

УДК 541.64:535.5:546.226-325

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-*м*-ФЕНИЛЕНОКСАДИАЗОЛА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ¹

© 1999 г. П. Н. Лавренко*, К. А. Андреева*, И. А. Стрелина*,
Т. И. Гармонова*, В. Schulz**

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

**Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik. V.
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, Germany

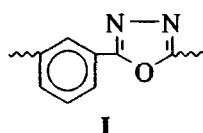
Поступила в редакцию 09.06.98 г.
Принята в печать 27.10.98 г.

Исследовано двойное лучепреломление в потоке (эффект Максвелла) и ориентация макромолекул в сернокислотных растворах ряда образцов поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола в диапазоне $M = (1.9 \times 10^3) - (97 \times 10^3)$. Результаты сопоставлены со свойствами поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазола. Показано, что приведенное двойное лучепреломление $[n]/[\eta]$ растет с повышением ММ в соответствии с теорией, развитой для кинетически жестких червеобразных цепей, и для первого полимера оно в 1.8 раза меньше, чем для второго. Определена оптическая анизотропия единицы длины цепи поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола $\beta = 11 \times 10^{-17} \text{ см}^2$. По молекулярно-массовой зависимости характеристической ориентации $[\chi/g]$ выполнена оценка полидисперсности образцов. Результаты сопоставлены с данными гидродинамических исследований. Обсуждена заторможенность внутримолекулярной вращательной подвижности в цепях *мета*- и *пара*-фениленовых изомеров полимеров.

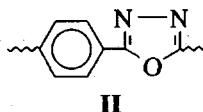
ВВЕДЕНИЕ

Ароматические полимеры *пара*- и *мета*-структур сильно отличаются как по своим молекулярным свойствам [1], так и по свойствам материалов на их основе [2]. Недавние исследования гидродинамических свойств *мета*- и *пара*-фениленовых изомеров поли-1,3,4-оксадиазола (ПОД) в растворе в 96%-ной серной кислоте [3] показали, что введение в цепь ПОД фениленового цикла в *мета*-положении приводит к увеличению степени свернутости макромолекулы в разбавленном растворе в ~1.4 раза (в сравнении с *пара*-изомером). Этот результат количественно согласуется с дополнительным структурным механизмом гибкости цепи: в месте расположения *мета*-фениленового цикла ось молекулы дополнительно изменяет свое направление на 60°.

В настоящей работе изучены оптические свойства молекул поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола (ПМОД) в разбавленном растворе в серной кислоте. Исследования проведены методом ДЛП, который, как известно, является чувствительным к внутренней структуре макромолекулы [4–7]. Данные сопоставлены со свойствами поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазола (ППОД), являющегося *пара*-фениленовым изомером ПОД. Изучены также низкомолекулярные соединения М-6 и М-2 – модельные аналоги повторяющейся единицы цепи ПМОД и ППОД с приведенными ниже структурами.



I



II

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-04126) и Немецкого научно-исследовательского общества (код проекта 436 RUS 113/107/0 (R. S)).

Таблица 1. Динамооптические свойства образцов ПМОД и низкомолекулярного соединения М-6 в 96%-ной серной кислоте при 21°C

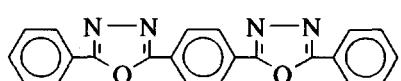
Образец	[η], дл/г	$M_\eta \times 10^{-3}$, г/моль	$[\eta]/[M]^\ast \times 10^{10}$, см с ² /г	$[\chi/g]^\ast \times 10^5$, рад с
14/5	2.12	97	70	15
14/4	1.09	38	70	3.6
14/3	0.89	28	67	3.6
14	0.80	24	68	2.1
14/5-82***	0.55	14	66	—
14-75***	0.50	12.5	66	1.0
14/1	0.40	9.1	64	—
14/2	0.38	8.5	61	—
14-87***	0.32	6.7	60	—
14-98***	0.16	2.5	54	—
14-104***	0.13	1.9	35	—
М-6	0.049	0.3103****	17	—

Примечание. Значения M_η рассчитаны по формуле $M_\eta = ([\eta] \times 10^2 / 6.382)^{1/0.706}$ [3].

