

УДК 541.64:532.51:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ *мета*- И *пара*-ИЗОМЕРОВ  
ПОЛИФЕНИЛЕНОКСАДИАЗОЛА  
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ<sup>1</sup>

© 1998 г. П. Н. Лавренко\*, О. В. Окатова\*, В. Schulz\*\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*University of Potsdam, Research Center Thin Organic and Biochemical Films  
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, Germany

Поступила в редакцию 20.01.98 г.  
Принята в печать 05.03.98 г.

Исследованы гидродинамические свойства в растворе в 96%-ной  $H_2SO_4$  при 26°C ряда образцов поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола в диапазоне  $M = (8.1-87) \times 10^3$  и поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазола в диапазоне  $M = (2.7-114) \times 10^3$ . Установлены молекулярно-массовые зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициента поступательной диффузии макромолекул  $D$ . Показано, что экспериментальные данные хорошо согласуются с теориями поступательного трения и характеристической вязкости червеобразных цепей при следующих значениях конформационных параметров макромолекул. Для поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазола масса единицы длины цепи  $M_L = 22.7$  и  $19.7 \text{ \AA}^{-1}$ , длина сегмента Куна  $A = 59 \pm 4$  и  $81 \pm 5 \text{ \AA}$  соответственно, число мономерных звеньев в сегменте  $s = 9.3$  и гидродинамический диаметр молекулярной цепи  $d = 4 \pm 2 \text{ \AA}$ . Проведен анализ механизмов гибкости цепи макромолекулы в растворе. Заторможенность вращения вокруг одиночных связей молекулярной цепи характеризуется параметром  $\sigma = 1.3-1.7$ .

## ВВЕДЕНИЕ

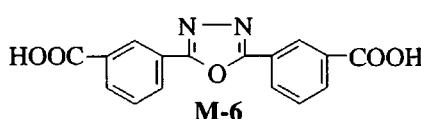
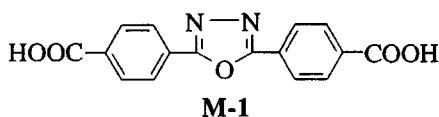
Полимерные материалы на основе ароматических полиоксадиазолов (ПОД) обладают сочетанием высокой термостабильности и ценных электрических свойств [1, 2]. Поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазол (ППОД) образует термостабильные волокна [3–6], мембранны и покрытия [7–9]. Механические свойства последних, однако, улучшаются, если используются не гомополимеры (ППОД и поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазол, ПМОД), а сополимеры терефталевой и изофталевой кислот [10, 11]. Так, наибольшей прочностью обладали волокна из сополимера, содержащего 70% *n*-фениленовых и 30% *m*-фениленовых звеньев в основной цепи ароматического ПОД [10]. Различны и пленкообразующие способности *пара*- и *мета*-изомеров ароматического ПОД: ППОД образует хорошие прозрачные пленки, тогда как ПМОД не обладает такой спо-

собностью. Молекулярная морфология ППОД исследована к настоящему времени достаточно подробно. Установлены конформационные и оптические параметры макромолекул ППОД в разбавленном растворе в концентрированной серной кислоте [12, 13] и их зависимость от концентрации используемой кислоты [14], исследован механизм термодеструкции молекул ППОД [15]. Конформационные свойства *мета*-изомера (ПМОД) практически не изучены. Имеются лишь сведения о термической устойчивости волокон на его основе [16, 17].

Настоящая работа посвящена экспериментальному установлению конформации и равновесной гибкости макромолекул ПМОД в растворе по данным гидродинамических исследований и их отличий, связанных с заменой *пара*-фениленового цикла в цепи ППОД на *мета*-фениленовый. Поэтому кроме ПМОД теми же методами и в тех же экспериментальных условиях исследовали образы ППОД и низкомолекулярные соединения

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-00020 Г) и Немецкого научно-исследовательского общества (436 RUS 113/107/0(R)).

