

УДК 541.64:532.5:535.3

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ В РАСТВОРАХ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛИМИДА¹

© 2003 г. П. Н. Лавренко*, М. Bruma**, О. В. Окатова*,
И. А. Стрелина*, В. Schulz**

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

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

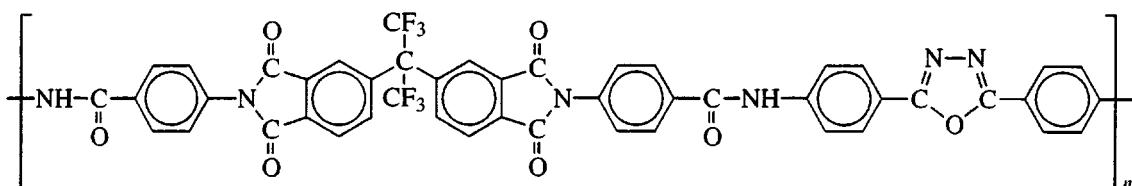
Поступила в редакцию 24.04.2002 г.
Принята в печать 22.07.2002 г.

По данным гидродинамических и динамооптических исследований фторированного поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолимидамида в разбавленных растворах в N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде и 96%-ной серной кислоте выполнена оценка конформационных параметров полимерных молекул. Установлено, что оптическая анизотропия статистического сегмента макромолекулы примерно вдвое ниже анизотропии сегмента полиамидбензимидазола и близка к величине, полученной ранее для поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола. Наблюдаемый эффект объясняется увеличением равновесной гибкости полимерной цепи в результате включения в нее гексафторметиленовых групп. Обнаружена и охарактеризована деструкция молекул полимера в растворах в 96%-ной серной кислоте при комнатной температуре.

ВВЕДЕНИЕ

Методами молекулярной гидродинамики и оптики нами недавно были исследованы нафтилиновые производные ароматического полиоксациазола (**ПОД**) [1] и сополимеры ПОД с регулярно чередующимися *m*- и *n*-фениленовыми циклами в цепи [2], которые обладают необычными свойствами, используемыми при производстве материалов специального назначения [3, 4]. В настоящей работе

такими же методами в разбавленных растворах исследуется фторированный поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазолимидоамид (**ПОДИА**), еще один представитель семейства полимеров на основе ПОД, отличающийся, подобно другим фторированным гетероциклическим полимерам [5, 6], улучшенными диэлектрическими характеристиками, иной совместимостью с другими материалами и повышенной растворимостью:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (DFG) (грант 436 RUS 113/107/0 (R,S)).

E-mail: lavrenko@mail.macro.ru (Лавренко Петр Николаевич).

Полимер хорошо растворим в амидных растворителях и в N-метилпирролидоне, в отличие от других полигетероариленов, большинство из которых растворяется лишь в таких растворителях, как концентрированная серная кислота. В случае ПОДИА имелась, таким образом, редкая возможность проведения сравнительных исследований в протонизующих и аprotонных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер синтезировали низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств диаминооксдиазолов и дихлорангидридов в N-метилпирролидоне при концентрации реагентов от 5 до 10% и использовании пиридина в качестве акцептора [7, 8]. Образец сушили до постоянной массы в комнатных условиях.

Растворы полимера в ДМАА и ДМФА готовили в течение 1 суток непосредственно перед экспериментом. Условия приготовления сернокислотных растворов указаны в тексте. Физические характеристики использованных растворителей при 26°C (вязкость, плотность и показатель преломления) приведены ниже.

Растворитель	$\eta_0 \times 10^2$, г/см с	ρ_0 , г/мл	n_D^{20}
ДМФА	0.787	0.9426	1.4270
ДМАА	0.937	0.9380	1.4358
96%-ная H ₂ SO ₄	18.26	1.8285	1.4375

Гидродинамические свойства исследовали при 26°C, динамооптические – при 21°C.

