

УДК 541.64:539.199

**ЗАВИСИМОСТЬ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО
СТРОЕНИЯ ЦЕПИ**

*Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Рогова И. А.,
Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П.,
Коршак В. В.*

Методом Монте-Карло рассчитаны конформационные параметры полифенилхиноксалинов различного строения в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей. Сделан анализ влияния химического строения повторяющегося звена на величину статистического сегмента $A_{св}$. На примере поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)] показано, что $A_{св}$ и экспериментальное значение статистического сегмента, оцененное из данных седиментации и вязкости растворов фракций, находятся в хорошем соответствии.

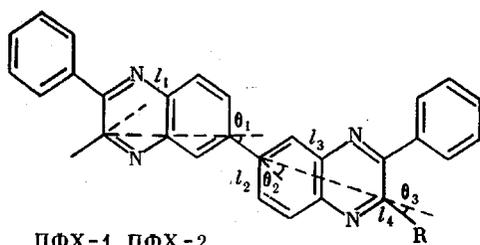
Ранее нами был исследован ряд циклоцепных полимеров — полиарилатов, полиоксадиазолов, полибензоксазолов, полибензимидазолов, полиимидов [1—6] и было показано, что эти полимеры мало отличаются по гибкости от обычных алифатических полимеров. Причина столь высокой гибкости лежит в существовании в структурных единицах этих полимеров длинных виртуальных связей, содержащих ароматические кольца, и в практически свободном вращении вокруг этих связей (параметр заторможенности $\sigma \approx 1$) [7, 8].

В настоящей работе исследована еще одна группа циклоцепных полимеров — полифенилхиноксалины (ПФХ). Для того чтобы проследить за изменением конформационных параметров макромолекулярного клубка при свободном вращении по мере усложнения строения повторяющейся структурной единицы полимера, были выбраны ПФХ, строение которых приведено на стр. 1699.

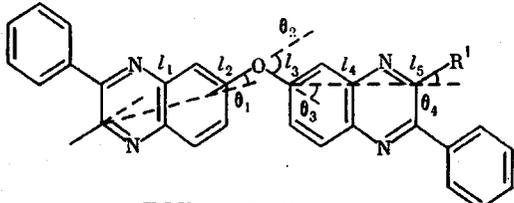
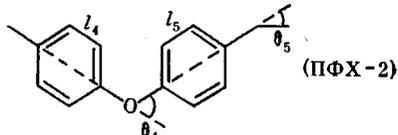
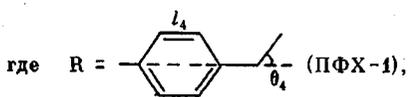
Оставляя неизменным хиноксалиновый фрагмент, состоящий из двух хиноксалиновых циклов, соединенных непосредственно (ПФХ-1 и ПФХ-2) или через кислородный мостик (ПФХ-3 — ПФХ-8), мы изменяли второй компонент, увеличивая длину виртуальной связи (ПФХ-3 — ПФХ-5), их число и величины углов между ними (ПФХ-6 — ПФХ-8).

Строение молекулы хиноксалина не исследовано. Имеются лишь данные о структуре 2-гидроксихиноксалина [9], который в кристалле существует в кето-форме. Плоскости углеводородного и гетероциклического колец составляют друг с другом угол 2° , поэтому можно считать хиноксалин плоским. Данными ИК-спектроскопии также подтверждается, что хиноксалиновый цикл носит псевдоароматический характер [10].

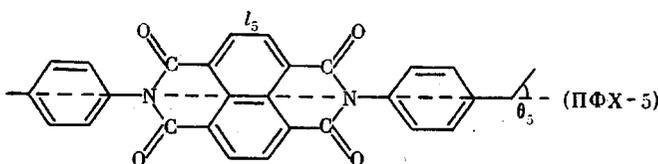
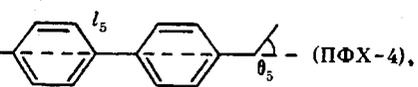
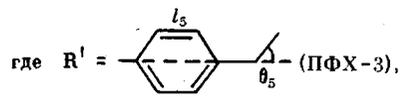
Строение углеводородного кольца 2-гидроксихиноксалина совпадает со строением бензола, однако гетероциклическое кольцо сильно искажено наличием кислородного заместителя, поэтому предпочтительнее было воспользоваться для моделирования гетероцикла данными о строении пиперазина [11].