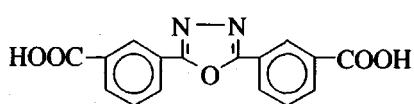
* Погрешность 5–15% и ** 10–25%.

*** Продукты гидролитической термодеструкции образцов 14/5 и 14 в растворе в 96%-ной серной кислоте. Числа 82, 75, 87, 98 и 104 соответствуют температуре деструкции (°C).

**** Вычислено для формулы HOOC-C₆H₄-(C₂N₂O)-C₆H₄-COOH.



M-2



M-6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали те же образцы, что и в работе [3]. Для расширения интервала ММ несколько образцов с меньшей ММ готовили путем гидролитической термодеструкции макромолекул в сернокислотном растворе, как это было предложено ранее [8]: запаянную стеклянную ампулу с полимерным раствором ($c = 2$ г/дл) выдерживали 100 ч при фиксированной (с точностью 0.5 град) температуре в диапазоне 75–104°C.

Измерения проводили при 21°C в 96%-ной серной кислоте с плотностью 1.834 г/мл, вязкостью $\eta_0 = 0.214$ г/см с и показателем преломления $n_D = 1.4323$. Растворы готовили в течение 3 суток непосредственно перед экспериментом при комнат-

ной температуре с перемешиванием. Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре типа Оствальда со временем истечения растворителя 120 с и со средним градиентом скорости 30 с⁻¹, т.е. в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию. Полученные значения характеристической вязкости $[\eta]$ и ММ образцов приведены в табл. 1.

ДЛП исследовали в цилиндрическом динамооптиметре из тефлона [4] с внутренним ротором. Длина ротора по ходу светового луча 6.0 см, радиус ротора $R = 2.3$ см, зазор между ротором и статором $\Delta R = 0.06$ см. Градиент скорости потока в зазоре $g = 2\pi Rv/\Delta R$, где v – число оборотов ротора в секунду. Поток был ламинарен при $g \leq 8200$ с⁻¹. Двойное лучепреломление Δn , возникающее в потоке, и угол ориентации ϕ (угол между оптической осью раствора и направлением потока в зазоре динамооптиметра) измеряли с помощью визуальной компенсационной оптической системы [4] с полутеневой пластинкой. В качестве компенсатора (типа Брейса) использовали тонкую слюдянную пластинку с оптической разностью хода 0.0389 λ при длине волны используемого источника света $\lambda = 546.1$ нм (Нг-лампа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Угол ориентации

На рис. 1 приведена зависимость угла ориентации ϕ от градиента скорости потока g . Видно, что экспериментальные точки укладываются на кривую, проходящую через начало координат в точке 45° . Этот результат указывает на молекулярную дисперсность растворов ПМОД и ППОД в 96%-ной серной кислоте и позволяет определить начальный наклон зависимости χ от g . Экстраполяцией χ/g к $g \rightarrow 0$ получили характеристическую ориентацию $[\chi/g] = \lim(\chi/g)_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0}$, значения которой даны в табл. 1 и 2. Заметим, что дополнительные углы $\chi = \pi/4 - \phi$ были невелики, менее 5° , чем условлена значительная погрешность их определения. Особенно это относится к величинам χ , меньшим, чем 2° , и соответственно к χ/g , меньшим значения 2×10^{-5} рад с.

