкремент показателя преломления $dn/dc = 0,3$ [1], а потому измеряемая на опыте величина Δa включает в качестве значительной доли анизотропию микроформы Δa_f , выражаемую формулой [3, 16]

$$\Delta a_f = M_0 (dn/dc)^2 / 2\pi N_A \bar{v} \quad (9)$$

Подставляя в выражение (9) соответствующие значения M_0 , dn/dc и парциального удельного объема $\bar{v}=0,7$, получаем $\Delta a_f=50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. С учетом Δa_f значения собственной анизотропии мономерного звена Δa_i (табл. 2), за исключением Δa_i при $A_0=3,0 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, лежат в разумных пределах. Из них предпочтительнее величины, соответствующие значениям $A_0=3,4$ и $3,6 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.

Если предположить, что кинетическая жесткость молекул ПФОД мала, то экспериментальные данные по двулучепреломлению их растворов можно обсудить с позиций теории Нода — Хирста, в которой предложена зависимость $[n]/[\eta]$ от x для кинетически гибких цепных молекул [5]. Зависимость $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от x по работе [5] представлена на рис. 7 пунктирной кривой 2, причем для наилучшего возможного сближения ее с экспериментальными точками выбрано предельное значение $([n]/[\eta])_\infty=145 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2/\text{г}$ и соответствующий масштаб по оси x (пунктирная ось). Кривая Нода — Хирста приводит к значениям A на 35% и к значениям Δa на 30% меньшим, чем соответствующие величины в табл. 2. Значения A по теории Нода — Хирста не представляются парадоксальными, однако величины Δa с учетом эффекта формы приводят к нелепо малым значениям собственной анизотропии мономерного звена Δa_i . Но самым существенным является тот факт, что кривая 2 Нода — Хирста на рис. 7 значительно хуже совмещается с экспериментальными точками, чем сплошная кривая 1, приводящая к данным табл. 2. Поэтому в дальнейшем только эти данные и обсуждаются.

Из данных табл. 2 следует, что при использовании любого из четырех значений параметра A_0 динамооптические свойства ПФОД соответствуют свойствам жесткоцепного полимера с умеренно высокой равновесной жесткостью молекулярных цепей ($A=100$ — 250 Å), близкой к жесткости лестничных полисилоксанов [17] или эфиров целлюлозы [18]. Этот общий вывод соответствует результату, полученному при изучении гидродинамических свойств этих полимеров [1].

Более определенные заключения можно сделать, если учесть, что наиболее разумные значения коэффициента C и анизотропии мономерного звена могут быть получены при значениях параметра $A_0=3,6 \cdot 10^{-10}$ или $3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Действительно, соответствующие значения $C=0,75$ или $0,88$ не более чем на 30% превосходят теоретическую величину для кинетически жесткого клубка со слабым гидродинамическим взаимодействием, что легко объясняется незначительной полидисперсностью образцов ПФОД. Значения $\Delta a_i=60 \cdot 10^{-25}$ и $43 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ также хорошо коррелируют с анизотропией бензольного кольца $30 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, дополненной (близкой к этому или несколько меньшей) анизотропией оксадиазольного цикла (рис. 8). Таким образом, так же как это делалось в работе [1], количественному обсуждению подлежат параметры равновесной жесткости молекул, соответствующие значениям $A_0=(3,4-3,6) \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Они очерчены рамкой в табл. 2.

Структура мономерного звена молекулярной цепи ПФОД представлена выше. Основным источником гибкости такой цепи является пятичленный оксадиазольный цикл, в области которого направление цепи меняется на угол 36° . Для вычисления статистических размеров молекулы она может быть представлена эквивалентной цепью прямолинейных отрезков (виртуальных связей) длиною Δ , сочлененных под углом ϑ . Если все валентные связи, входящие в молекулярную цепь, принять равными l , то длина виртуальной связи $\Delta=4l+l/\sin \vartheta$, где $\vartheta=36^\circ$, а проекция мономерного звена на направление цепи $\lambda=\Delta \cos \vartheta/2$, что при $l=1,44$ Å дает $\lambda=7,6$ Å.

При полной свободе вращения (под углом ϑ) виртуальной связи относительно двух соседних числа мономерных звеньев S в сегменте такой цепи, как известно [3], равно

$$S_i = (1+\cos \vartheta)/[\cos^2(\vartheta/2)(1-\cos \vartheta)], \quad (10)$$

что при $\theta=36^\circ$ приводит к значению $S=10.5$. Эта величина меньше экспериментальных значений S в табл. 2, что свидетельствует о наличии заторможенности вращения в молекулярных цепях ПФОД.