Вязкость, диффузию и ДЛП в потоке определяли по описанным ранее методикам [1, 2]. Вязкость полимерного раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда в условиях отсутствия градиентной зависимости и пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию. Свободную диффузию макромолекул в растворе наблюдали в поляризационном диффузометре Цветкова [9] с применением специальной кюветы [10] длиной $h = 2.0$ см по ходу светового луча, шпатов с двоением $a = 0.10$ см и компенсатора с расстоянием между интерференционными полосами $b = 0.15$ см.

ДЛП исследовали в коаксиальном цилиндрическом динамооптиметре с внутренним ротором с радиусом R , длиной l по ходу светового луча и за-

зором между ротором и статором ΔR . Измерения ДЛП проводили в условиях ламинарности потока ($g \leq g_{kp}$), варьируя градиент скорости потока g , определяемый выражением $g = 2\pi Rv/\Delta R$, изменением частоты вращения ротора v (с⁻¹). Здесь g_{kp} – критический градиент скорости потока в жидкости с вязкостью η и плотностью ρ ; согласно работе [9], $g_{kp} = 41.3 (R/\Delta R^5)^{1/2} (\eta/\rho)$. Сернокислотные растворы исследовали в приборе, изготовленном из тефлона ($R = 2.3$ см, $l = 5.9$ см, $\Delta R = 0.061$ см, $g_{kp} = 3600$ с⁻¹), органические растворы – в приборе из титана ($R = 1.84$ см, $l = 3.0$ см, $\Delta R = 0.030$ см, $g_{kp} = 6700$ с⁻¹).

Двойное лучепреломление Δn , возникающее в полимерном растворе в сдвиговом поле потока, измеряли с помощью визуальной компенсационной оптической системы [9] с полутеневой пластинкой. В качестве компенсатора (типа Брейса) использовали тонкие слюдяные пластиинки с относительной оптической разностью хода $\delta_k/\lambda = 0.019$ или 0.0389 (λ – длина волны света), рассчитывая Δn по формуле $\Delta n = (\delta_k/l)\sin 2\phi$, где ϕ – угол поворота компенсатора при данном градиенте g . Источником света служила ртутная лампа ($\lambda = 546.1$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Зависимости приведенной вязкости η_{ud}/c от концентрации полимерного раствора c , представленные на рис. 1, аппроксимировали линейной функцией. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли по отсекаемому на оси ординат отрезку, используя уравнение Хаггинса $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$, где k_X – константа Хаггинса. Для ДМФА и ДМАА (кривые 1 и 2) получили близкие значения $[\eta]$ и k_X (таблица).

Коэффициент диффузии D рассчитывали по наклону зависимости дисперсии диффузионной границы $\bar{\sigma}^2$ от времени t : $D = (1/2) \partial \bar{\sigma}^2 / \partial t$. Симметричные интерференционные кривые обрабатывали в гауссовом приближении, используя выражение $\bar{\sigma}^2 = [(a^2/2^3)/[\text{argerf}(aH/Q)]^2$, где argerf – аргумент интеграла вероятности, для определения дисперсии $\bar{\sigma}^2$ по площади Q , ограниченной интерференционной кривой, и максимальной ординате кривой H . Зависимость I на рис. 2 является прак-

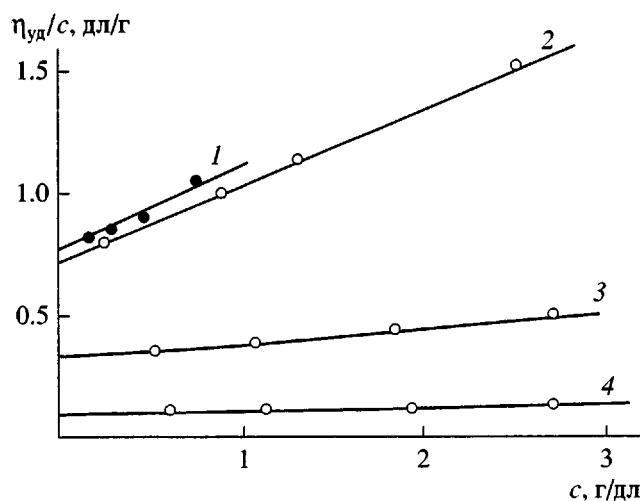


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от концентрации растворов ПОДИА в ДМФА (1), DMAA (2) и 96%-ной H_2SO_4 (3, 4) при 26°C. Точки 3 и 4 получены спустя 1 и 15 суток после начала приготовления раствора.