аналоги повторяющейся единицы цепи ППОД и ПМОД со структурами

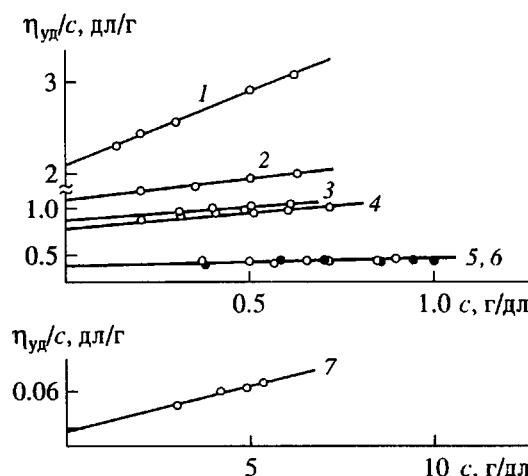


### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПМОД различной ММ получали поликонденсацией изофтальевой кислоты с сульфат-гидразином, как описано в работе [18]. Синтез образцов ППОД также был описан ранее [14, 15]. Несколько образцов ППОД с меньшей ММ получали гидролитической деструкцией образца Р6 в растворе в серной кислоте по методу, предложенному в работе [19]. Деструкцию осуществляли в запаянных стеклянных ампулах. Полимерный раствор с концентрацией  $c = 2 \text{ г/дл}$  выдерживали 100 ч в термостате с фиксированной (с точностью  $0.5^\circ$ ) температурой в диапазоне  $75\text{--}104^\circ\text{C}$ .

Растворы обычно готовили в течение 3 суток перед экспериментом при комнатной температуре с перемешиванием. В качестве растворителя использовали 96%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с плотностью 1.8285 г/мл, вязкостью  $\eta_0 = 0.184 \text{ г/см с}$  и показателем преломления  $n_D = 1.4375$  при  $26^\circ\text{C}$ . Контроль концентрации кислоты осуществляли как в работе [14]. Все измерения проводили при  $26^\circ\text{C}$ . Данные обрабатывали методом наименьших квадратов; качество аппроксимации характеризовали коэффициентом линейной корреляции  $r$ .

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  раствора образцов ПМОД 14/5 (1), 14/4 (2), 14/3 (3), 14 (4), 14/1 (5), 14/2 (6) и М-6 (7) в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $26^\circ\text{C}$ .

растворителя 113 с и со средним градиентом скорости  $60 \text{ с}^{-1}$ , т.е. в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию.

Свободную диффузию молекул ПМОД исследовали конвекционным методом с использованием кассетного диффузометра ДАК-4 [20] и ячейки с тефлоновым вкладышем толщиной 2.0 см. В последней под раствор полимера подслаивали более плотный растворитель или раствор с меньшей концентрацией, относя результаты к средней концентрации раствора  $\bar{c} = (c_1 - c_2)/2$ . Дисперсию  $\bar{D}^2$  распределения макромолекул  $dc/dx$  по смещениям  $x$  в области концентрационной границы рассчитывали методом площадей и максимальных ординат.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенная вязкость полимерного раствора  $\eta_{ud}/c$  линейно зависела от концентрации полимера (рис. 1). Поэтому характеристическую вязкость

**Таблица 1.** Гидродинамические свойства ПМОД и низкомолекулярного соединения М-6 в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $26^\circ\text{C}$

| Образец | $[\eta]$ , дл/г | $k_X$ | $D \times 10^7$ , $\text{см}^2/\text{г}$ | $(dn/dc)_{546}$ , мл/г | $M_{D\eta} \times 10^{-3}$ , г/моль |
|---------|-----------------|-------|--|------------------------|-------------------------------------|
| 14/5    | 2.12            | 0.34  | 0.10                                     | 0.30                   | 87                                  |
| 14/4    | 1.09            | 0.40  | 0.16                                     | 0.30                   | 38                                  |
| 14/3    | 0.89            | 0.20  | 0.19                                     | 0.28                   | 32                                  |
| 14      | 0.80            | 0.53  | 0.21                                     | 0.25                   | 26                                  |
| 14/1    | 0.40            | 0.39  | 0.38                                     | 0.28                   | 8.8                                 |
| 14/2    | 0.38            | 0.47  | 0.39                                     | 0.26                   | 8.1                                 |
| М-6     | 0.049           | ~1    | 1.5                                      | 0.22                   | 0.31027*                            |

\* Вычислено для формулы  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4-(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ .