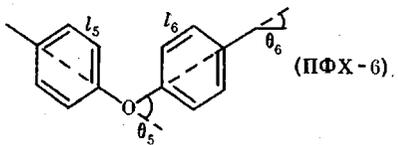
ПФХ-1, ПФХ-2



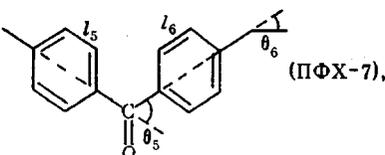
ПФХ-3—ПФХ-8



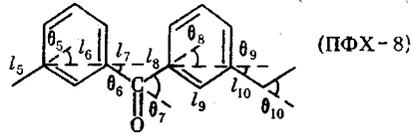
(ПФХ-5)



(ПФХ-6)

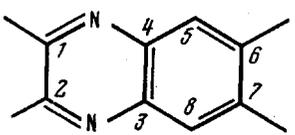


(ПФХ-7)



(ПФХ-8)

В этом случае хиноксалиновый цикл можно моделировать следующим образом: шестичленному углеводородному кольцу присвоить строение бензола, а в шестичленном цикле, содержащем азот, принять углы при атоме азота и длины связей С—N равными аналогичным углам и связям в пиперазине [11]. Строение хиноксалинового цикла следующее:

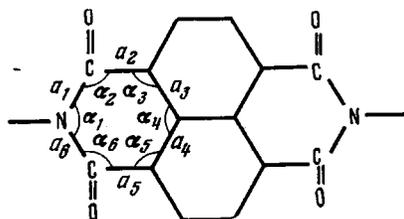


Геометрические параметры хиноксалинового цикла приведены ниже, а интересующие нас виртуальные связи, проходящие через этот цикл, будут равны $C_1 \dots C_6 = 4,67$ и $C_1 \dots C_7 = 4,88$ Å.

Длина связи, Å	1,33 (C—N) *	1,38 (C ₁ —C ₂) *	1,40 (C ₃ —C _{бенз}) *	—
Угол, град	115 (CNC) *	122,7 (NC ₂) **	122,2 (NC ₄ C ₃) **	120 (CCC)* _{бенз}

В полимерах ПФХ-1 и ПФХ-2 мостиковая связь между хиноксалиновыми циклами равна связи Ph—Ph в 2,2-дихлордифениле 1,48 Å [12]. Кислородный мостик между хиноксалиновыми циклами в полимерах ПФХ-3—ПФХ-8 и в дифенилоксидном фрагменте ПФХ-2 и ПФХ-6 можно считать одинаковыми и аппроксимировать параметрами кислородного мостика в полифениленоксиде, исследованном рентгенографически. Угол Ph—O—Ph равен 126°, связь Ph—O—1,36 Å [13]. Бензофеноновый фрагмент ПФХ-7 и ПФХ-8 построен по аналогии с дибромбензофеноном [14]. Угол Ph—CO—Ph равен 126°, а связь Ph—CO 1,52 Å несколько больше, чем в 3,3'-дибромбензофеноне, где она равна 1,50 Å, так как в этом случае атомы брома, находящиеся в *мета*-положении к связи Ph—CO, приводят к небольшому ее сокращению.

При построении нафтилимидного цикла (ПФХ-5) в предположении, что он плоский, были использованы данные об 1-метил-2,5-пиперазидионе [15]. Ниже приведены длины связей и углы нафтилимидного цикла, имеющего следующее строение:



Длина связи, Å	1,33 ($a_1 = a_6$) ***	1,51 ($a_2 = a_5$) ***	1,40 ($a_3 = a_4$) ***
Угол, град	124 (α_1) ***	118 ($\alpha_2 = \alpha_6$) ***	120 ($\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5$) **

В этом случае расстояние N...N составило 7,12 Å. Расстояние Ph—N принято равным расстоянию Ph—N, 1,39 Å в молекуле 4-бромо-2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолона [16].