тически линейной, что указывает на умеренную неоднородность полимера. Для ПОДИА в ДМФА получили $D = 5.6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Концентрационные эффекты при использованной концентрации полимера (0.183 г/дл) были пренебрежимо малы.

Инкремент показателя преломления $(dn/dc)_{546}$ рассчитывали по формуле $dn/dc = (\lambda/ab^2)Q/c$ из диффузионных интерферограмм (λ – длина волны света, остальные обозначения расшифрованы в экспериментальной части). Для ПОДИА в ДМФА он равен $(0.17 \pm 0.02) \text{ мл/г}$, для 96%-ной H_2SO_4 $(dn/dc)_{546} = 0.20 \text{ мл/г}$.

ММ образца рассчитывали из величин $[\eta]$ и D по формуле [11]

$$M_{D\eta} = 100(A_0 T / D \eta_0)^{3/2} / [\eta],$$

где T – абсолютная температура, A_0 – гидродинамический инвариант. Использовали значение $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3} как наиболее соответствующее гидродинамическим свойствам по-

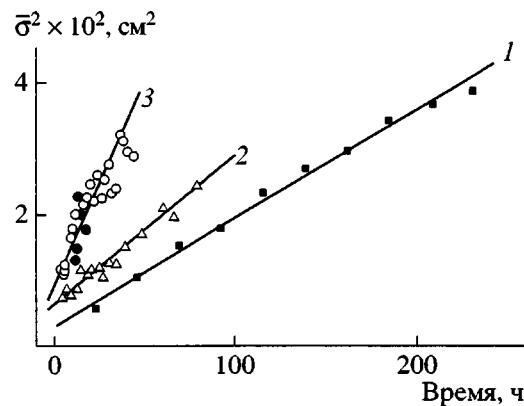
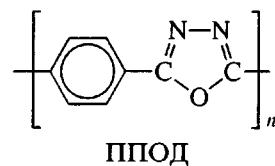


Рис. 2. Дисперсия σ^2 диффузационной границы как функция времени для растворов ПОДИА в ДМФА (1) и 96%-ной H_2SO_4 (2, 3) при 26°C. Концентрация полимера 0.183 (1), 0.134 (2), 0.076 и 0.067 г/дл (3, светлые и темные точки). Точки 2 и 3 получены спустя 1 и 15 суток после начала приготовления раствора. Для точек 1 вместо времени t использовано $t(\eta_0^{\text{H}_2\text{SO}_4}/\eta_0^{\text{ДМФА}})$.

ли-*n*-фениленоксидазола (ППОД) в том же растворителе [12]. Получили $M_{D\eta} = (14 \pm 3) \times 10^3$ и степень полимеризации 16 ± 3 соответственно.

Равновесная гибкость макромолекулы

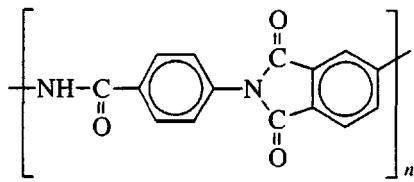
Степень свернутости молекулы ПОДИА оценивали путем сравнения конформационных и оптических свойств ПОДИА и следующих полимеров с аналогичными структурами молекул: ППОД, полиамида бензимидазола (ПАБИ) и политетрафенилметантерефталамида (ПТФТА), детально исследованных ранее в широкой области ММ [13–15]. Структуры ППОД, ПАБИ и ПТФТА представлены ниже.



