

УДК 541.64:535:539.199:546.226

**ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ
МОЛЕКУЛ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

*Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И.,
Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В.,
Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н.*

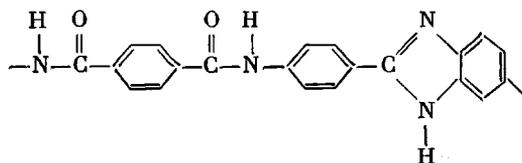
Методами двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии в широком диапазоне молекулярных масс исследованы оптические и конформационные свойства макромолекул полиамидбензимидазола в концентрированной серной кислоте. Определены оптическая анизотропия сегмента $\alpha_1 - \alpha_2 = 4300 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ и равновесная жесткость молекул полиамидбензимидазола. Число мономерных звеньев в сегменте $S=25$, соответственно длина сегмента Куна составляет $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Показано, что несколько меньшая по сравнению с другими пара-ароматическими полиамидами равновесная жесткость молекул полиамидбензимидазола определяется углом $\sim 24^\circ$ между двумя примыкающими к гетероциклу связями вращения.

Изучение молекулярных свойств ряда ароматических полиамидов в растворах [1—4] показало, что решающую роль в формировании конформации макромолекулы играют *транс*-конфигурация амидной группы и *пара*-включение бензольного кольца [5, 6]. Наличие конформации «колечатого вала» [5, 6] обуславливает большую оптическую анизотропию молекул [1, 2, 4] ароматических полиамидов, значительную равновесную жесткость их молекул, уникальные свойства сверхвысокомодульных волокон на основе этих полимеров. Некоторые изменения строения мономерного звена, например замещение водорода амидной группы на метильную группу [7] или введение в мономерное звено поли-*n*-фенилен-терефталамида тетрафенилметановой группировки [8], могут существенно изменить конформацию и свойства молекул.

С целью дальнейшего изучения влияния строения мономерного звена на конформацию молекул ароматических полиамидов в настоящей работе методами двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии исследованы оптические свойства полиамидбензимидазола (ПАБИ) в растворах в концентрированной серной кислоте.

Ранее [9] были изучены гидродинамические свойства этого полимера в ДМАА и в 96%-ной серной кислоте. Установлено, что полиамидбензимидазол относится к жесткоцепным полимерам.

Молекулярная цепь исследуемого полимера отличается от цепи поли-*n*-фенилен-терефталамида наличием гетероцикла



С целью максимального расширения интервала ММ исследуемого полимера пролегли три фракционирования образцов полиамидбензимидазола, существенно различающихся характеристическими вязкостями $[\eta]$ в серной кислоте: $[\eta]=4,7 \cdot 10^{-1}$ (I); $2,2 \cdot 10^{-1}$ (II) и $0,13 \cdot 10^{-1}$ м³/кг (III). Фракционирование выполняли методом дробного осаждения из растворов в ДМАА и ДМСО этиловым спиртом. Это позволило получить фракции полимера в интервале характеристических вязкостей от $0,07 \cdot 10^{-1}$ до $5,6 \cdot 10^{-1}$ м³/кг (таблица). Молекулярные массы M образцов были определены в работе [9] методами диффузии, седиментации и вискозиметрии.

Двойное лучепреломление в потоке в 96%-ной серной кислоте измеряли визуальным методом в тефлоновом динамооптиметре [1, 2] с внутренним ротором высотой $6 \cdot 10^{-2}$ м при величине зазора между ротором и статором $5,5 \cdot 10^{-4}$ м. Был использован компенсатор толщиной $0,0323 \lambda$ (λ – длина волны падающего света, равная $5320 \cdot 10^{-10}$ м).