При синтезе ПФХ образуются три изомера, отличающиеся только положением фенильных заместителей у хиноксалинового фрагмента относительно связи между циклами Ph—Ph в ПФХ-1 и ПФХ-2 или кислородного мостика в остальных полимерах [17]. Обозначим изомером I такой изомер, в котором полимерная цепь продолжается в положениях 1,1' по отношению к хиноксалиновому фрагменту (см. изображение хиноксалинового цикла), в изомере II полимерная цепь продолжается в положениях 2,2', а в изомере III — в положениях 1,2'.

При расчете конформационных параметров макромолекул полифенилхиноксалинов в качестве повторяющейся структурной единицы во всех случаях, кроме ПФХ-3, рассматривали изомер III. Для ПФХ-3 рассчитывали параметры для всех трех изомеров.

В табл. 1 приведены геометрические параметры повторяющихся структурных единиц ПФХ при сделанных выше допущениях об их строении. Во всех случаях за начальное положение принимали цепь в *транс*-конфигурации, угол поворота вокруг виртуальной связи $\varphi = 0^\circ$. В тех случаях, когда виртуальная связь $C_1 \dots C_6 = 4,67$, проходящая внутри хиноксалинового цикла (табл. 1), образует *цис*-конформацию, вращение запрещено, угол $\varphi = 180^\circ$.

* Данные работы [11].

** Вычисленные значения.

*** Данные работы [15].

Геометрические параметры структурной единицы полифенилхиноксалинов

Полимер	Виртуальная связь, Å	Угол θ^* , град	Условия вращения; $\angle\phi$, град	Полимер	Виртуальная связь, Å	Угол θ^* , град	Условия вращения; $\angle\phi$, град
ПФХ-1	$l_1=4,67$	30	Запрещено; 180	ПФХ-6	$l_1=4,88$	14	Запрещено; 0
	$l_2=1,48$	12	Свободное		$l_2=1,36$	54	Свободное
	$l_3=4,88$	14	Запрещено; 0		$l_3=1,36$	12	Свободное
	$l_4=5,74$	29	Свободное		$l_4=4,67$	30	Запрещено; 180
ПФХ-2	$l_1=4,67$	30	Запрещено; 180	ПФХ-7	$l_5=5,62$	54	Свободное
	$l_2=1,48$	12	Свободное		$l_6=5,62$	29	Свободное
	$l_3=4,88$	14	Запрещено; 0		$l_1=4,88$	14	Запрещено; 0
	$l_4=5,64$	29	Свободное		$l_2=1,36$	54	Свободное
ПФХ-3	$l_5=5,64$	54	Свободное	$l_3=1,36$	12	Свободное	
	$l_1=4,88$	14	Запрещено; 0	$l_4=4,67$	30	Запрещено; 180	
	$l_2=1,36$	54	Свободное	$l_5=5,80$	54	Свободное	
	$l_3=1,36$	12	Свободное	$l_6=5,80$	29	Свободное	
ПФХ-4	$l_4=4,67$	30	Запрещено; 180	ПФХ-8	$l_1=4,88$	14	Запрещено; 0
	$l_5=5,74$	29	Свободное		$l_2=1,36$	54	Свободное
	$l_1=4,88$	14	Запрещено; 0		$l_3=1,36$	12	Свободное
	$l_2=1,36$	54	Свободное		$l_4=4,67$	30	Запрещено; 180
ПФХ-5	$l_3=1,36$	12	Свободное	$l_5=1,48$	30	Свободное	
	$l_4=4,67$	30	Запрещено; 0	$l_6=2,44$	30	Запрещено; 180	
	$l_5=10,02$	29	Свободное	$l_7=1,52$	54	Свободное	
	$l_1=4,88$	14	Запрещено; 0	$l_8=1,52$	30	Свободное	
ПФХ-6	$l_2=1,36$	54	Свободное	$l_9=2,44$	30	Запрещено; 180	
	$l_3=1,36$	12	Свободное	$l_{10}=1,48$	29	Свободное	
	$l_4=4,67$	30	Запрещено; 180				
	$l_5=18,44$	29	Свободное				