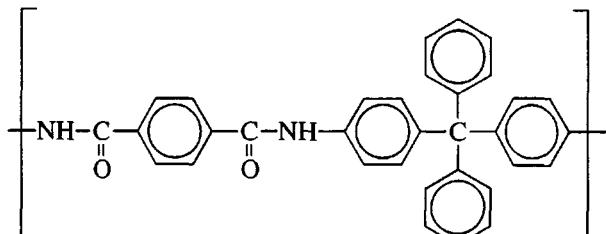
ППОД

Гидродинамические и динамооптические свойства ПОДИА в растворе

Растворитель	$[\eta]$, дл/г	k_X	$(dn/dc)_{546}$, мл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$(\Delta n/\Delta t)_{M \rightarrow \infty} \times 10^{10}$, см ² /г
DMAA	0.75	0.58	–	–	–	66
ДМФА	0.74	0.54	0.17 ± 0.02	5.6	14 ± 3	–
96%-ная H_2SO_4	0.32	0.62	0.20 ± 0.05	0.32	19 ± 5	110



ПАБИ



ПТФТА

Несложно заметить, что в структурном (повторяющемся) звене цепи ПОДИА за двумя звеньями ПАБИ, соединенными “голова к голове” одной метиленовой группой, следует звено ППОД и *n*-фениленовый цикл. Последний не изменяет направления внутримолекулярной оси вращения, а лишь удлиняет звено. Способ соединения звеньев ПАБИ (“голова к голове” или “голова к хвосту”) заметно не оказывается на конформации макромолекулы [16]. Поэтому ожидаемое по принципу аддитивности гибкостей для молекулы ПОДИА число структурных звеньев в сегменте Куна *s*, характеризующее корреляцию в пространственной ориентации звеньев макромолекулы, вычисляли по формуле

$$s = [(2/s_1) + (0.5/s_2) + (1/s_3)]^{-1},$$

где *s*₁, *s*₂ и *s*₃ – значения *s* для ПАБИ, ПЭ и ППОД соответственно. Подставляя экспериментально определенные значения *s*₁ = 11, *s*₂ = 8.3 и *s*₃ = 11 [13, 14, 17], получаем *s* = 3.0, что при $\lambda = 36.2 \text{ \AA}$ (длина структурного звена цепи ПОДИА в направлении оси молекулы) приводит к длине сегмента ПОДИА $A = 109 \text{ \AA}$. Контурная длина молекулы ПОДИА, таким образом, в ~6 раз превосходит размеры сегмента, а значительная длина сегмента (позволяющая отнести ПОДИА к полужесткоцепочечным полимерам [9]) обусловлена не большим числом, а большой длиной входящих в него структурных звеньев.

Представляется интересным сравнить полученные конформационные параметры ПОДИА с характеристиками гибкости цепи, которые мож-

но рассчитать теоретически, исходя из геометрической структуры макромолекулы. Эта гибкость определяется протяженностью линейных участков цепи и структурными механизмами, нарушающими коаксиальность внутренних вращений. Для цепи ПОДИА: неравенство валентных углов при атомах углерода и азота; тепловые нарушения копланарности амидной группы, а также искривления цепи в местах расположения бензимидазольной, метиленовой, и, наконец, оксадиазольной группы. В результате моделью молекулы ПОДИА может служить цепь виртуальных связей, в которой продвижение на одно структурное звено связано с изменением направления оси внутреннего вращения на углы $\vartheta_1 = 10^\circ$ (дважды), $\vartheta_2 = 20^\circ$ (дважды), $\vartheta_3 = 39^\circ$ (дважды), $\vartheta_4 = 70.5^\circ$ и $\vartheta_5 = 46.6^\circ$ соответственно [15, 18–20].

