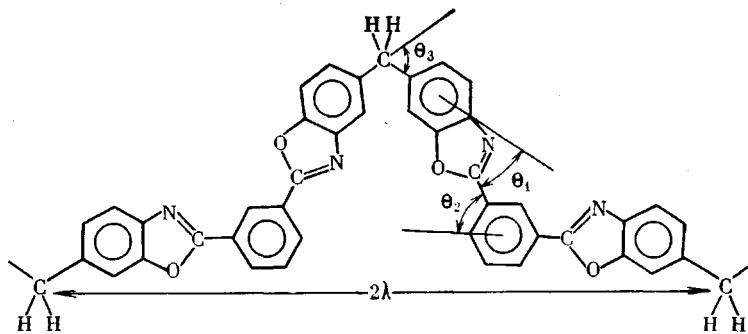


## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Новаковский В. Б., Цветков В. Н., Стрелина И. А.,  
Федоров А. Е., Коршак В. В., Русанов А. Л.,  
Казакова Г. В., Чернихов А. Я.

В ряде работ [1–4] при исследовании молекулярных характеристик полибензоксазолтерефталамидов (ПБОТ) различной структуры было установлено, что все они обладают высокой равновесной жесткостью. Цель настоящей работы — определить из гидродинамических данных молекулярные параметры полибензоксазола (ПБО), главной отличительной особенностью которого является присутствие в основной цепи группы  $\text{CH}_2$ . Структурная формула ПБО приведена ниже.



Девять образцов ПБО были получены способом катализической циклизации полиартооксиамидов в реакционных растворах [5]. В проведенных диффузионных и вискозиметрических исследованиях растворов ПБО растворителем служила 96%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\rho_0 = 1,83 \text{ г}/\text{см}^3$  и вязкостью  $\eta_0 = 0,182 \text{ г}/\text{см}\cdot\text{с}$  при 299 К. Растворы готовили при комнатной температуре в течение 2–3 сут. В течение 30 сут хранения вязкость растворов не изменялась, что указывает на отсутствие заметной деструкции полимера. Характеристическую вязкость растворов  $[\eta]$  измеряли в капиллярном вискозиметре, время течения растворителя 68 с. Среднее значение константы Хаггинаса  $K_x = 0,45$ . Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  определяли на поляризационном диффузометре по ранее описанной методике [6]. Среднее значение инкремента показателя преломления  $(0,31 \pm 0,02) \text{ см}^3/\text{г}$ . Графики зависимости дисперсии  $\overline{D^2}$  от времени  $t$  для всех образцов приведены на рис. 1. Значения  $[\eta]$  и  $D$  были использованы для определения ММ  $M_{D\eta}$  образцов по формуле

$$M_{D\eta} = \left( \frac{A_0 T}{\eta_0} \right)^3 \frac{100}{[\eta] D^3}$$

при значении гидродинамического инварианта [7]  $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ г}\cdot\text{см}^2/\text{с}^2\cdot\text{град}^4\cdot\text{моль}^4$ , поскольку  $M_{D\eta}$  исследованных ранее ПБОТ [3, 4] вычисляли при тех же значениях  $A_0$ . Полученные значения  $M_{D\eta}$ , а также  $[\eta]$  и  $D$  образцов приведены в таблице. Как видно, исследованные образцы перекрывают интервал  $M_{D\eta}$  от  $1 \cdot 10^4$  до  $6 \cdot 10^4$ . В этой области зависимости  $[\eta]$  и  $D$ , представленные на рис. 2, могут быть выражены уравнениями

$$[\eta] = 0,3 M^{0,5} \text{ см}^3/\text{г}, \quad D = 0,4 \cdot 10^{-5} M^{-0,5} \text{ см}^2/\text{с}$$

Значение показателя степени в уравнении Марка — Куна свидетельствует о том, что во всем изученном интервале ММ макромолекулы находятся в конформации непротекаемого гауссова клубка.