Оптические и гидродинамические характеристики фракций полиамидбензимидазола в серной кислоте

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^1$	$M \cdot 10^{-4}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^3$	$[\chi/g] \cdot 10^5$	G
1	5,60	6,430	320	19,20	0,593
2	4,70	5,380	340	15,00	0,630
3	5,10	4,960	325	10,40	0,615
4	4,80	7,500	325	11,50	0,463
5	4,70	5,380	347	10,00	0,483
6	4,20	3,300	350	7,80	0,625
7	4,10	3,380	315	8,00	0,640
8	3,80	3,650	355	7,10	0,569
9	3,60	3,850	375	6,00	0,481
10	4,00	3,460	360	6,50	0,521
11	3,30	3,250	305	5,00–5,60	0,550
12	3,00	2,800	350	4,60	0,609
13	2,80	3,000	300	4,50–4,90	0,622
14	2,58	1,740	354	3,00–3,40	0,690
15	2,37	2,300	320	3,14	0,638
16	2,40	2,800	298	2,60	0,430
17	2,20	2,040	318	3,00	0,741
18	1,92	1,650	286	1,84	0,646
19	1,80	1,280	285	1,70	0,819
20	1,15	1,140	274	1,10	0,932
21	0,50	0,660	250	0,30	1,008
22	0,40	0,506	200	0,30	1,645
23	0,30	0,269	157	–	–
24	0,20	0,214	140	–	–
25	0,28	0,192	143	–	–
26	0,13	0,208	94–110	–	–
27	0,20	0,156	95	–	–
28	0,20	0,174	92	–	–
29	0,14	0,155	96	–	–
30	0,12	0,183	77	–	–
31	0,09	0,093	56	–	–
32	0,10	0,084	64	–	–
33	0,08	0,087	32,5	–	–
34	0,07	0,096	28,6–35,0	–	–

На рис. 1 приведен график зависимости величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для фракции 2 в H_2SO_4 . Характеристические величины двойного лучепреломления в потоке $[n]$ получены из графиков рис. 2 экстраполяцией величин $\Delta n/gc\eta_0$ на нулевую концентрацию раствора c и на нулевой градиент скорости g . В таблице представлены величины приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$.

Для всех образцов и фракций ПАБИ с величинами $[\eta] \geq 0,4 \cdot 10^{-1}$ обнаружено изменение угла ориентации α с градиентом скорости потока, и тем больше, чем больше ММ фракции (рис. 3). Характеристические углы ориентации $[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0; c \rightarrow 0} \left(\frac{45^\circ - \alpha}{g} \right)$ определены из графиков рис. 4 и приведены в таблице.

ММ всех исследованных образцов и фракций ПАБИ, представленные в таблице, определены ранее [9] из измерений поступательной диффузии и характеристических вязкостей растворов ПАБИ.

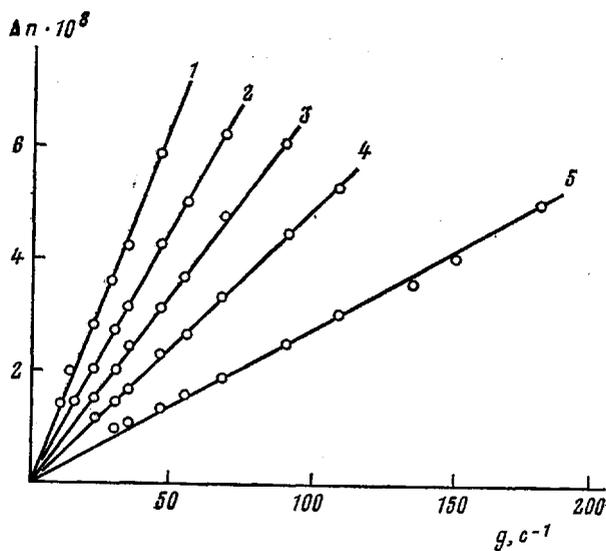


Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления в потоке Δn от градиента скорости потока g для раствора фракции 2 ПАБИ в серной кислоте. Концентрация раствора, $\text{кг}/\text{м}^3$: 1 - 0,29; 2 - 0,21; 3 - 0,175; 4 - 0,11; 5 - 0,06