Характеристическая ориентация $[\chi/g]$ и характеристическая вязкость $[\eta]$ определяются вращательной подвижностью макромолекулы в растворе. Они связаны с M общей формулой [4] $[\chi/g] = GM[\eta]\eta_0/RT$, где G – численный коэффициент, значение которого зависит от выбранной модели макроцепи. Для кинетически жестких молекулярных цепей теоретическое значение G слабо зависит от конформации макромолекулы [9–11], будучи максимальным (0.67) для жестких гауссо-

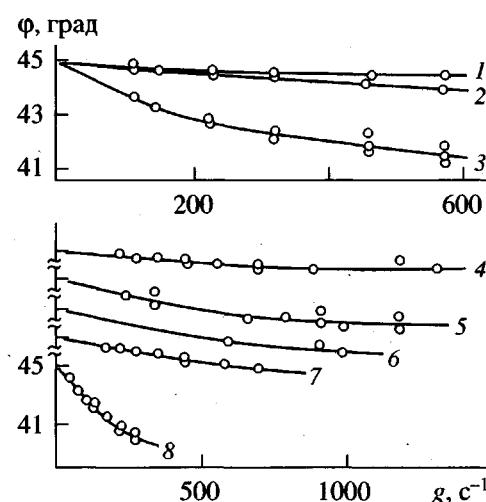


Рис. 1. Градиентная зависимость угла ϕ ориентации двулучепреломления в потоке в 96%-ной серной кислоте для ПМОД (1–3) и ППОД (4–8). Образцы 14/3 (1), 14/4 (2), 14/5 (3), P1 (4), Spin (5), V11 (6), P2 (7) и P6 (8) при концентрации раствора $c = 0.294$ (1), 0.351 (2), $0.171 - 0.060$ (3), $0.391 - 0.093$ (4), $0.141 - 0.029$ (5), 0.038 (6), $0.212 - 0.112$ (7) и $0.109 - 0.041$ г/дл (8).

вых клубков со слабым гидродинамическим взаимодействием. Для кинетически гибких цепей теория предсказывает более заметную зависимость G от конформации цепи: от 0.5 до 0.1 при измене-

Таблица 2. Динамооптические свойства образцов ППОД и низкомолекулярного соединения М-2 в 96%-ной серной кислоте при 21°C

Образец	$[\eta]$, дл/г	$M_\eta^* \times 10^{-3}$, г/моль	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}$, см $\text{с}^2/\text{г}$	$[\chi/g] \times 10^5$, рад с
P6	4.0	94	133	36
Spin	2.1	45	137	6.5
P2	2.0	43	133	6.0
V11	1.9	40	130	5.8
V12	1.8	38	123	–
P1	1.4	28	105	3.0
P7	0.88	17	99	0.5
P6'	0.19	3.0	55	–
M-2	0.046	0.364**	11	–

* Рассчитаны по формуле $M_\eta = ([\eta] \times 10^2 / 1.67)^{1/0.88}$ [3].

** Вычислено для формулы $C_6H_4-(C_2N_2O)-C_6H_4-(C_2N_2O)-C_6H_4$.

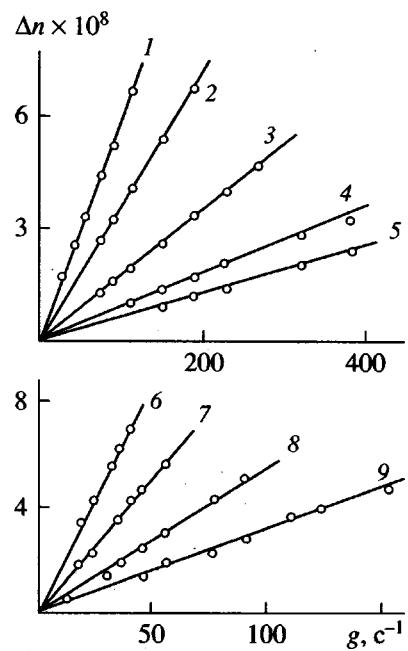


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g в растворе в 96%-ной H_2SO_4 при $21^\circ C$ для ПМОД, образец 14/5 (1–5) и ППОД, образец Р6 (6–9) при концентрации раствора $c = 0.171$ (1), 0.112 (2), 0.060 (3), 0.030 (4), 0.020 (5), 0.110 (6), 0.068 (7), 0.050 (8) и 0.027 г/дл (9).