Число структурных звеньев в сегменте Куна *s* вычисляли по формуле [21]

$$s = \sigma^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} / \left(\cos \frac{\vartheta}{2} \right)^2, \quad (1)$$

справедливой для эквивалентной цепи, в которой связи вращения образуют между собой угол ϑ , а заторможенность вращения характеризуется параметром σ . Использовали также принцип аддитивности структурных механизмов гибкости, выполнимость которого для молекул производных ПОД была подтверждена ранее [1, 2]. Для модельной цепи ПОДИА со свободным внутренним вращением ($\sigma = 1$) этот принцип выражается уравнением

$$s_{\text{своб}} = [(2/s_1) + (2/s_2) + (2/s_3) + (1/s_4) + (1/s_5)]^{-1}$$

Здесь нижний индекс указывает соответствующий механизм гибкости, а множитель 2 учитывает наличие двух амидных групп и двух бензимидазольных циклов в структурном звене цепи. Расчет по уравнению (1) приводит к *s*₃ = 7.1 и к *s*₄ = 3.0. Значения *s*₁ = 130, *s*₂ = 44 и *s*₅ = 6.4 были получены ранее [12]. В результате для модельной цепи ПОДИА получаем *s*_{своб} = 1.20 и длину сегмента Куна *A*_{своб} = *s*_{своб} λ = 44 \AA ($\lambda = 36.2 \text{ \AA}$). Параметр заторможенности внутренних вращений σ в реальной макромолекуле получим с помощью уравнения (1): $\sigma = (A_{\text{расчет}}/A_{\text{своб}})^{1/2} = 1.6$.

Это значение попадает в диапазон величин σ , известных для молекул ППОД ($\sigma = 1.3$), поли-*n*-

фенилентерефталамида ($\sigma = 1.4$) [12] и ПТФТА ($\sigma = 1.6$ [15]). Результат представляется не удивительным, так как включенные в молекулярную цепь ПТФТА тетрафенилметановые группы нарушают параллельность связей вращения, внося искривления цепи также на тетраэдрический угол. Равновесная гибкость цепи ПОДИА существенно (почти наполовину) определяется данным механизмом гибкости.

Двойное лучепреломление

В сдвиговом поле потока в растворе ПОДИА в DMAA и в 96%-ной H_2SO_4 наблюдали большое по величине и положительное по знаку двойное лучепреломление Δn . В растворителе соответствующий эффект был пренебрежимо мал (менее 1% от ДЛП в растворе). Поэтому измеренное значение Δn рассматривали как избыточное двулучепреломление, характеризующее растворенный полимер. При всех использованных концентрациях раствора величина Δn возрастала пропорционально градиенту скорости потока g (рис. 3). Такой результат, типичный для молекулярно-дисперсного раствора, позволил охарактеризовать эффект отношением $\Delta n/g$ и оценить оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ как $\Delta n/\Delta\tau = \lim_{c \rightarrow 0} \lim_{g \rightarrow 0} \Delta n/(gc(\eta - \eta_0))$, где $\Delta\tau$ – избыточное напряжение сдвига, η – вязкость раствора. В результате для ПОДИА в DMAA получили $\Delta n/\Delta\tau = 55 \times 10^{-10}$ см c^2/g , а в 96%-ной H_2SO_4 – более высокое значение, 92.5×10^{-10} см c^2/g .

Зависимость $\Delta n/\Delta\tau$ от ММ для кинетически жесткой цепи аппроксимируется выражением [9]

$$\Delta n/\Delta\tau = (\Delta n/\Delta\tau)_{M \rightarrow \infty} M / (M + M_0 s) \quad (2)$$

Здесь $(\Delta n/\Delta\tau)_{M \rightarrow \infty} = \lim_{M \rightarrow \infty} \Delta n/\Delta\tau$, M_0 – масса мономерного звена, s – число мономерных звеньев в сегменте. Подставляя в выражение (2) $M_0 = 898.8$ и $s = 3$, получаем $(\Delta n/\Delta\tau)_{M \rightarrow \infty} \times 10^{10} = 66$ и 110 см c^2/g для ПОДИА в DMAA и 96%-ной H_2SO_4 соответственно.