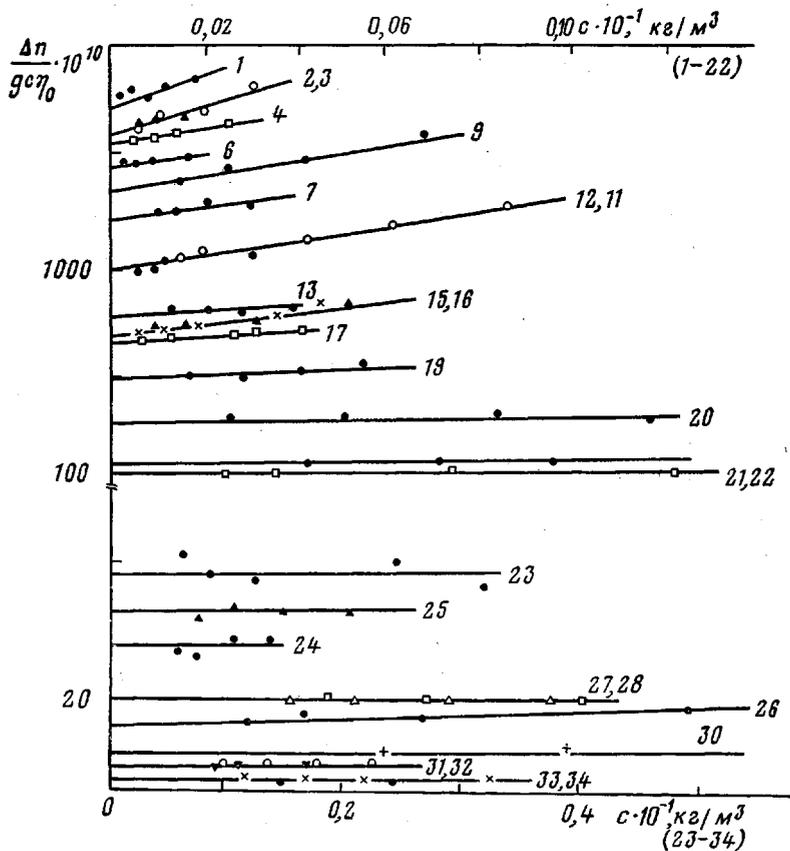


Рис. 2. Зависимость величины $\Delta n / g c \eta_0$ от концентрации раствора c для различных фракций ПАБИ в серной кислоте. Здесь и на рис. 3, 4 номера прямых соответствуют номерам фракций полиамидбензимидазола в таблице

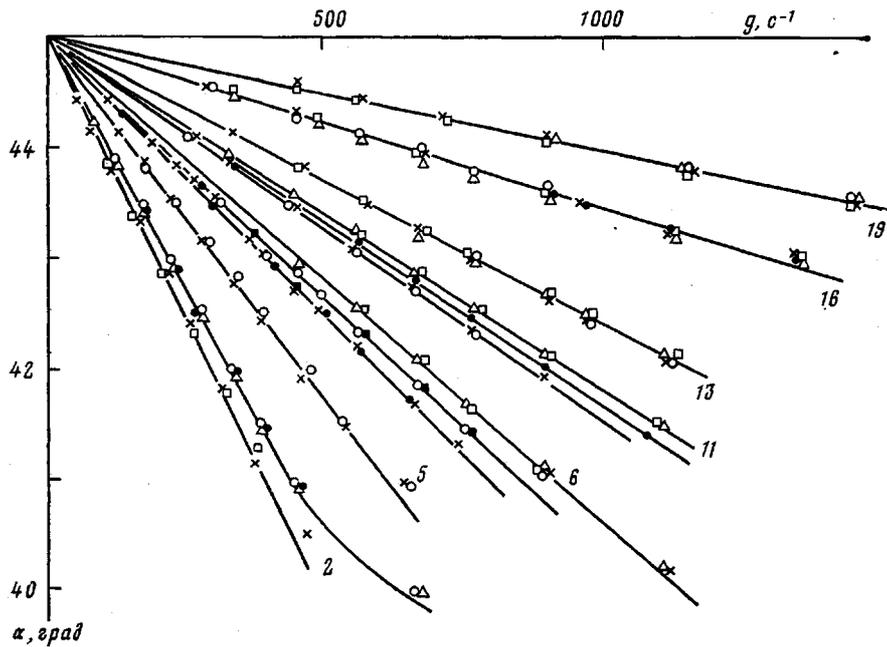


Рис. 3. Зависимость угла ориентации молекул α от градиента скорости потока g . Разные точки соответствуют различным концентрациям растворов