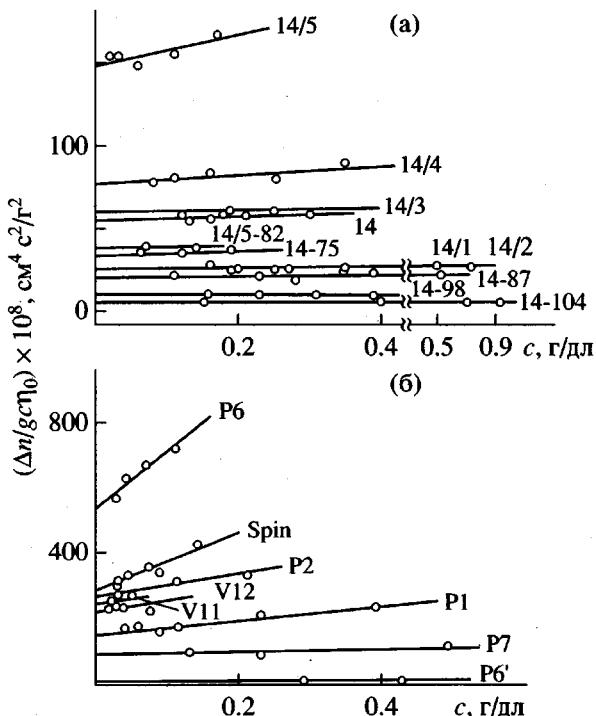


Рис. 3. Концентрационная зависимость $\Delta n/gc\eta_0$ в растворе в 96%-ной серной кислоте для ПМОД (а) и ППОД (б). Номера прямых соответствуют обозначениям образцов в табл. 1 и 2.

нии конформации от прямого стержня до гауссова клубка [9, 12].

Среднее значение G , полученное в настоящей работе как отношение $[\chi/g]RT/M[\eta]\eta_0$ (R – газовая постоянная), близко к 1.3 для ПМОД и 0.8 для ППОД, что почти вдвое выше теоретического значения G для кинетически жестких цепей со слабым гидродинамическим взаимодействием. Подобное превышение отражает скорее всего неоднородность образцов [4]. Действительно, та же теория предсказывает, что для полидисперсного образца значение G_w в γ раз превышает G [13]. Для ММР типа Шульца–Зимма, например, G_w/G можно оценить по формуле [14]

$$G_w/G = \frac{z!(z+1+2a)!}{(z+1)[(z+1)!]^2},$$

где $z = [(M_w/M_n) - 1]^{-1}$ и a – экспонента в уравнении $[\eta] = KM^a$. Для $M_w/M_n = 2$ и $a = 0.82$ [3] имеем $G_w/G = 2.4$. Видно, что повышенные экспериментальные значения G_w разумно коррелируют с возможной полидисперсностью образцов ПОД, относящихся к поликонденсационным полимерам (для которых характерно отношение $M_z : M_w : M_n = 3 : 2 : 1$). При таком подходе естественно также заключить, что исследованные образцы ПМОД более неоднородны, чем образцы ППОД.

Двойное лучепреломление

Для всех образцов ПОД в сдвиговом поле потока наблюдали большое по величине и положительное по знаку двойное лучепреломление Δn . При всех концентрациях и градиентах скорости потока g величина Δn линейно возрастала с повышением g , что иллюстрирует рис. 2. ДЛП в растворителе составляло менее 1% от эффекта, экспериментально наблюдавшегося в растворах, т.е. было пренебрежимо мало. Поэтому значения Δn , измеренные в растворе, рассматривали как избыточные значения двойного лучепреломления, характеризующие растворенный полимер. По наклону $\Delta n/g$ прямых рис. 2 были вычислены величины $\Delta n/gc\eta_0$, экстраполяция которых к нулевой концентрации (рис. 3) позволила определить характеристическую величину ДЛП $[n] = \lim(\Delta n/gc\eta_0)_g \rightarrow 0, c \rightarrow 0$ и приведенное двойное лучепреломление $[n]/[\eta]$.