Таблица 2

Конформационные параметры ПФХ при свободном вращении (изомеры III)

Полимер	M_0	l_0 , Å	$\langle h^2 \rangle / M$, Å ² /моль	$A_{св}$, Å
ПФХ-1	484	16,5	2,18	64
ПФХ-2	576	21,3	1,68	45
ПФХ-3	500	17,6	1,25	35
ПФХ-4	576	21,8	1,85	49
ПФХ-5	840	30,2	2,51	71
ПФХ-6	592	22,5	1,14	30
ПФХ-7	604	22,7	1,21	32
ПФХ-8	604	23,1	0,67	17
ПФХ-3 *	500	17,2	0,75	22
ПФХ-3 **	500	18,0	2,13	59

* Для изомера I. ** Для изомера II.

Для количественной оценки размеров макромолекулярных клубков разных полимеров обычно приняты конформационные параметры $\langle h^2 \rangle / M = \langle h^2 \rangle / M_0 n$ и статистический сегмент Куна: $A = (\langle h^2 \rangle / n M_0) \cdot (M_0 / l_0) = \langle h^2 \rangle / n l_0$, где n — число повторяющихся структурных единиц в цепи; M_0 — молекулярная масса структурной единицы; l_0 — контурная длина повторяющейся структурной единицы. Контуром цепи мы называем линию, соединяющую середины виртуальных связей *. Эти параметры вычислялись

* В случае алифатических полимеров, где все связи равны, эта линия совпадает с осью симметрии в вытянутой полимерной цепи. В нашем случае она становится ломаной.

Таблица 3:

Молекулярно-массовые характеристики фракций поли-2,2-1,4-фенилен-7,7-окси-би-3-фенилхиноксалина

Фракция, №	[η], дЛ/г			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$, мл/г·моль	$S_0 \cdot 10^{15}$, см/с·дин
	N-метил- пирролидон	хлороформ	м-крезол			
1	0,23	0,27	0,38	10	28,0	—
2	0,25	0,32	—	11	28,0	—
3	0,27	0,29	0,31	12	42,2	—
4	0,35	0,43	0,48	20	33,8	—
5	0,38	0,48	0,52	22	30,8	—
6	0,39	0,50	—	24	24,6	0,83
7	0,50	0,60	0,71	38	19,0	1,05
8	0,54	0,76	—	42	16,4	1,10
9	0,56	0,73	0,79	45	19,6	—
10	0,59	0,89	—	55	15,0	1,25
11	0,63	0,82	0,95	50	16,2	—
12	0,72	0,95	—	68	13,6	1,36
13	0,74	1,00	—	75	12,6	1,38
14	0,79	1,12	—	90	11,0	1,50
15	0,86	1,15	—	93	10,0	1,56
16	0,92	1,35	1,54	110	10,0	1,60
17	0,98	1,45	—	118	10,0	1,75
18	1,05	1,37	1,70	133	9,4	1,82
19	1,09	1,38	1,75	147	9,4	—
20	1,23	1,66	2,20	167	10,2	—
21	1,26	1,76	—	192	9,6	2,20
22	1,58	2,20	—	250	7,9	2,43
23	1,62	2,40	—	234	8,0	2,70
24	1,72	2,49	—	345	7,3	2,95
25	1,86	2,81	—	370	6,6	3,00

на ЭВМ методом Монте-Карло по методике работы [18], в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей, за исключением связей, проходящих через хиноксалиновый цикл, так как они не являются продолжением связи до и после цикла (например, связи l_1 и l_3 в ПФХ-1 и ПФХ-2 или l_1 и l_4 в ПФХ-3 — ПФХ-8).