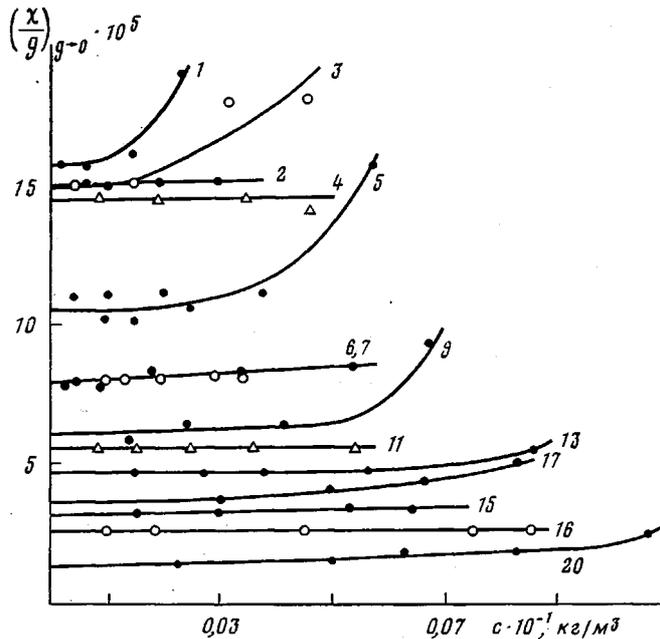


Рис. 4. Зависимость величины $(\chi/g)_{g \rightarrow 0} = \left(\frac{45^\circ - \alpha}{g} \right)_{g \rightarrow 0}$ от концентрации раствора с ПАБИ в серной кислоте

Характеристические вязкости $[\eta]$ определяли в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя 64 с. Все измерения выполняли при 21° в 96%-ной серной кислоте с вязкостью $\eta_0 = 23 \cdot 10^{-3}$ Па·с и плотностью $d = 1,834 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

Из рис. 1, 2 и таблицы видно, что, как и для ранее исследованных ароматических полиамидов, в потоке растворов ПАБИ в концентрированной серной кислоте обнаружено положительное двойное лучепреломление.

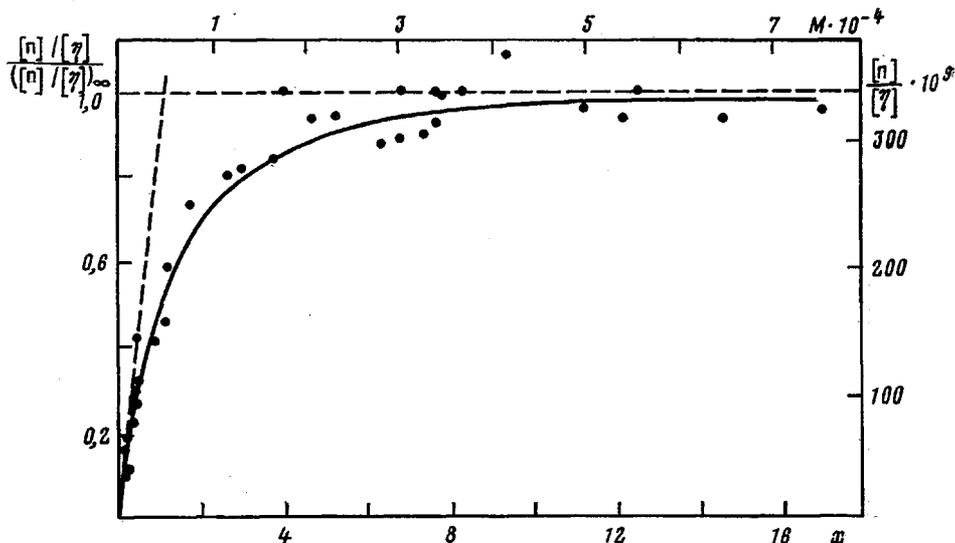


Рис. 5. Зависимость величин $[\eta]/[\eta]$ и $([\eta]/[\eta])/([\eta]/[\eta])_{\infty}$ от M и параметра $x=2L/A$ для молекул ПАБИ в серной кислоте. Кривая — теоретическая зависимость [16], точки — экспериментальные данные

Положительный знак эффекта Максвелла соответствует большей поляризуемости молекулы в направлении ее геометрической оси, что является следствием наличия фенильных циклов в основной цепи молекул ПАБИ.