Последняя величина заметно ниже значения $(\Delta n/\Delta\tau)_{M \rightarrow \infty}$, определенного ранее для ППОД в том же растворителе (135×10^{-10} см c^2/g [22]). Если принять во внимание близкие значения инкремента показателя преломления в обсуждаемых системах полимер–растворитель, то можно прийти к заключению, что эффекты формы [9] игра-

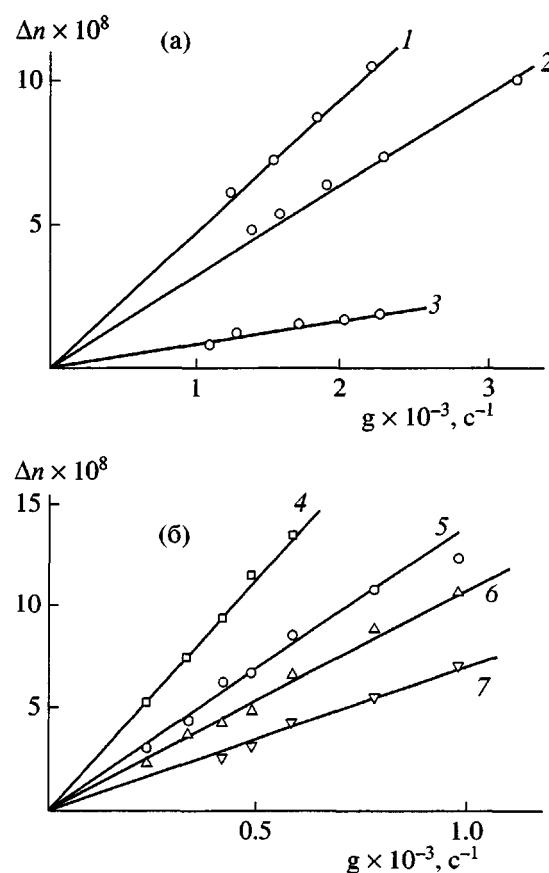


Рис. 3. Зависимость двулучепреломления Δn от градиента скорости потока g для раствора ПОДИА в DMAA (1–3) и 96%-ной H_2SO_4 (4–7) при 21°C. Концентрация раствора 0.86 (1), 0.60 (2), 0.25 (3), 0.29 (4), 0.22 (5), 0.21 (6) и 0.14 г/дл (7).

ют примерно одинаковую роль в ДЛП в растворах обоих полимеров. При этом эффект макроформы здесь ничтожно мал, как и в случае других производных ППОД [1, 2, 12].

Оптическая анизотропия $\Delta\alpha$, приходящаяся на сегмент цепи, связана с $(\Delta n/\Delta\tau)_{M \rightarrow \infty}$ выражением [9]

$$(\Delta n/\Delta\tau)_{M \rightarrow \infty} = B\Delta\alpha \quad (3)$$

Здесь $B = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2$ – оптическая постоянная, kT – тепловая энергия, n – показатель преломления растворителя. Подставляя в выражение (3) значение $(\Delta n/\Delta\tau)_{M \rightarrow \infty} \times 10^{10} = 110$ см c^2/g , для ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 получаем $\Delta\alpha = 1400 \times 10^{-25}$ см³. Эффект микроформы вычисляется по формуле [9]

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

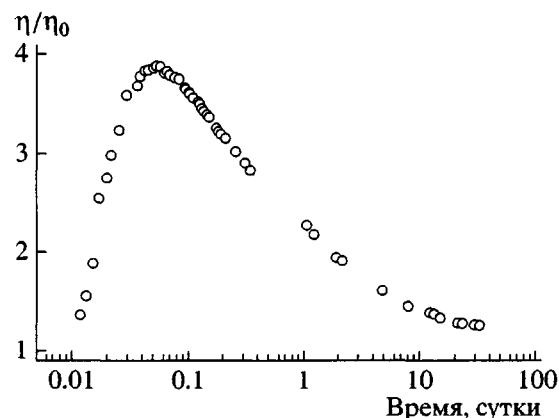


Рис. 4. Изменение во времени (в полулогарифмических координатах) относительной вязкости η/η_0 раствора ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 при $26^\circ C$ и концентрации 3.4 г/дл.