В работах Тонелли [19–21] расчетами карт конформационной энергии поликарбонатов и полифениленоксидов показано, что минимум свободной энергии взаимодействия соседних звеньев в цепи с равной вероятностью приходится на углы поворота вокруг виртуальных связей, содержащих ароматические циклы, равные 0 или 180°, что статистически означает свободное вращение.

В табл. 2 приведены значения статистического сегмента $A_{св}$ полифенилхиноксалинов, вычисленные для изомера III. Для ПФХ-3 приведены данные для всех трех изомеров. Сравнение ПФХ-1 и ПФХ-3 показывает, что введение кислорода между хиноксалиновыми циклами приводит к значительно большему увеличению гибкости, чем введение кислорода между фенильными циклами в дифенилоксидном фрагменте ПФХ-2.

Сравнение ПФХ-3,4,5 показывает, что при увеличении только одной виртуальной связи от 5 до 18 Å гибкость полимерной цепи резко уменьшается и сегмент Куна возрастает от 33 до 71 Å. Замена в ПФХ-6 атома кислорода на карбонильную группу (ПФХ-7) мало меняет гибкость, в то же время замена карбонильной группы в пара-положении ПФХ-7 на мета-положение в ПФХ-8 приводит к уменьшению величины сегмента Куна почти вдвое, т. е. к сильному увеличению равновесной гибкости.

Таким образом, изменяя химическое строение полимерной цепи, можно широко варьировать гибкость (от 17 до 71 Å) внутри одного класса полимеров. Проведенный нами для изомера III сравнительный анализ гибкости полимеров ПФХ-1 — ПФХ-8 в равной степени справедлив и для двух:

других изомеров, так как относительные изменения параметров гибкости при переходе от одного полимера к другому останутся теми же.

Для сравнения теоретических параметров макромолекулярного клубка, вычисленных при свободном вращении, с размерами клубка в разбавленном растворе мы выбрали ПФХ-3 и провели расчеты конформационных параметров из экспериментальных значений вязкости $[\eta]$, констант седиментации S_0 и молекулярных масс \bar{M}_w узких фракций. В табл. 3 приведены

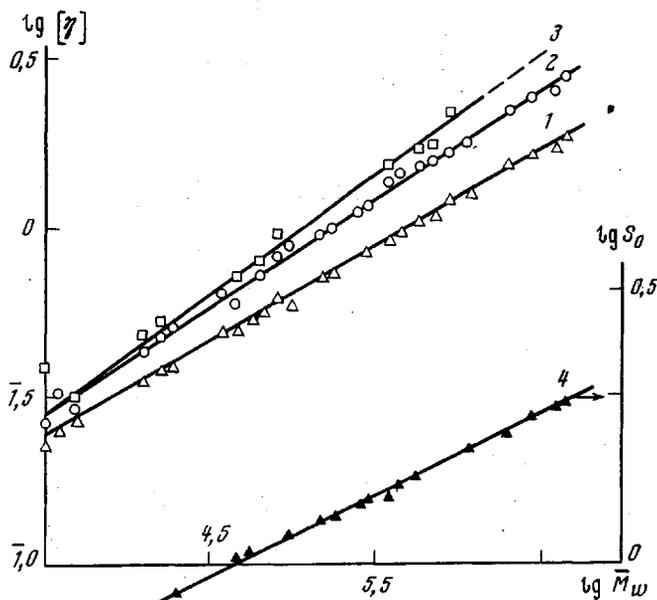


Рис. 1. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w фракций ПФХ-3 в N-метилпирролидоне (1), хлороформе (2), *m*-крезоле (3) и S_0 от \bar{M}_w в N-метилпирролидоне (4)

значения характеристической вязкости в N-метилпирролидоне (МП), хлороформе и в *m*-крезоле, S_0 , \bar{M}_w и второго вириального коэффициента A_2 в МП для узких фракций четырех образцов ПФХ-3.