Таблица 2. Гидродинамические свойства ППОД и низкомолекулярных соединений М-1 и М-2 в 96%-ной  $H_2SO_4$  при 26°C

| Образец | $[\eta]$ , дл/г | $k_X$ | $D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с | $(dn/dc)_{546}$ , мл/г | $M_{D\eta} \times 10^{-3}$ , г/моль |
|---------|-----------------|-------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| P6      | 4.00            | 0.36  | 0.076                                | 0.34                   | 114                                 |
| V14     | 3.81            | 0.36  | 0.082                                | 0.34                   | 95                                  |
| P5      | 3.30            | 0.27  | 0.096                                | 0.33                   | 69                                  |
| P4      | 3.00            | 0.35  | 0.102                                | 0.30                   | 63                                  |
| P9      | 2.4             | 0.34  | 0.12                                 | 0.32                   | 45                                  |
| P2      | 2.00            | 0.47  | 0.131                                | 0.27                   | 45                                  |
| V11     | 1.90            | 0.35  | 0.140                                | 0.29                   | 38                                  |
| P8      | 1.77            | 0.40  | 0.146                                | 0.36                   | 36                                  |
| V12     | 1.80            | 0.40  | 0.150                                | 0.29                   | 33                                  |
| P6-1    | 1.06            | 0.59  | 0.22                                 | 0.30                   | 24                                  |
| P7      | 0.88            | 0.34  | 0.23                                 | 0.36                   | 17                                  |
| P6-2    | 0.68            | 0.48  | 0.28                                 | 0.31                   | 13                                  |
| P6-3    | 0.42            | 0.54  | 0.40                                 | 0.32                   | 7.4                                 |
| P6-4    | 0.34            | 0.60  | 0.46                                 | 0.30                   | 6.0                                 |
| P6-5    | 0.21            | —     | 0.64                                 | 0.28                   | 3.6                                 |
| P6'     | 0.19            | —     | 0.72                                 | 0.36                   | 2.7                                 |
| M-1     | 0.049           | 1     | 2.1                                  | 0.23                   | 0.3103*                             |
| M-2     | 0.046           | —     | 2.08                                 | 0.23                   | 0.3644**                            |

\* Вычислено для формул  $HOOC-C_6H_4-(C_2N_2O)-C_6H_4-COOH$  и \*\*  $C_6H_4-(C_2N_2O)-C_6H_4-(C_2N_2O)-C_6H_4$ .

$[\eta]$  определяли экстраполяцией  $\eta_{ud}/c$  к  $c = 0$ , выполненной в соответствии с уравнением Хаггинса  $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$ . Здесь  $k_X$  – константа Хаггинаса. Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2. Характеристическая вязкость слабо уменьшалась с температурой: при 80°C  $[\eta]$  была на 5 и 10% ниже, чем при 26°C, для образцов P6 и P6' ППОД, что отвечает температурному коэффициенту вязкости  $\Delta m[\eta]/\Delta T = -0.0004 (\pm 25\%)$  град<sup>-1</sup>.

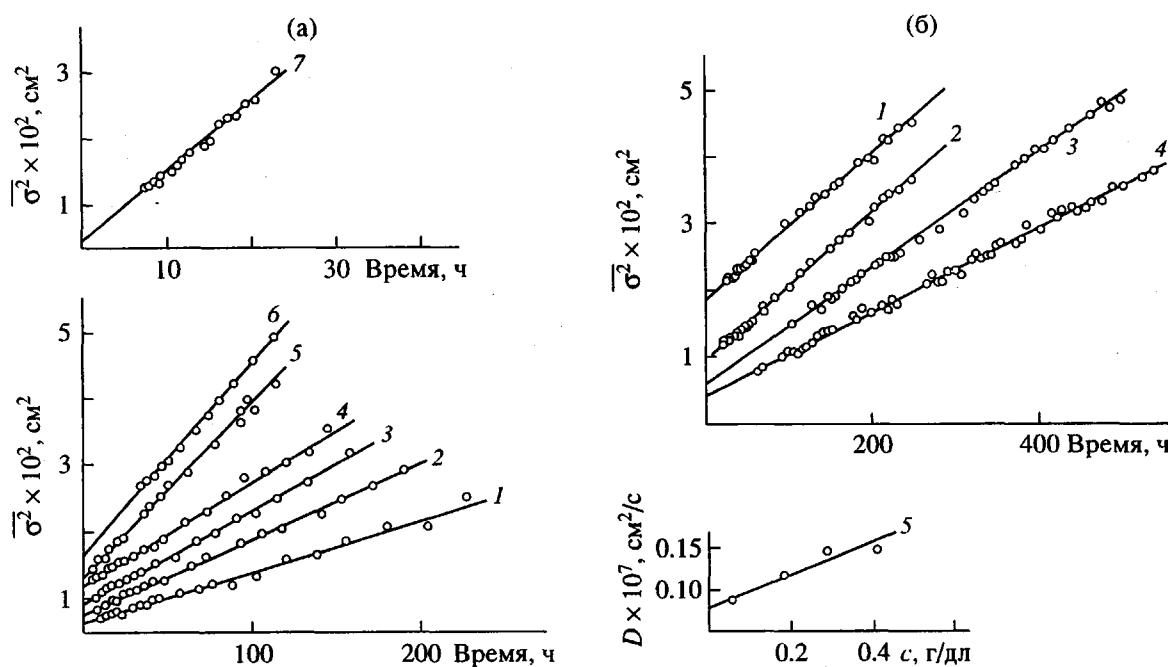
Диффузионные данные представлены на рис. 2 в виде зависимости  $\bar{\sigma}^2$  от времени  $t$ . Для всех образцов она достаточно линейна в соответствии с незаряженностью макромолекул и умеренной полидисперсностью образцов. Поэтому коэффициент диффузии  $D$  определяли по наклону указанной зависимости как  $D = (1/2)\partial\bar{\sigma}^2/\partial t$ . Наличие концентрационных эффектов проверяли на образце V14 ППОД (рис. 2б). Рост  $D$  с концентрацией полимера (кривая 5) соответствовал выражению  $D = D_0(1 + 2.4\bar{c})$ , где  $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D_c$ . Отсюда следует, что экспериментальное значение  $D$  при использованных концентрациях ( $\bar{c} = 0.035$  г/дл) отличается от  $D_0$  не более, чем на 6%, что не вы-