Величина наблюдаемого для растворов ПАБИ двойного лучепреломления сопоставима только с величинами $[\eta]/[\eta]$ для наиболее жесткоцепных полиамидов — поли-*n*-бензамида [1] и поли-*n*-фенилентерфаламида [2].

На рис. 5 представлено изменение приведенного двойного лучепреломления ПАБИ $[\eta]/[\eta]$ в серной кислоте в зависимости от ММ фракций. Видно, что в исследованной широкой области ММ двойное лучепреломление изменяется на порядок (таблица).

Как подчеркивалось ранее [10], изменение $[\eta]/[\eta]$ при изменении M является однозначным экспериментальным критерием жесткоцепного строения исследуемых макромолекул.

Изучение зависимости $[\eta]/[\eta]$ от M позволяет определить основные конформационные характеристики полимерной молекулы — оптическую анизотропию мономерного звена Δa и равновесную жесткость, количественно выраженную персистентной длиной цепи a или длиной статистического сегмента Куна A [11].

Современные теории [12–15] описывают зависимость величины двойного лучепреломления $[\eta]$ (соответственно $[\eta]/[\eta]$) от M для ряда моделей молекулы с учетом одного параметра молекулы $x=L/a=2L/A$ (L — контурная длина цепи).

В настоящей работе используется теория [16], учитывающая изменение асимметрии формы молекулярной цепи с ее удлинением и приводящая к соотношению

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} / \left(\frac{[\eta]}{[\eta]} \right)_{\infty} = \delta(x) / \delta_m \quad (1)$$

Здесь $([\eta]/[\eta])_{\infty}$ — асимптотический предел величины $[\eta]/[\eta]$ при $x \rightarrow \infty$, где параметр $x=2L/A$, $\delta(x)$ — функция параметра x , табулированная в работе [16], а величина δ_m — предельное значение функции $\delta(x)$ при $x \rightarrow \infty$, зависящее от выбора предельной величины асимметрии формы клубка p_{∞} ($\delta_m=0,57$ при $p_{\infty}=2,5$).

Показано [16], что кривая зависимости $[\eta]/[\eta]$ от M , определяемая функцией $\delta(x)$, имеет начальный наклон $([\eta]/[\eta])/M_{M \rightarrow 0} = B\Delta a M_0 = B\beta_m$,

а асимптотический предел $([\eta]/[\eta])_{M \rightarrow \infty} = B\beta_M M_S \delta_m$, где B — оптический множитель, равный

$$B = (4\pi/45kTn_s)(n_s^2 + 2)^2, \quad (2)$$

а β_M — оптическая анизотропия полностью выпрямленной червеобразной цепи, приходящаяся на единицу ММ. Очевидно, $\beta_M = \Delta a/M_0$; M_S — ММ сегмента: $M_S = M_0 S$; S — число мономерных звеньев в сегменте, n_s — показатель преломления растворителя ($n_s = 1,43$ для 96%-ной серной кислоты), k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

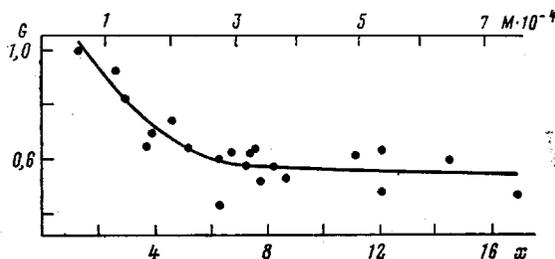


Рис. 6. Зависимость величины $G = [\chi/g]RT/M[\eta]\eta_0$ от M и параметра x для фракций ПАБИ в серной кислоте

Если экспериментальные данные позволяют надежно определить и начальный наклон и предел кривой $[\eta]/[\eta]$ в зависимости от M , то можно непосредственно рассчитать величины β_M (а следовательно, Δa) и значение M_S (т. е. S) из отношения предела к начальному наклону.

В нашем случае экспериментальные данные (рис. 5) охватывают очень широкую область ММ и показывают, что при достаточно малых M ($\leq 2 \cdot 10^3$) приведенное двойное лучепреломление линейно возрастает с увеличением M . В области $M > 4 \cdot 10^4$ величина $[\eta]/[\eta]$ практически достигает предельного значения $([\eta]/[\eta])_{\infty} = 340 \cdot 10^{-9}$ мс/кг. Это изменение двойного лучепреломления отражает изменение конформации молекулы в одном растворителе от конформации прямого стержня до конформации жесткого гауссова клубка.