По своим гидродинамическим свойствам ПБО значительно отличается от исследованных ранее ПБОТ [3, 4], для которых существенную роль играет протекание и соответственно характерно высокое значение показателя степени в уравнении Марка — Куна. Это различие в гидродинами-

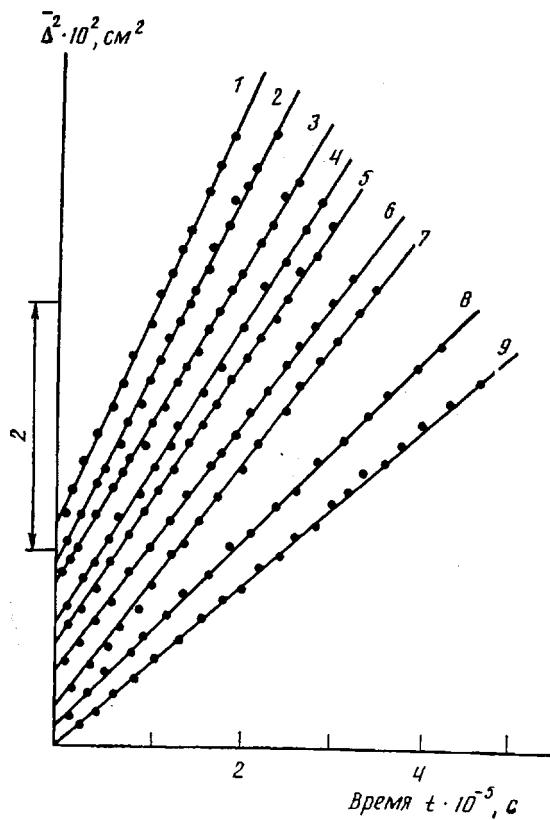


Рис. 1. Зависимость дисперсии  $\bar{\Delta}^2$  от времени  $t$  для образцов ПБО в  $H_2SO_4$ . Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице

ческом поведении молекул ПБОТ и ПБО хорошо согласуется с различием их химического строения. Замена участка цепи, образованного амидной группой и *пара*-фениленовым циклом в молекуле ПБОТ и имеющего

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

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см³/г	$D \cdot 10^7$ , см²/с	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$
1	0,3	0,36	13,5
2	0,3	0,38	10,6
3	0,45	0,27	20,3
4	0,46	0,23	13,4
5	0,46	0,27	20,4
6	0,54	0,22	30,4
7	0,58	0,22	29,3
8	0,60	0,19	44,0
9	0,74	0,16	60,0

конформацию «коленчатого вала» [8] на метиленовую группу в молекуле ПБО, приводит к повороту оси внутреннего вращения в цепи на  $70^\circ$ . Такое изменение структуры должно сопровождаться резким снижением равновесной жесткости и гидродинамической протекаемости молекул. При этом практически отсутствуют эффекты исключенного объема, по-

скольку для их проявления ММ исследованных образцов недостаточно высоки.

Количественно равновесная жесткость молекул ПБО, характеризуемая длиной сегмента Куна  $A$ , может быть определена из данных по поступательному трению. В соответствии с теорией поступательного трения червеобразных цепей [9, 10] при  $L/A > 2,2$  ( $L$  — длина цепи) выполняется соотношение

$$\frac{MD}{RT} = \frac{2}{P_\infty \eta_0 N_A} \left( \frac{M_0}{A \lambda} \right)^{0.5} M^{0.5} + \frac{0.106}{N_A \eta_0} \frac{M_0}{\lambda} \left( \ln \frac{A}{d} - \gamma \right), \quad (1)$$

где  $M_0$  — молекулярная масса повторяющегося звена молекулы;  $\lambda$  — его длина в направлении червеобразной цепи, диаметр которой равен  $d$ ;  $R$  и  $N_A$  имеют обычные значения;  $P_\infty = 5,11$ , коэффициент  $\gamma = 1,43$  [9] или 1,056 [10].

На рис. 3 представлена зависимость  $MD/RT$  от  $M_{D\eta}$ , по наклону которой может быть определено произведение  $A \cdot \lambda$ . Экспериментальные точки

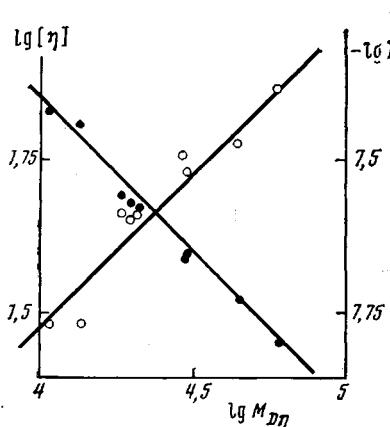


Рис. 2

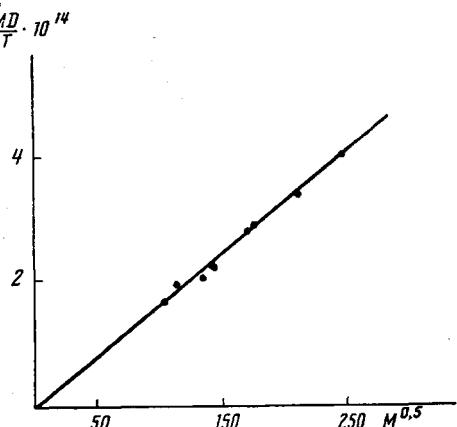


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициента диффузии  $D$  от  $M_{D\eta}$