ходит за пределы экспериментальной погрешности определения  $D$  и потому может не учитываться. Из величины площади под диффузионной кривой рассчитывали инкремент показателя преломления  $dn/dc$ . Его среднее значение для полимерных образцов  $(dn/dc)_{546} = 0.28 \pm 0.02$  мл/г для ПМОД и  $0.32 \pm 0.02$  мл/г для ППОД. Величины  $[\eta]$  и  $D$ , приведенные в табл. 1, использовали для определения ММ и конформационных параметров макромолекул.

Значения ММ рассчитывали по формуле [21]

$$M_{D\eta} = 100(A_0 T / D\eta_0)^3 / [\eta], \quad (1)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $A_0$  – гидродинамический инвариант. В настоящей работе для ПМОД использовали  $A_0 = 3.5 \times 10^{-10}$  эрг/град моль<sup>1/3</sup> как значение, при котором в работе [22] наблюдали наилучшую корреляцию между гидродинамическими характеристиками в том же растворителе и ММ, определенными абсолютным методом для ароматического полиамида, содержащего метафениленовые циклы.



**Рис. 2.** Изменение во времени дисперсии  $\bar{\sigma}^2$  диффузионной границы раствор–растворитель: а – для образцов ПМОД 14/5 (1), 14/4 (2), 14/3 (3), 14 (4), 14/1 (5), 14/2 (6), М-6 (7) в 96%-ной  $H_2SO_4$  при 26°C и при концентрации полимера  $c = 0.07$  г/дл; б – для образца V14 ППОД при  $c = 0.230$  (1), 0.161 (2), 0.103 (3) и 0.035 г/дл (4); 5 – концентрационная зависимость коэффициента диффузии.

На рис. 3 приведены зависимости  $[\eta]$  (кривая 1) и  $D$  (кривая 2) от  $M$  в логарифмических координатах. Для ПМОД в 96%-ной  $H_2SO_4$  в области  $M = (8.1-87) \times 10^3$  их можно описать уравнениями

$$[\eta] = 6.3 \times 10^{-2} M_{D\eta}^{0.71 \pm 0.03} (\text{см}^3/\text{г}) \quad (r = 0.996) \quad (2)$$

$$D = 6.6 \times 10^{-6} M_{D\eta}^{-0.57 \pm 0.01} (\text{см}^2/\text{s}) \quad (r = 0.999) \quad (3)$$

Линейные (в логарифмических осях) аппроксимации не противоречат теоретическим зависимостям (рис. 3а, кривые 1 и 2), предсказываемым для червеобразных цепей [23, 24], которые могут быть описаны линейными соотношениями [25]

$$[\eta] = M^2 (32.4 + 1.03 M^{1/2})^{-3}$$

$$D = 1 \times 10^{-7} M^{-1} (853 + 27.2 M^{1/2})$$

#### Невозмущенные размеры макромолекулы

Равновесную гибкость (степень свернутости) макромолекул ПМОД и ППОД в растворе характеризовали в рамках теорий, развитых для гидродинамических свойств червеобразных цепей и учитывающих эффекты протекания макромолекулы, путем построения зависимости  $DM/RT$  от  $M^{1/2}$  (рис. 4). При достаточной длине макромолекулы (при  $L/A \geq 2.28$ ) эта зависимость, согласно