Величины $[n]/[\eta]$ для ППОД и ПМОД представлены точками 1 и 2 на рис. 4 в зависимости от характеристической вязкости полимера. Видно, что положение точек 1 не противоречит сплошной кривой (данные работы [5]), из чего следует вывод о близости оптических свойств образцов ППОД, исследованных в настоящей работе и в

работе [5]. Оптический коэффициент сдвига для ПМОД значителен по величине, хотя он и меньше (при равных $[\eta]$), чем для ППОД. Предельное значение $([n]/[\eta])_{[\eta] \rightarrow \infty}$ для ПМОД в 1.8 раза ниже, чем для ППОД.

Для кинетически жестких макромолекул величина $[n]/[\eta]$ определяется в основном оптической анизотропией сегмента Куна $\Delta\alpha$ [10]

$$[n]/[\eta] = B\Delta\alpha\delta(L/A) \quad (1)$$

Здесь B – оптическая постоянная, равная $(4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2$; L и A – контурная длина макромолекулы и сегмента Куна соответственно и $\delta(L/A)$ – модельная функция, вычисленная в работе [15]. Для гауссовых клубков $\delta_{L/A} \rightarrow 1$.

Молекулярно-массовая зависимость $[n]/[\eta]$, вычисленная по уравнению (1) для червеобразных цепей с различной равновесной жесткостью, представлена на рис. 5 кривыми 1–3. Видно, что экспериментальные точки, полученные для ПМОД, удовлетворительно описываются кривой 2, для которой приняты $([n]/[\eta])_\infty = 73 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$ и масса сегмента цепи $M_s = 1339$, следующая из гидродинамических данных [3].

Немалая часть величины $[n]/[\eta]$ может быть обусловлена эффектами макро- и микроформы [4], так как в изучаемой системе полимер – растворитель инкремент показателя преломления отличен от нуля и значителен: $(dn/dc)_{546} = 0.28 \text{ мл/г}$ [3]. Оценим эти эффекты. Эффект макроформы для ПМОД был рассчитан по формуле

$$\begin{aligned} ([n]/[\eta])_f &= \\ &= 0.232\Phi(n^2 + 2)^2 M(dn/dc)^2 / \pi N_A R T n \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь Φ – постоянная Флори, N_A – число Авогадро. Расчет, выполненный с использованием $\Phi = 2.87 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ [16] и экспериментальных значений M и dn/dc , показал, что даже для высокомолекулярных образцов величина $([n]/[\eta])_f$ не превышает 3% от экспериментального значения $[n]/[\eta]$, т.е. не выходит за пределы погрешности опыта. Поэтому эффектом макроформы в ДЛП раствора ПМОД в 96%-ной серной кислоте можно было пренебречь и использовать экспериментальное значение $([n]/[\eta])_\infty$ для расчета оптической анизотропии $\Delta\alpha$, приходящейся на сегмент. По уравнению (1) получили $\Delta\alpha = 970 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Как $([n]/[\eta])_\infty$, так и $\Delta\alpha$ для ПМОД в 1.8 раза меньше, чем для ППОД, в качественном соответствии с меньшей (в 1.4 раза, согласно гидродинамическим данным [3]) длиной сегмента цепи ПМОД.

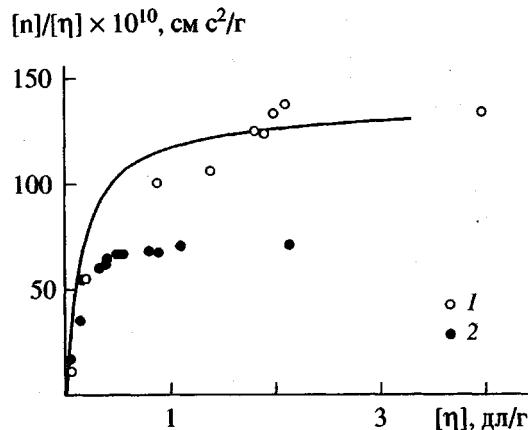


Рис. 4. Зависимость $[n]/[\eta]$ от $[\eta]$ для образцов ППОД (1) и ПМОД (2) в 96%-ной серной кислоте (точки). Сплошная кривая соответствует экспериментальным данным работы [5], полученным для ППОД в том же растворителе.