Отношение предела к начальному наклону кривой $[\eta]/[\eta]$ в зависимости от M равно

$$\begin{aligned} & ([\eta]/[\eta])_{\infty} / \left(\frac{[\eta]}{[\eta]} \right) / M_{M \rightarrow 0} = \\ & = \frac{B\beta_M M_S \delta_m}{B\beta_M} = M_S \delta_m = S M_0 \delta_m \end{aligned} \quad (3)$$

Подстановка экспериментальных значений $([\eta]/[\eta])_{\infty}$, начального наклона и $M_0 = 355$ при $\delta_m = 0,57$ дает величину $S = 25$, что при проекции длины мономерного звена на ось молекулы ПАБИ $\lambda = 2 \cdot 10^{-9}$ м соответствует длине сегмента Куна $A = \lambda \cdot S = 5 \cdot 10^{-8}$ м.

Эти величины S и A соответствуют большой равновесной жесткости молекул ПАБИ, сопоставимой с жесткостью других пара-ароматических полиамидов [6].

Из начального наклона кривой $[\eta]/[\eta]$ в зависимости от M определяется оптическая анизотропия мономерного звена молекулы ПАБИ $\Delta a = 300 \cdot 10^{-31}$ м³. Это соответствует строению мономера ПАБИ, содержащего три анизотропных фенильных цикла в каждом звене.

Изменение двойного лучепреломления при изменении ММ, фиксируемое экспериментально, можно сопоставить с ходом теоретической кривой, используя экспериментальные значения $([\eta]/[\eta])_{\infty}$ и A . Такое построение выполнено на рис. 5. Кривая — теоретическая зависимость (1), точки —

экспериментальные значения $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ при соответствующих значениях M и $A=5 \cdot 10^{-8}$ м.

Характеристический угол ориентации молекул ПАБИ в потоке $[\chi/g]$ благодаря высокой вязкости концентрированной серной кислоты η_0 измерен в сравнительно широком диапазоне ММ и, как видно из таблицы, существенно зависит от M .

Теории гидродинамического поведения цепных молекул связывают величину $[\chi/g]$ с M частиц следующим соотношением

$$[\chi/g] = GM[\eta]\eta_0/RT \quad (4)$$

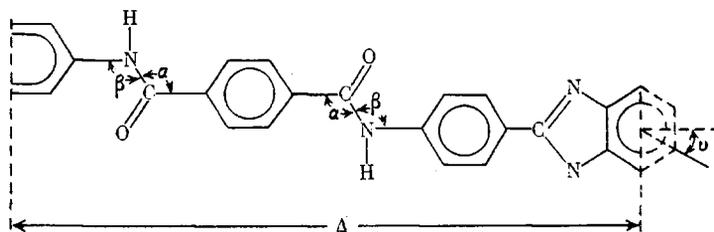
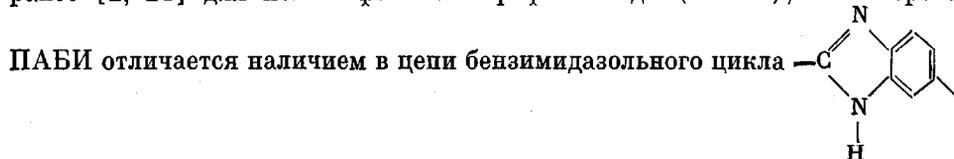
Теоретическое значение коэффициента G определяется свойствами модели, принятой для описания гидродинамического поведения частицы в потоке [17–19]. Оно зависит от степени гибкости макромолекулы и от гидродинамического взаимодействия в цепи. Для кинетически жестких гауссовых клубков [18] величина G значительно выше, чем для гибких [17, 19], и слабо зависит от гидродинамического взаимодействия.

Рассчитанный по формуле (4) для исследованных фракций ПАБИ коэффициент G в широком диапазоне ММ колеблется около среднего значения $0,62 \pm 0,08$. Эта величина коэффициента G хорошо соответствует значениям G для молекул, моделируемых кинетически жестким гауссовым клубком [18] или кинетически жесткой червеобразной цепью [16].