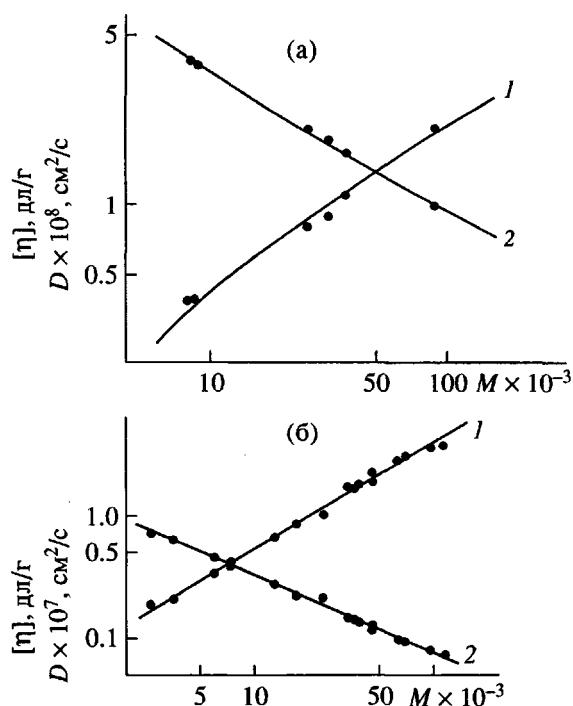
теории [24, 26], должна быть линейной и описываться уравнением

$$DM/RT = (N_A \eta_0 P)^{-1} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + (3\pi N_A \eta_0)^{-1} M_L [\ln(A/d) - 1.056] \quad (4)$$

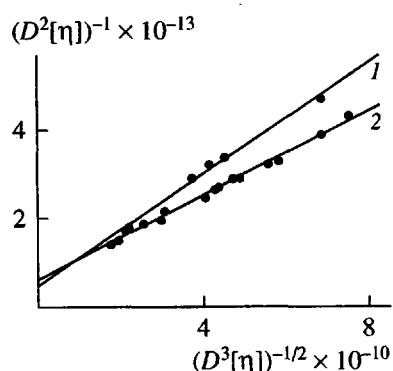
Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $R$  – газовая постоянная,  $A$  – длина сегмента Куна,  $d$  – гидродинамический поперечник цепи,  $P$  – гидродинамический параметр,  $L$  – длина вытянутой макромолекулы и  $M_L$  – масса единицы длины цепи. Заменяя в уравнении (4)  $M$  на  $D$ , и  $A_0$  с помощью выражения (1), получаем

$$K_1 (D^2 [\eta])^{-1} = K_2 (A_0^3 A)^{-1/2} (D^3 [\eta])^{-1/2} + A_0^{-3} [\ln(A/d) - 1.056], \quad (5)$$

где  $K_1 = 3\pi T^2 / k \eta_0^2 M_L$ ,  $K_2 = 1.843 M_L^{-1/2} (T/\eta_0)^{3/2}$ ,  $k$  – константа Больцмана. Значение  $M_L$  рассчитали как отношение массы мономерной единицы  $M_0$  к ее длине вдоль оси молекулы  $\lambda$ :  $M_L \equiv M/L = M_0/\lambda$ . Последнюю определяли по схеме, представленной на рис. 5. Значения длины связей и валентных углов были взяты из работы [27]. Повторяющийся участок цепи ПМОД содержит два мономерных



**Рис. 3.** Молекулярно-массовая зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  (точки 1) и коэффициента диффузии  $D$  (точки 2) в двойном логарифмическом масштабе для ПМОД (а) и ППОД (б) в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 26°C. Кривые – соответствующие зависимости, предсказываемые теориями [23, 24] для червеобразных цепей с  $M_L = 22.7 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $A = 59 \text{ \AA}$  и  $d = 4 \text{ \AA}$  (а), и линейная аппроксимация (б).



**Рис. 4.** Зависимость  $(D^2[\eta])^{-1}$  от  $(D^3[\eta])^{-1/2}$  для ПМОД (точки 1) и ППОД (точки 2) в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в области ММ, отвечающих условию  $L/A \geq 2.28$ . Кривые – линейная аппроксимация.

звена. Его длина равна  $2\lambda = 12.68 \text{ \AA}$ . Соответственно  $M_L = 22.7 \text{ \AA}^{-1}$ .