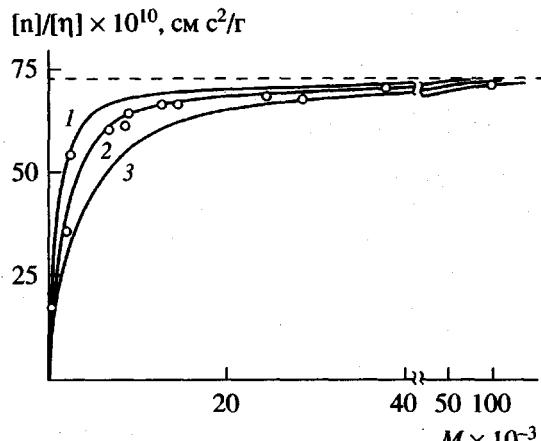


Рис. 5. Молекулярно-массовая зависимость $[n]/[\eta]$ для ПМОД в 96%-ной серной кислоте (точки). Сплошные кривые – теоретические зависимости [15], рассчитанные при массе сегмента $M_s = 670$ (1), 1339 (2) и 2678 (3).

Вклад эффекта микроформы в сегментную анизотропию был вычислен по формуле [4]

$$(\Delta\alpha)_f = (dn/dc)^2 M_0 s / 2\pi N_A \bar{v} \quad (3)$$

Здесь \bar{v} – парциальный удельный объем полимера в растворе, M_0 – масса мономерного звена. Используя $\bar{v} = 0.7 \text{ мл/г}$ и экспериментальные значения dn/dc и s [3], получили $(\Delta\alpha)_f = 350 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Исключение эффекта микроформы приводит к собственной оптической анизотропии сегмента Куна: $(\Delta\alpha)_e = (\Delta\alpha) - (\Delta\alpha)_f = 620 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Опти-

Таблица 3. Конформационные и оптические параметры макромолекул *пара*- и *мета*-фениленовых изомеров гетероциклических полимеров и ароматических полиамидов в растворе в 96%-ной серной кислоте

Полимер	$A, \text{ \AA}$ (эксперимент)	σ	$([\eta]/[\eta])_\infty \times 10^{10},$ $\text{см}^2/\text{г}$
ПМОД*	59 [3]	1.7	73
ППОД	81 [3]	1.3	135 [5]
IV*	48 [25]	1.7	28 [4]
III	400 [23, 24]	1.4	400 [4]
VI*	96 [21]	1.6	180 [4]
V	300 [22]	1.4	460 [4]

* *Мета*-изомеры.

ческая анизотропия единицы длины цепи получается равной $\beta = (\Delta\alpha)_e/A = 11 \times 10^{-17} \text{ см}^2$, что слегка превышает значение β , полученное для ППОД, но значительно ниже анизотропии единицы длины цепи ароматических полиамидов [4]. Следовательно, динамооптические свойства ПМОД в растворе качественно согласуются с его гидродинамическими свойствами, а их отличия от свойств ППОД в значительной мере обусловлены меньшей равновесной жесткостью (большой степенью свернутости) молекулярной цепи *мета*-фениленового изомера ПОД по сравнению с *пара*-изомером. Сопоставим полученный вывод с заторможенностью внутренних вращений вокруг одиночных связей молекулярной цепи *пара*- и *мета*-изомеров циклосодержащих полимеров, характеризуемой параметром заторможенности σ .