Исследованные образцы ПФХ-3 были синтезированы по методике работы [22] в среде *m*-крезола и хлористого метилена и расфракционированы по методике работы [23]. Методики измерения вязкости, констант седиментации, молекулярной массы, удельного парциального объема полимера и плотности растворителя МП приведены в работе [24]. Удельный парциальный объем $\bar{v}=0,724 \text{ см}^3/\text{г}$, плотность $\rho_0=1,032 \text{ г/см}^3$ при 25° , вязкость $\eta_0=1,634 \text{ стюз}$ при 25° .

На рис. 1 приведены в двойных логарифмических координатах зависимости $[\eta]$ и S_0 от \bar{M}_w , которым отвечают следующие параметры уравнений Марка — Куна — Хаувинка: $[\eta]=K_1 M^a$ и $S_0=K_2 M^{(1-b)}$, $[\eta]_{\text{МП}}=12,9 \cdot 10^{-4} M^{0,57}$; $[\eta]_{\text{ХЛ}}=7,2 \cdot 10^{-4} M^{0,64}$; $[\eta]_{\text{м-кр}}=4,0 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$; $S_{0\text{МП}}=6,4 \cdot 10^{-16} M^{0,48}$.

Значения показателя степени a , как видно из приведенных выше уравнений, и величина $[\eta]$ (табл. 3) сильно меняются в зависимости от природы растворителя, а значение $b_{\text{эсп}}$ равно значению $b_{\text{теорет}}$, вычисленному из соотношения $b=(a+1)/3$. Это свидетельствует о том, что гидродинамические свойства фракций ПФХ-3 в N-метилпирролидоне аналогичны свойствам обычных алифатических полимеров не в θ -условиях (A_2 не равно нулю, табл. 3). Значение $(1-b) \sim 0,5$, а это означает, что в этом случае, какой бы моделью мы ни воспользовались для аппроксимации поведения макромолекул в растворе и расчета конформационных параметров, должны получиться близкие результаты.

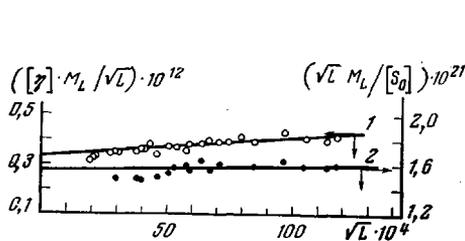


Рис. 2. Зависимость $[\eta]M_L/\sqrt{L}$ от \sqrt{L} (1) и $\sqrt{L}M_L/[S_0]$ от \sqrt{L} (2) для ПФХ-3

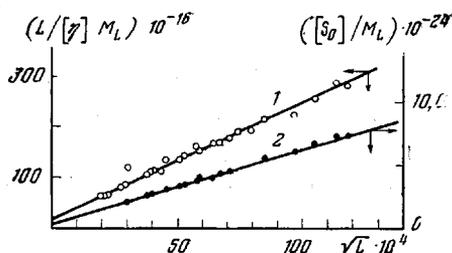


Рис. 3. Зависимость $L/[\eta]M_L$ от \sqrt{L} (1) и $[S_0]/M_L$ от \sqrt{L} (2) для ПФХ-3

По-видимому, отклонения от гауссова непроницаемого клубка, обусловленные разбуханием клубка в неидеальном растворителе N-метилпирролидоне и конечной длиной цепи, в данном случае незначительны. Поэтому использование экспериментальных данных для оценки статистического сегмента не требует решения вопроса о выборе модели, соответствующей поведению клубка ПФХ-3 в МП. Мы рассчитали сегмент Куна по уравнениям работ [25–28]

$$\frac{[\eta]M_L}{\sqrt{L}} = \Phi_0 A^{3/2} + 0,51 \Phi_0 B M_L^2 \sqrt{L} \quad (1)$$

$$\frac{\sqrt{L} M_L}{[S_0]} = P_0 N_A A^{3/2} + 0,2 P_0 N_A \frac{B}{A} M_L^2 \sqrt{L} \quad (2)$$

$$\frac{L}{[\eta]M_L} = \frac{\sqrt{L}}{\Phi_0 A^{3/2}} + \frac{2,15}{A} \left(\ln \frac{A}{d} - \gamma \right) \quad (3)$$

$$\frac{[S_0]}{M_L} = \frac{1,843}{3\pi N_A} \sqrt{\frac{L}{A}} + \frac{1}{3\pi N_A} \left(\ln \frac{A}{d} - \gamma \right), \quad (4)$$