Линейная аппроксимация положения экспериментальных точек, представленная кривой 1 на

рис. 4 и справедливая в области ММ, удовлетворяющих условию  $L/A \geq 2.28$ , приводит к соотношению

$$(D^2[\eta])^{-1} = (0.47 \pm 0.11) \times 10^{13} + \\ + (633 \pm 25)(D^3[\eta])^{-1/2} \quad (r = 0.9969)$$

Сравнивая полученные численные коэффициенты с уравнением (5), получаем следующие характеристики конформации молекулы ПМОД в растворе:  $A = 59 \pm 4 \text{ \AA}$ ,  $d = 4 \pm 2 \text{ \AA}$ , число мономерных звеньев в сегменте  $s = 9.3 \pm 0.6$  и количество сегментов в цепи макромолекулы  $L/A$  (для исследованных образцов ПМОД) от 6 до 66.

Для ППОД подобная обработка диффузионно-вязкиметрических данных, приведенных в табл. 2, представлена кривой 2 на рис. 4. Она приводит к соотношению

$$(D^2[\eta])^{-1} = (0.56 \pm 0.05) \times 10^{13} + \\ + (484 \pm 11)(D^3[\eta])^{-1/2} \quad (r = 0.9970)$$

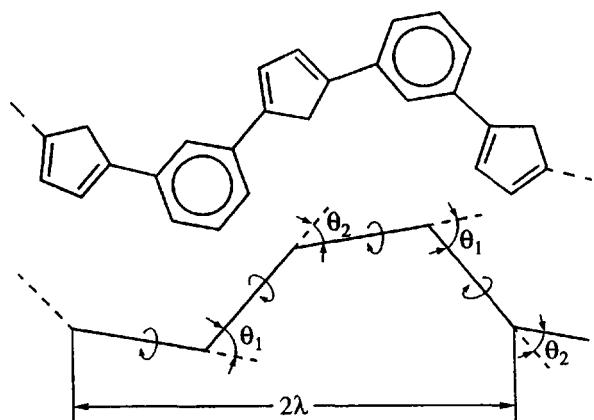
и к следующим конформационным параметрам молекулы ППОД (при  $M_L = 19.67 \text{ \AA}^{-1}$  и  $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$  эрг/град моль<sup>1/2</sup> [12]):  $A = 81 \pm 5 \text{ \AA}$ ,  $d = 3 \pm 1 \text{ \AA}$ ,  $s = 11 \pm 1$  и  $L/A$  от 2 до 72. Молекулярно-массовые зависимости гидродинамических свойств ППОД в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 26°C, представленные на рис. 3б, соответствуют уравнениям

$$[\eta] = 1.7 \times 10^{-2} M_{D\eta}^{0.88 \pm 0.02} (\text{см}^3/\text{с}) \quad (r = 0.996)$$

$$D = 1.04 \times 10^{-5} M_{D\eta}^{-0.62 \pm 0.01} (\text{см}^2/\text{с}) \quad (r = 0.998)$$

Более высокие экспоненты, установленные для ППОД (как и более высокие значения  $[\eta]$  при равных ММ), количественно согласуются с меньшей свернутостью молекул ППОД в растворе (более высокое значение  $A$ ) в сравнении с ПМОД.

*Параметр заторможенности  
внутримолекулярного вращения  
Вытянутую конформацию цепи ПМОД*



можно моделировать эквивалентной цепью (изображенной внизу), которая состоит из  $n$  отрезков постоянной длины  $l$ , сочлененных поочередно под неизменными валентными углами  $\pi-\theta_1$  и  $\pi-\theta_2$ . При свободном (незаторможенном) вращении вокруг связей такой цепи ее среднестатистические размеры определяются соотношением [28, 29]

$$\langle h^2 \rangle / nl^2 = (1 + \cos \theta_1)(1 + \cos \theta_2) / (1 - \cos \theta_1 \cos \theta_2)$$

Здесь  $\langle h^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния между концами цепи,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы, дополнительные к валентным. Длина связи вращения в направлении вытянутой цепи равна  $L/n$  или  $\lambda/m$ , где  $m$  – число связей вращения в мономерном звене. Длина сегмента Куна, содержащего  $s$  мономерных звеньев, равна  $A = s\lambda$ . Несложно показать, что при достаточной длине макромолекулы справедливо соотношение  $\langle h^2 \rangle / nl^2 = (s/m)(\lambda/l)^2$ . Тогда для цепи с незаторможенным вращением значение  $s_{cb}$  можно вычислить с помощью выражения

$$s_{cb} = (l/\lambda)^2 m(1 + \cos \theta_1) \times (1 + \cos \theta_2) / (1 - \cos \theta_1 \cos \theta_2) \quad (6)$$