Заторможенность внутримолекулярной подвижности

Параметр σ определяли как отношение $(A/A_{cb})^{1/2}$, где A – величина сегмента цепи реальной макромолекулы; A_{cb} – значение A , вычисленное для модельной цепи, состоящей из виртуальных связей, соединенных друг с другом под фиксированными валентными углами, в предположении полной свободы вращения вокруг этих связей. Вычисления A_{cb} выполнены по схемам, предложенным в работах [17, 18], с привлечением структурных параметров, данных в работах [19, 20].

Повторяющееся звено цепи ППОД адекватно моделируется одной виртуальной связью Δ дли-

ной 7.97 \AA , соединенной со связями соседних звеньев под углом $\vartheta \approx 46.6^\circ$ [19]. При незаторможенном вращении число мономерных звеньев s_{cb} в сегменте Куна равно 6.4, соответственно $A_{cb} = 46.8 \text{ \AA}$ [3]. Эквивалентная цепь молекулы ПМОД состоит из виртуальных связей $\Delta \approx 4.0 \text{ \AA}$, соединенных друг с другом поочередно под углом $\vartheta_1 \approx 46.6^\circ$ и $\vartheta_2 = 60^\circ$. Для такой цепи $s_{cb} = 3.04$ и $A_{cb} = 19.3 \text{ \AA}$ [3].

Гибкость цепей поли-*n*-фенилентерефталамида (полимер III) и поли-*m*-фениленизофталамида (IV), как известно [4], определяется тремя механизмами: тепловыми нарушениями копланарности амидной группы, неравенством валентных углов при атомах азота и углерода в этой группе и наличием в цепи *мета*-фениленового цикла, изменяющих направление оси внутреннего вращения в цепи в среднем на угол ϑ_1 , ϑ_2 и ϑ_3 соответственно. Для полимера III в 96%-ной серной кислоте при комнатной температуре энергия поддержания плоской структуры амидной группы оценивается значением 41.9 кДж/моль [20], приводящим к $\vartheta_1 = 20^\circ$ и к $(s_1)_{cb} = 44$. Для $\vartheta_2 = 10^\circ$ имеем $(s_2)_{cb} = 130$. По правилу аддитивности гибостей [4] для полимера III получаем $s_{cb} = [\sum_i (1/s_i)]^{-1} = 32.9$ и $A_{cb} = 209 \text{ \AA}$. Для полимера IV учтем дополнительно $\vartheta_3 = 60^\circ$, $(s_3)_{cb} = 3.3$ и получим $s_{cb} = 3.0$ и $A_{cb} = 16.6 \text{ \AA}$ [20].

Структуры звеньев цепи поли-*n*-оксифенилбензоксазолтерефталамида (полимер V) и поли-*m*-оксифенилбензоксазолтерефталамида (VI) также различаются положением оксифенильного цикла, который включен в молекулярную цепь в *пара*-положении в полимере V и в *мета*-положении – в полимере VI [21]. Повторяющееся звено цепи полимера V содержит две амидные группы и один бензоксазольный цикл, вносящий дополнительное искривление цепи на угол $\vartheta_4 \approx 30^\circ$ ($(s_4)_{cb} = 14.9$). Поэтому для данного полимера $s_{cb} = (2/s_1 + 2/s_2 + 1/s_4)^{-1} = 7.8$ и $A_{cb} \approx 147 \text{ \AA}$. Для полимера VI $s_{cb} \approx 2.3$ и $A_{cb} \approx 37.8 \text{ \AA}$.

Сравнивая полученные таким образом значения A_{cb} с экспериментальными величинами A для указанных полимеров, рассчитали параметр заторможенности σ , значения которого приведены в табл. 3. Эти данные пока немногочисленны, но получены в одном растворителе. Можно предположить, что роль растворителя в формировании оптических свойств обсуждаемых полимеров примерно одинакова.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных табл. 3 позволяет сделать следующие заключения.

Включение *мета*-фениленового цикла в макроцепь приводит к увеличению степени свернутости цепи (уменьшению A); эффект выражен тем сильнее, чем больше доля угла ϑ_3 в суммарной величине $\sum_i \vartheta_i$, обусловленной всеми механизмами гибкости цепи.