где L — контурная длина полимерной цепи с молекулярной массой M ; $M_L = M/l_0$; $[S_0] = \frac{S_0 \eta_0}{(1-\nu_{r0})}$; $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$ ($[\eta]$ в $\text{дл}/\text{г}$); $P_0 = 5,11$; N_A — число

Авогадро; B — термодинамический потенциал, включающий эффект исключенного объема; γ — постоянная, которая в нашем расчете не играла роли, потому что мы не рассчитывали толщину цепи d . При экстраполяции по уравнениям Фиксмана — Штокмайера (1) и Кови (2) мы не учитывали точки, соответствующие низкомолекулярным фракциям, так как для них инвариант Флори $\Phi^{1/2} P^{-1}$ не постоянен.

Графические зависимости, соответствующие этим уравнениям, приведены на рис. 2 и 3 и использованы нами для нахождения экспериментальных значений статистического сегмента A . Оказалось, что статистический сегмент, вычисленный из данных седиментации по уравнениям (2) и (4), одинаков для обеих моделей, лежащих в основе расчета ($A = 26 \text{ \AA}$). Значения A , вычисленные из вискозиметрических данных, различаются ($A = 24$ и 29 \AA по уравнениям (1) и (3) соответственно). На наш взгляд, это расхождение связано с тем, что в условиях вращательного трения исключенный объем сказывается в большей степени, чем в условиях поступательного, так как

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{\langle h_0^2 \rangle^{3/2} \alpha^3}{M}, \quad \text{а } [S_0] = \frac{M}{N_A P_0 \langle h_0^2 \rangle^{3/2} \alpha}$$

где α — фактор исключенного объема. Поэтому при сравнении с $A_{\text{св}}$ мы

пользовались величинами сегмента Куна, полученными экспериментально из седиментационных данных, т. е. $A_{\text{экс}} = 26 \text{ \AA}$.

Так же как и для большинства циклоцепных полимеров [1-8], для полифенилхиноксалинов можно с достаточной уверенностью считать, что $A_{\text{экс}} \cong A_{\text{св}}$. В этом случае экспериментально полученная величина статистического сегмента может служить критерием для суждения об изомерном составе полифенилхиноксалинов. Значения $A_{\text{св}}$, рассчитанные для всех трех изомеров ПФХ-3, приведены в табл. 2. Исходя из величины $A_{\text{экс}} = 26 \text{ \AA}$, можно с уверенностью утверждать, что ни один из изомеров не присутствует в чистом виде, т. е. результаты исследования невозмущенных размеров не противоречат предположению, высказанному ранее [17], что все три изомера могут присутствовать в реакционной смеси.

Таким образом, экспериментальное исследование конформационных параметров макромолекул ПФХ-3 показало, что статистический сегмент этого полимера не намного больше, чем у алифатических полимеров (например, для полиэтилена $A_{\text{экс}} = 12,4 \text{ \AA}$, для полистирола $A_{\text{экс}} = 20 \text{ \AA}$ [29]). Конформационные параметры, рассчитанные для восьми полифенилхиноксалинов различного строения и экспериментально найденные для ПФХ-3, показывают, что, изменяя структуру звена полимерной цепи, можно менять гибкость этих полимеров в широких пределах: от приближающейся к гибкости алифатических полимеров до 71 \AA . Кроме того, экспериментальное исследование термодинамической гибкости позволило подтвердить вывод о разноразнообразности полимерной цепи полифенилхиноксалинов.