Для ПМОД  $l = 3.983 \text{ \AA}$ ,  $m = 2$ ,  $\lambda/lm = 0.796$ ,  $\theta_1 = 46.6^\circ$  [27, 30] и  $\theta_2 = 60^\circ$ . С помощью приведенных выше уравнений получаем  $\lambda = 6.34 \text{ \AA}$ ,  $s_{cb} = 3.04$  и  $A_{cb} = 19.3 \text{ \AA}$ . Экспериментальные  $s = 9.3$  и  $A = 59 \text{ \AA}$ . Следовательно, заторможенность вращения вокруг одиночных связей цепи ПМОД характеризуется параметром  $\sigma = (A/A_{cb})^{1/2} = 1.7 \pm 0.1$ .

Для ППОД  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ , и выражение (6) преобразуется в

$$s_{cb} = [(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)] / \cos^2(\theta/2)$$

Для ППОД  $l = 7.966 \text{ \AA}$  и  $\theta = 46.6^\circ$  [27, 30]. Получаем  $\lambda = 7.32 \text{ \AA}$ ,  $s_{cb} = 6.4$  и  $A_{cb} = 46.8 \text{ \AA}$ . Экспериментальные  $s = 11$  и  $A = 81 \text{ \AA}$ . Следовательно,  $\sigma = 1.3 \pm 0.1$ . Видно, что величины  $\sigma$ , полученные для молекул ПМОД и ППОД, близки к характеристикам многих других гетероциклических полимеров, но значительно ниже соответствующих характеристик гибкоцепных полимеров [31].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные позволяют заключить, что зафиксированные в настоящей работе различия в гидродинамических свойствах ПМОД и ППОД, вызванные заменой *пара*-фениленовых циклов в основной цепи макромолекулы на *мета*-фениленовые, связаны с большей свернутостью молекулы ПМОД в растворе. Эта большая свернутость макромолекулы коррелирует с дополнительным структурным механизмом гибкости цепи ПМОД, обусловленным *мета*-фениленовым

циклом, в месте расположения которого молекулярная цепь дополнительно изменяет свое направление на  $60^\circ$ .

Параметр  $\sigma$  мал и примерно одинаков для *meta*- и *para*-изомеров ПОД. Этот результат может означать, что вращение вокруг одиночных связей скелета макромолекулы заторможено незначительно и практически в одинаковой степени в цепях ПМОД и ППОД. С другой стороны,  $\sigma$  характеризует равновесную степень свернутости макромолекулы, и ее малая величина, как отмечалось, например, в работе [13], не всегда означает, что вращение действительно близко к свободному. Напротив, малые  $\sigma$  могут ассоциироваться с высокими потенциальными барьерами, препятствующими вращению, если потенциальная кривая достаточно симметрична. Если, кроме того, потенциальные минимумы расположены через одинаковые угловые интервалы, то средние размеры цепи сводятся к размерам цепи со свободным вращением (и  $\sigma = 1$ ) [29]. В этих условиях, хотя молекула ПМОД и свернута, она будет вести себя как кинетически жесткая. В отношении ПОД данное положение подтверждается приведенным выше экспериментальным фактом: наблюдаемый для ПМОД и ППОД в серной кислоте температурный коэффициент характеристической вязкости на порядок меньше величины, характерной для других гетероциклических полимеров с близкой степенью свернутости макромолекулы [32].

Большая степень свернутости молекулы ПМОД (в сравнении с ППОД) может быть ответственна за многие особенности свойств ПМОД как в конденсированном состоянии, так и в растворе, делая обоснованными такие, например, предположения, что асимметрия формы цепи сополимера (ароматических полиоксациазолов) в серной кислоте возрастает с увеличением содержания в ней *пара*-фениленовых звеньев [33].

Авторы благодарят В.А. Черкасова, К.А. Андрееву и А.Е. Смирнова, принимавших участие в экспериментальной части работы, Е. Лейбница и А.В. Волохину за предоставление части образцов ППОД.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulz B., Brehmer L. // Polym. Mater. Encyclopedia / Ed. by Salamone J. New York: CRC Press, 1996. P. 5595.
2. Schulz B., Bruma M., Brehmer L. // Adv. Mater. 1977. V. 9. P. 601.
3. Preston J., Black W. // J. Polym Sci. C. 1967. V. 19. P. 17.
4. Imai Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. № 1. P. 225.
5. Jones R.S., Soehngen J.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 2. P. 315.