Значения степени заторможенности σ , вычисленные из соотношения $\sigma=(S/S_1)^{0.5}$, приведены в табл. 2. Среднее значение $\sigma=1.6$, что хорошо согласуется со значением σ , полученным ранее для ароматических полiamидов [9, 19], и значительно меньше величин σ , характерных для типичных гибкоцепных полимеров [3].

В связи с этим возникает вопрос о совместности низких значений σ с предположением о значительной кинетической жесткости молекул ПФОД, поскольку слабая заторможенность внутримолекулярных вращений должна приводить к увеличению кинетической гибкости цепи. Однако следует помнить, что параметр σ характеризует равновесные свойства цепи и его низкое значение не обязательно означает близость состояния вращения к «истинно свободному». Напротив, малое значение σ может соответствовать наличию высоких потенциальных барьеров, препятствующих вращению, в том случае, если потенциальная кривая торможения достаточно симметрична. В этих условиях молекула, хотя и свернута в клубок, ведет себя как кинетически жесткая цепь.

Длина сегмента Куна A для молекул ПФОД, вычисленная из динамооптических свойств их растворов (табл. 2), вдвое превосходит значение, полученное из гидродинамических данных [1]. Это различие лежит за пределами погрешности эксперимента и является следствием специфики модельных представлений, на которых основаны используемые здесь теории оптических и гидродинамических свойств червеобразных цепей.

Следует иметь в виду, что сведения о равновесной жесткости цепных молекул, получаемые из их динамооптических свойств, с одной стороны, и гидродинамических — с другой, существенно различны. В первом случае эксперимент непосредственно характеризует жесткость цепи, так как дает число мономерных звеньев S в сегменте Куна A , во втором — жесткость характеризуется не непосредственно, а лишь через произведение $A\lambda$. Поэтому для сопоставления этих экспериментальных данных решающее значение имеет выбор λ — длины мономерного звена в направлении цепи. Так, в рассматриваемом случае изменение значения λ от 7,6 до 5,5 Å приводит к совпадению величины A по оптическим и гидродинамическим данным при значении $A=140$ Å. Однако уменьшение λ до 5,5 Å означало бы существенное отличие вытянутой конформации молекулы от плоской *транс*-цепи, изображенной на рис. 8. Возможно, этому условию могла бы удовлетворить модель спиральной червеобразной цепи, предложенная недавно [20] для описания конформационных состояний полимерных молекул.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
2 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Б. Новаковский, Н. А. Михайлова, А. В. Волохина, А. Б. Раскина, Высокомолек. соед., A22, 133, 1980.
2. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973; 7, 128, 1974.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953; Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
5. I. Noda, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 54, 2342, 1971.
6. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
7. C. E. Chaffey, J. chim. phys., 10, 1379, 1966.
8. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
9. В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Н. А. Михайлова, Докл. АН СССР, 224, 1365, 1975.
10. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., A18, 2212, 1976.

11. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, В. Д. Калмыко-ва, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
 12. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Н. А. Михайлова, А. В. Волохина, В. Д. Калмыко-ва, Докл. АН СССР, 235, 1114, 1977.
 13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 566, 1974.
 14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A20, 2066, 1978.
 15. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
 16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.
 17. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, G. I. Okhrimenko, M. G. Vitovskaya, Europ. Polym. J., 7, 1215, 1971.
 18. P. N. Lavrenko, E. I. Rjumtsev, I. N. Shtennikova, L. N. Andreeva, N. V. Pogodina, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., Polymer Symp. 44, 217, 1974.
 19. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, С. А. Диценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 691, 1976.
 20. H. Yamakawa, Macromolecules, 10, 692, 1977.
-

FLOW BIREFRINGENCE AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF POLY-*p*-PHENYLENEOXADIAZOLE MOLECULES IN SOLUTIONS

*Tsvetkov V. N., Mikhailova N. A., Novakovskii V. B.,
Volokhina A. V., Raskina A. B.*

Summary

For solutions of a number of poly-*p*-phenyleneoxadiazole specimens with various molecular mass in sulfuric acid the flow birefringence has been studied. The characteristic orientation angles $[\chi/g]$ of the flow birefringence grow proportionally $[\eta]M$ with increasing of molecular mass M ($[\eta]$ is intrinsic viscosity). The coefficient of the proportionality slightly surpasses its theoretical value for kinetically rigid chain molecules that can be explained with some polydispersity of specimens. Reduced magnitude $[n]/[\eta]$ of flow birefringence varies with variation of molecular mass in accordance with the theory of kinetically rigid worm-like chains. Analysis of the dependence brings to the length of the Kuhn's segment $A \approx 200$ Å that is twice more than the value obtained previously from hydrodynamic data. The parameter σ of hindered internal rotation, based on the flow birefringence data, is equal ~ 1.5 for poly-*p*-phenyleneoxadiazole that is close to the magnitude obtained previously for aromatic polyamides and essentially less than typical magnitudes for flexible chain polymers.