(\bar{v} – парциальный удельный объем полимера в растворе). Используя $\bar{v} = 0.7$ мл/г, $dn/dc = 0.20$ мл/г, получаем $(\Delta\alpha)_f = 400 \times 10^{-25}$ см³. Собственная оптическая анизотропия сегмента Куна равна $(\Delta\alpha)_e = \Delta\alpha - (\Delta\alpha)_f = 1000 \times 10^{-25}$ см³, и оптическая анизотропия единицы длины цепи $\beta = (\Delta\alpha)_e/A$ составляет 13.0×10^{-17} см².

Это значение попадает в интервал $\beta = 16$ и 11 для *n*- и *m*-изомеров ПОД [12] и в 1.4 раза ниже, чем для ПАБИ (18×10^{-17} см² [23]), что связано с включением в цепь оптически изотропных гексафторметиленовых групп. Подобный эффект наблюдался нами ранее и для молекулы ПТФТА [15].

Значения коэффициента B в уравнении (3) для ДМАА и 96%-ной H_2SO_4 близки между собой (7.86×10^{13} и 7.92×10^{13} соответственно). Поэтому различие в величинах $\Delta n/\Delta t$ означает, что величина $\Delta\alpha$ для молекулы ПОДИА в ДМАА заметно ниже таковой для цепи ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 . Сходный результат был получен ранее для ПАБИ, для которого в гауссовой области ММ ($\Delta n/\Delta t)_{M \rightarrow \infty} = 280 \times 10^{-10}$ и 360×10^{-10} см c^2/g в органическом и сернокислотном растворе соответственно [23].

Свойства полимера в серной кислоте и деструкция макромолекул

Сравнение гидродинамических свойств ПОДИА в сернокислотных и органических растворах вы-

полнено на представленных выше рисунках. Из таблицы следует, что гидродинамические свойства ПОДИА в ДМФА и ДМАА близки между собой. Вязкостные и диффузионные данные для 96%-ной H_2SO_4 (кривые 3, 4 на рис. 1 и кривые 2, 3 на рис. 2) подобны таковым для ПОДИА в ДМФА. Данные, полученные через 1 сутки после начала приготовления раствора, приводят к $[\eta] = 0.32$ дL/g и $D = 0.32 \times 10^{-7}$ см²/с. Из этих величин находим значение $M_{D\eta} = (19 \pm 5) \times 10^3$. Оно количественно согласуется с величиной ММ, определенной по данным в ДМФА, несмотря на то, что значение $[\eta]$ в 96%-ной H_2SO_4 почти вдвое ниже. Следовательно, на первой стадии растворения полимер образует молекулярные растворы как в ДМФА и ДМАА, так и в 96%-ной H_2SO_4 .

Однако сернокислотный раствор ПОДИА нестабилен во времени, что иллюстрирует рис. 4. Видно, что относительная вязкость раствора ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 сначала растет (отражая собственно процесс растворения полимера), а через 1.5 ч с момента растворения непрерывно (и необратимо) падает. После 14 дней хранения раствора при комнатной температуре характеристическая вязкость уменьшается втрое (ср. кривые 3 и 4 на рис. 1). Одновременно почти вдвое возрастает коэффициент диффузии (как это следует из наклонов кривых 2 и 3 на рис. 2), и ММ уменьшается до 5×10^3 . Эти данные свидетельствуют о разрушении молекул ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 . При комнатной температуре процесс характеризуется константой скорости деструкции $k = 1.3 \times 10^{-5}$ мин⁻¹, которая рассчитана по формуле $P^{-1} = P_0^{-1} + (k/2)t$. Здесь P_0 и P – степени полимеризации образца в исходном состоянии и в момент времени t соответственно (t – время деструкции в мин). Скорость деструкции ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 значительна, хотя и в несколько раз ниже, чем у молекул ароматической полиамидокислоты в тех же условиях ($k = 8 \times 10^{-5}$ мин⁻¹) [24].