Если представить графическое изменение величины G при изменении ММ (рис. 6), то можно отметить, как это подчеркивалось ранее [20], некоторое увеличение G с уменьшением M . Однако большая погрешность определения угла ориентации α и соответственно $[\chi/g]$ в области малых M не позволяет сделать количественные выводы относительно изменения величины во всем диапазоне ММ.

Таким образом, экспериментальные данные как по величине двойного лучепреломления, так и по углам ориентации в потоке свидетельствуют о том, что молекулы ПАБИ являются кинетически жесткими молекулярными цепями, характеризующимися размером сегмента Куна $A=5 \cdot 10^{-8}$ м.

Эта величина несколько меньше значения $A=6 \cdot 10^{-8}$ м, полученного ранее [2, 21] для поли-*n*-фенилен-терефталамида (ПТФА), от которого



(Δ — период идентичности цепи, α и β — валентные углы при атомах углерода и азота амидной группы, ϕ — угол между связями вращения, прилегающими к гетероциклу).

Некоторое уменьшение жесткости цепи *para*-ароматического полиамида при включении в нее гетероцикла можно понять, если учесть, что такое включение сопровождается поворотом *para*-ароматических осей вращения на некоторый угол ϕ . Период идентичности ПАБИ (длина $2 \cdot 10^{-9}$ м) состоит из трех звеньев (длина каждого $\approx 6,5 \cdot 10^{-10}$ м), два из которых аналогичны звеньям ПТФА, а третьим является гетероцикл. Поэтому по принципу аддитивности гибкостей [5, 22] число звеньев в сегменте Куна

в цепи ПАБИ равно

$$\frac{1}{S_{\text{ПАБИ}}} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{S_{\text{ТФА}}} + \frac{1}{S_{\text{БИ}}} \right), \quad (5)$$

где $S_{\text{ТФА}} = 600/6,5 = 92$ число звеньев в сегменте Куна для ПТФА, а $S_{\text{БИ}}$ — число их для гипотетической цепи, целиком состоящей из бензимидазольных циклов. Подстановка в выражение (5) экспериментальной величины $S_{\text{ПАБИ}} = 500/6,5 = 77$ дает $S_{\text{БИ}} = 58$ и соответственно $A_{\text{БИ}} = 375 \cdot 10^{-10}$ м.

Такой жесткости соответствует угол ϕ между двумя связями вращения, примыкающими к гетероциклу, определяемый равенством

$$S_{\text{БИ}} = \frac{\sigma^2}{\cos^2 \frac{\phi}{2}} \cdot \frac{1 + \cos \phi}{1 - \cos \phi}, \quad (6)$$