Рис. 3. Зависимость  $MD/RT$  от  $M^{0.5}$  для образцов ПБО в  $H_2SO_4$

ложатся на прямую, проходящую через начало координат, и при  $\lambda = 14 \cdot 10^{-8}$  см получаем  $A = (30 \pm 3) \cdot 10^{-8}$  см, а из условия равенства нулю второго члена формулы (1) значение гидродинамического диаметра  $d = 10 \cdot 10^{-8}$  см если воспользоваться теорией [10] или  $d = 7 \cdot 10^{-8}$  см по теории [9]. Найденное значение равновесной жесткости на порядок меньше величины, полученной для *пара*-изомера ПБОТ и в 3 раза меньше, чем для *мета*-изомера [1–4].

Гибкость молекулярных цепей ПБО обеспечивается действием трех механизмов: поворотом оси внутримолекулярного вращения на угол  $\theta_1 = 30^\circ$  в каждом из двух бензоксазольных циклов, если считать длины связей в оксазольном кольце равными, поворотом на угол  $\theta_2 = 60^\circ$  при *мета*-включении фенильного цикла и на угол  $\theta_3 = 70^\circ$  в метиленовой группе. В работе [11] было показано, что в ароматических полимерах различные механизмы гибкости действуют независимо, и полная гибкость цепи является аддитивной суммой гибкостей, обусловленных действием каждого из механизмов. Если через  $S$  обозначить число повторяющихся звеньев цепи в сегменте Куна при действии только одного  $i$ -го механизма гибко-

сти, в рассматриваемом случае можно написать

$$\frac{1}{S} = \frac{2}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_3} \quad (2)$$

Результат действия каждого из механизмов может быть вычислен по формуле

$$S_i = \sigma^2 \frac{1 + \cos \theta_i}{1 - \cos \theta_i},$$

где  $\sigma^2$  — коэффициент, характеризующий заторможенность вращения вокруг валентной связи. При указанных выше значениях  $\theta_i$  находим  $S_1 = 14,9\sigma^2$ ,  $S_2 = 3\sigma^2$  и  $S_3 = 2\sigma^2$ . Подставляя эти значения  $S_i$  в формулу (2), получаем  $S = 1,03\sigma^2$ . Экспериментальное значение величины  $S$ , определяемое из  $A$  и  $\lambda$  для ПБО равно  $A/\lambda = 2,1$ . Сравнение с  $S = 1,03\sigma^2$  дает  $\sigma = 1,5$ . Близкое значение  $\sigma$  было получено и для ПБОТ [1—4]. Величина диаметра  $d \approx 10 \cdot 10^{-8}$  см, полученная из экспериментальных данных, может показаться несколько завышенной по сравнению с поперечником мономерного звена, близким к размерам фенильного цикла. Однако для гидродинамического диаметра червеобразной цепи, моделирующей реальную полимерную цепь (см. структурную формулу ПБО), величина  $d \approx 10 \cdot 10^{-8}$  см представляется вполне разумной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлова Н. А., Цветков В. Н., Новаковский В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 770.
2. Погодина Н. В., Цветков В. Н., Старченко Л. В., Колот В. Н., Кудрявцев Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 799.
3. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Колот В. Н., Кудрявцев Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 245.
4. Лавренко П. Н., Новаковский В. Б., Микрюкова О. Н., Колот В. Н., Кудрявцев Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 785.
5. Казакова Г. В., Черныхов А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Котов Ю. И., Хапачуридзе Н. А., Яковлев М. Н., Рusanov A. L., Коршак B. B. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 690.
6. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Раскина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
7. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 11. № 10. С. 1698.
8. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1621.
9. Hearst J. E., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
10. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
11. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
9.VI.1986

УДК 541.64:532.77

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Шаблыгин М. В., Комогорова Т. Н., Оприц З. Г.,  
Токарев А. В.

Структурная организация макромолекул в твердом состоянии для соединений, содержащих ариленамидные группировки, была предметом ряда спектральных исследований. В частности, было установлено, что арилен-