Заторможенность внутримолекулярного вращения (характеризуемая величиной σ) в цепях обсуждаемых полимеров невелика (в сравнении с гибкоцепными полимерами, для которых $\sigma \approx 2-3$); у *мета*-изомеров (1.6–1.7) она несколько выше, чем у *пара*-изомеров (1.3–1.4); близость значений σ для различных по структуре полимеров позволяет предположить, что обсуждаемая заторможенность в значительной степени определяется свободой вращения вокруг связей, примыкающих к бензольному кольцу.

Значения оптического коэффициента сдвига ($[n]/[\eta]$)₀₀ для *пара*- и *мета*-изомеров различаются между собой даже сильнее, чем длина сегмента Куна A , иллюстрируя уникально высокую чувствительность эффекта Максвелла к внутренней структуре макромолекулы; качественно эффект может быть отнесен к большей плотности оптически анизотропных групп вдоль оси полимерной цепи (меньшие λ для *мета*-изомеров) и к их большей осевой упорядоченности вследствие большей заторможенности внутримолекулярных движений.

Авторы выражают благодарность д-ру Е. Лейбнику и А.В. Волохиной за предоставление части образцов ППОД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1621.
- Папков С.П. // Хим. волокна. 1998. № 1. С. 26.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1118.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Цветков В.Н., Михайлова Н.А., Новаковский В.Б., Волохина А.В., Раскина А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1028.
- 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.
- Лавренко П.Н., Стрелина И.А., Шульц Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 2027.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В., Черкасов В.А., Шульц Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 69.
- Noda I., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2342.
- Kuhn W., Kuhn H., Buchner P. // Ergeb. exakt. Naturwiss. 1951. B. 25. № 1. S. 1.
- Chaffey Ch. // J. Chim. Phys. 1966. Т. 63. № 10. P. 1358, 1379.
- Zimm B. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
- Peterlin A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 1. P. 224.
- Dau U. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 1. P. 141.
- Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 2066.
- Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
- Benoit H. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 3. P. 376.
- Flory P.J., Mandelkern L., Kinsinger J.B., Shultz W.B. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 14. P. 3364.
- Brocks G., Tol A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 15. P. 6418.
- Lavrenko P.N., Okatova O.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 6. P. 633.
- Лавренко П.Н., Новаковский В.Б., Микрюкова О.И., Колот В.Н., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 785.
- Novakovskiy V.B., Lavrenko P.N., Tsvetkov V.N. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 9. P. 831.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 372.
- Витовская 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. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 42.

Optical Anisotropy and Flexibility of Poly(*meta*-phenyleneoxadiazole) in Sulfuric Acid

P. N. Lavrenko*, K. A. Andreeva*, I. A. Strelina*, T. I. Garmonova*, and B. Schulz**

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

** Institut für Dünnenschichttechnologie und Mikrosensorik. V.,
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, Germany

Abstract—For a series of poly[2,5-(1,3-phenylene)-1,3,4-oxadiazole] samples with molecular masses in the range 1.9×10^3 to 97×10^3 , the flow birefringence (the Maxwell effect) and orientation of macromolecules in sulfuric acid solutions were studied. The results are compared with the properties of poly[2,5-(1,4-phenylene)-1,3,4-oxadiazole]. It was shown that the reduced birefringence $[n]/[\eta]$ grows with an increase in molecular mass, as predicted by the theory of the kinetically rigid wormlike chains, and, for the first polymer, this value is 1.8 times lower than that for the second one. The optical anisotropy of the chain length unit of poly[2,5-(1,3-phenylene)-1,3,4-oxadiazole] was found to be $\beta = 11 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. The polydispersity of the samples was estimated from the molecular mass dependence of the characteristic orientation $[\chi/g]$, and the results are compared with the data of hydrodynamic measurements. The hindrance of the intramolecular rotational mobility in the chains of *meta*- and *para*-phenylene isomers of the polymers is discussed.