где σ — степень заторможенности вращения вокруг этих связей. Тот факт, что экспериментальное значение $S_{\text{ПАБИ}}$ и соответственно $S_{\text{БИ}}$ меньше величины $S_{\text{ТФА}}$, означает, что угол ϕ больше разности валентных углов β и α при атомах азота (β) и углерода (α) амидной группы в цепях ароматического полиамида. Допуская, что заторможенности вращения гетероцикла и амидной группы близки по порядку величины, и полагая $\sigma^2 \approx 2,5$ [5] и $S_{\text{БИ}} = 58$, по уравнению (6) находим $\phi = 24^\circ$, что разумно соответствует структуре бензимидазольного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Захарова Э. Н., Калмыкова В. Д., Воложина А. В. Двойное лучепреломление в потоке и жесткость молекул поли-пара-бензамида в растворах. — Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 5, с. 1126.
2. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Кудрявцев Г. И., Воложина А. В., Калмыкова В. Д. Динамическое двойное лучепреломление и конформация молекул поли-пара-фенилентерефталамида в растворах. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1373.
3. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Михайлова Н. А. Динамическое двойное лучепреломление и конформация молекул поли-мета-фениленизофталамида в растворах. — Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1365.
4. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Кудрявцев Г. И., Воложина А. В., Калмыкова В. Д. Динамическое двойное лучепреломление и конформация молекул ароматического полиамид-гидразидов в растворах. — Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1114.
5. Цветков В. Н. О конформации молекул жесткоцепных полиамидов в растворах. — Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 6, с. 1379.
6. Цветков В. Н. Структура мономерного звена и гибкость молекул жесткоцепных полимеров. — Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
7. Цветков В. Н., Когон М. М., Штенникова И. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Новаковский В. Б., Носова Г. И. Конформация и равновесная жесткость молекул поли(N,N'-диметил-пара-фенилентерефталамида). — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1711.
8. Tsvetkov V. N., Shtennikova I. N., Lavrenko P. N., Kolbina G. F., Okatova O. V., Rafler G., Rainish G. Konformation und Gleichgewichts-Flexibilität von Poly(tetra-phenylmethantereptalamid) — Molekülen in Lösung. — Acta polymerica, 1980, В. 31, № 7, S. 434.
9. Виговская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Гидродинамические свойства и равновесная жесткость молекул полиамидбензимидазола в диметилацетамиде и в серной кислоте. — Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1959.
10. Цветков В. Н. Физические свойства жесткоцепных полимерных молекул в растворах. — Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944.
11. Kuhn W., Kuhn H. Die Frage nach der Aufrollung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen. — Helv. Chim. acta, 1943, В. 26, S. 1394.
12. Цветков В. Н. Двойное лучепреломление в потоке растворов полужестких цепных молекул. — Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 9, с. 1468.
13. Гоглиб Ю. Я., Светлов Ю. Е. Теория динамического двойного лучепреломления в потоке для растворов полужестких (коротких) макромолекул. — Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 3, с. 621.
14. Noda I., Hearst J. Polymer Dynamics. The Shear Dependent Properties of Linear

- Polymers Including Intrinsic Viscosity, Flow Dichroism and Birefringence, Relaxation and Normal Stresses.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, № 6, p. 2342.
15. Shimada J., Yamakawa H. Intrinsic Flow Birefringence of Wormlike Chains.— *Macromolecules*, 1976, v. 9, № 4, p. 583.
 16. Цветков В. Н. К теории двойного лучепреломления в потоке в растворах жесткоцепных полимеров.— *Высокомолек. соед. А*, 1978, т. 20, № 9, с. 2066.
 17. Rouse P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymer.— *J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21, № 7, p. 1272.
 18. Chaffey Ch. Orientation d'une Macromolecule en Chaîne de Viscosité Tres Grande Interne dans un Champ de Vitesses.— *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1966, B. 63, № 10, S. 1379.
 19. Zimm B. H. Dynamics of Polymers Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss.— *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, № 2, p. 269.
 20. Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Беллева Е. В., Бойков А. А., Музафаров А. М., Емельянов В. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Двойное лучепреломление в потоке в растворах циклолинейного полидихлорсилесквиоксана.— *Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 2, с. 362.
 21. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Поживилко К. С., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Куличихина Н. А., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Двойное лучепреломление в потоке и жесткость молекул ароматических сополиамидов параструктуры.— *Высокомолек. соед. А*, 1981, т. 23, № 10.
 22. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V. Optical Anisotropy and Rigidity of Poly(cyclohexanamide), Polycaprolaktam and Their Copolymers.— *Eur. Polymer J.*, 1980, v. 16, p. 387.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24.VI.1980

**OPTICAL ANISOTROPY AND EQUILIBRIUM RIGIDITY
OF POLYAMIDE BENZIMIDAZOLE MOLECULES
IN SULFURIC ACID**

*Shtennikova I. N., Peker T. V., Garmonova T. I.,
Kolbina G. F., Avrorova L. V., Tokarev A. V.,
Kudryavtsev G. I., Tsvetkov V. N.*

Summary

The optical and conformational properties of polyamide benzimidazole (PABI) molecules in concentrated sulfuric acid have been studied in the wide molecular masses range by flow birefringence and viscometry methods. The optical anisotropy of a segment was determined: $\alpha_1 - \alpha_2 = 4300 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, as well as the equilibrium rigidity of PABI molecules. The number of monomer units in the segment is equal to 25, the length of the Kuhn segment is equal to $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$. The lesser equilibrium rigidity of PABI molecules comparing with other *para*-aromatic polyamides is determined by the $\sim 24^\circ$ angle between two rotational bonds close to the heterocycle.