Высокая термодинамическая гибкость ПФХ-3 проявляется в свойствах высокой эластичности. По данным работы [30], удлинение ϵ при растяжении для этого полимера составляет 160% , т. е. того же порядка, что и для обычных эластомеров.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2002, 1964.
2. С. А. Павлова, В. В. Коршак, Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., А9, 2624, 1967.
3. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., А13, 2653, 1971.
4. Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. М. Цейтлин, Н. С. Забельников, К. А. Криштул, Высокомолек. соед., В15, 428, 1973.
5. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Н. М. Кацова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., В15, 816, 1973.
6. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Н. А. Скворцова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А13, 2348, 1971.
7. P. J. Akers, G. Allen, M. Bethell, Polymer, 9, 575, 1968.
8. A. Spatorico, J. Polymer. Sci., Polymer. Phys. Ed., 12, 159, 1974.
9. A. Stepien, M. Grabowski, M. Cygler, E. Wajsman, Acta Crystallogr., B32, 2048, 1976.
10. Гетероциклические соединения, т. 6, Изд-во иностр. лит. 1960, стр. 373.
11. R. Wheatley, Acta Crystallogr., 10, 182, 1957.
12. Ch. R. Romyg, H. M. Seip, I. M. Anessen, Acta Chem. Scand., A28, 508, 1974.
13. J. Boon, E. P. Magre, Macromolec. Chem., 126, 130, 1969.
14. S. Ramaseshan, K. Venkatesan, Experimentia, 14, 237, 1958.
15. O. S. Brüner, Gazz. chim. ital., 104, 1977, 1974.
16. P. Romain, Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 81, 35, 1958.
17. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Н. М. Беломоина, Л. Л. Кашургина, Высокомолек. соед., А19, 2760, 1977.
18. S.-S. A. Pavlova, G. I. Timofeeva, I. A. Ronova, L. A. Pankratova, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 18, 1, 1980.
19. A. E. Tonelli, J. Polymer. Sci., Polymer. Letters Ed., 11, 441, 1973.
20. A. E. Tonelli, Polymer Preprints, 13, 1023, 1972.
21. A. E. Tonelli, Macromolecules, 5, 558, 1972.
22. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Ш. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомолек. соед., А16, 1770, 1974.
23. A. Gordienko, Faserforsch., und Textiltechn., 4, 499, 1953.

24. Г. И. Тимофеева, С. А. Кроян, И. А. Рогова, С. А. Павлова, Е. С. Кронгауз, А. Н. Травникова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, **A21**, 60, 1979.
25. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *Polymer*, **C1**, 137, 1965.
26. G. Gowie, S. Bywater, *Polymer*, **6**, 197, 1965.
27. J. Hearst, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1425, 1962.
28. J. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1062, 1963.
29. П. Флори, *Статистическая механика полимерных молекул*, «Мир», 1971, стр. 54.
30. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, Э. В. Геращенко, В. И. Сидорова, В. Ф. Блинов, *Пластмассы*, 1977, № 4, 30.

**DEPENDENCE OF CONFORMATIONAL PARAMETERS
OF POLYPHENYLQUINOXALINES ON CHEMICAL
STRUCTURE OF CHAIN**

*Pavlova S.-S. A., Timofeyeva G. I., Rogova I. A., Kroyan S. A.,
Krongauz Ye. S., Travnikova A. P., Korshak V. V.*

Summary

Using the Monte-Carlo method, the conformational parameters of polyphenylquinoxalines of various structure have been calculated under assumption of free rotation around virtual bonds. The analysis elucidating the influence of chemical structure of alternating unit on the value of the statistical segment A_{cb} , was fulfilled. Taking poly-[2,2'-(1,4-phenylene)7,7'-oxy-bis-(3-phenylquinoxaline)] as an example, it was shown that the magnitude A_{cb} and the experimental value of the statistical unit evaluated from the data of sedimentation and viscosity of fraction solutions, are in good agreement.