6. Kummerloewe C., Kammer H.W., Malinconico M., Martuscelli E. // Polymer. 1991. V. 32. № 14. P. 2505.
7. Ефимова С.Г., Иовлева М.М., Калашник А.Т., Попик Н.И., Никитина О.А., Макарова Р.А., Окромчедлидзе Н.П. / Хим. волокна, 1985. № 6. С. 33.
8. Leibnitz E., Eisold C., Paul D. // Angew. Makromol. Chem. 1993. B. 210. S. 197.
9. Numata S., Ohara R., Fujisaki K., Ikeda T., Kaneshiro T. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 175 035. 1986 // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. № 34231y.
10. Утевский Л.Е., Семенова А.С., Черейский З.Ю., Кузьмин В.Н., Старк И.М., Верховец А.П., Волохина А.В., Кудрявцев Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 56.
11. Ефимова С.Г., Волохина А.В., Сакира А.Н., Овсянок Л.Г., Батикьян Б.А., Папков С.П. // Хим. волокна. 1973. № 5. С. 57.
12. Цветков В.Н., Новаковский В.Б., Михайлова Н.А., Волохина А.В., Раскина А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
13. Цветков В.Н., Михайлова Н.А., Новаковский В.Б., Волохина А.В., Раскина А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1028.
14. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Гармонова Т.И., Черкасов В.А., Лейбниц Е., Шульц Б. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 123.
15. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Черкасов В.А., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 69.
16. Родэ В.В., Бондаренко Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 12. С. 2718.
17. Родэ В.В., Бондаренко Е.М., Дьяченко А.В., Кронгауз Е.С., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 4. С. 828.
18. Iwakura Y., Uno K., Hara S.H. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 45.
19. Lavrenko P.N., Okatova O.V., Shtennikova I.N., Reker T.V., Petrov V.R., Tsvetkov V.N. // J. Therm. Anal. 1981. V. 21. № 1. P. 35.
20. Лавренко П.Н., Раглис В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 2. С. 313; № 5. С. 5.
21. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
22. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Павлов Г.М., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Бойков А.А., Шильдяева Н.А., Диденко С.А., Маличенко Б.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2343.
23. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
24. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
25. Lavrenko P.N. // Polymer. 1990. V. 31. № 8. P. 1481.
26. Hearst J.E., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
27. Brocks G., Tol A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 15. P. 6418.
28. Flory P.L., Mandelkern L., Kinsinger J.B., Shultz W.B. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 14. P. 3364.
29. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 32, 72.
30. Попик Н.И., Шаблыгин М.В., Вилков Л.В., Семенова А.С., Кравченко Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 38.
31. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986.
32. Лавренко П.Н. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1987.
33. Куличихин В.Г., Семенова А.С., Васильев В.И., Коган Е.Г., Волохина А.В., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 594.

## Hydrodynamic Properties and Conformations of *meta*- and *para*-Isomers of Poly(phenyleneoxadiazole) in Sulfuric Acid

P. N. Lavrenko\*, O. V. Okatova\*, and B. Schulz\*\*

\* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi proezd 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\* University of Potsdam, Research Center Thin Organic and Biochemical Films,  
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, Germany

**Abstract**—The hydrodynamic properties of poly[2,5-(1,3-phenylene)-1,3,4-oxadiazole] with  $M = (8.1-87) \times 10^3$  and poly[2,5-(1,4-phenylene)-1,3,4-oxadiazole] with  $M = (2.7-114) \times 10^3$  were studied in 96%  $H_2SO_4$  at 26°C. The molecular mass dependences of the intrinsic viscosity  $[\eta]$  and the translational diffusion coefficient  $D$  were revealed. It was shown that the experimental data are well described by the theories of translational friction and characteristic viscosity of wormlike chains for the following conformational parameters of poly[2,5-(1,3-phenylene)-1,3,4-oxadiazole] and poly[2,5-(1,4-phenylene)-1,3,4-oxadiazole] macromolecules: the mass per chain length unit  $M_L = 22.7$  and  $19.7 \text{ \AA}^{-1}$  and the Kuhn segment length  $A = 59 \pm 4$  and  $81 \pm 5 \text{ \AA}$ , respectively; the number of monomer units in a segment  $s = 9.3$ , and the hydrodynamic diameter of a molecular chain  $d = 4 \pm 2 \text{ \AA}$ . The mechanisms of flexibility of a macromolecular chain in solution were analyzed. It was found that the hindrance of rotation around single bonds in a molecular chain is characterized by parameter  $\sigma = 1.3-1.7$ .