Обращает на себя внимание также сильное уменьшение (в несколько раз) площади под интерференционной кривой в процессе диффузии молекул ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 (после двух недель хранения раствора) и негауссовая форма кривых (рис. 5), что может быть вызвано нарастающей в процессе деструкции неоднородностью полимерного образца. Это объясняет и больший

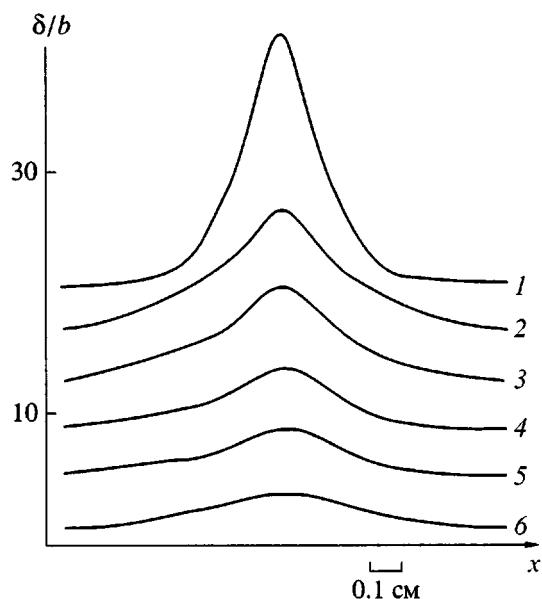


Рис. 5. Контур интерференционной полосы (число полос δ/b как функция координаты x) в различные моменты времени в процессе диффузии ПОДИА в 96%-ной H_2SO_4 . Измерения проведены при $26^\circ C$ после 15 суток хранения раствора в герметичных условиях при комнатной температуре. Для наглядности каждая вторая кривая смешена вниз на 4 единицы. Концентрация раствора $c = 0.076$ г/дл. Время регистрации 2 (1), 7 (2), 10 (3), 16 (4), 24 (5) и 42 ч (6) после начала эксперимента.

разброс экспериментальных точек вокруг кривой 3 на рис. 2 (в сравнении с кривой 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из сопоставления структур ПОДИА и ПТФТА и их гидродинамических и динамооптических свойств в растворах следует, что включение гексафторметиленовых групп в основную цепь полугибкого полигетероарилена приводит к увеличению свернутости макромолекулы в изолированном состоянии. Аналогичный эффект наблюдался ранее при введении тетрафенилметановых групп в цепь *пара*-ароматического полиамида. Следовательно, основным механизмом, определяющим конформацию молекул ПОДИА в растворе, является структурный механизм гибкости цепи.

Оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta t$ и оптическая анизотропия сегмента $\Delta\alpha$ для цепи ПОДИА почти вдвое превышают соответствующие величины для ПТФТА в том же растворителе [15]. Одна из причин этого заключается в том,

что тетрафенилметановая группа оптически изотропна, т.е. боковые фениленовые группы в цепи ПТФТА вносят отрицательный вклад в положительную оптическую анизотропию основной цепи и тем самым понижают среднюю анизотропию единицы длины макроцепи. В молекуле ПОДИА трифторметиленовые боковые заместители оптически изотропны и отрицательного вклада не вносят, что и подтверждается экспериментальными данными. Существенным является также более редкое (в цепи ПОДИА) включение метиленовых групп, изменяющих (на тетраэдрический угол) направление оси макромолекулы.

Обнаружено, что в растворе в органическом растворителе ПОДИА находится в стабильном состоянии, а в 96%-ной H_2SO_4 молекулы ПОДИА деструктируют уже при комнатных условиях. При тех же температурах сернокислотные растворы ППОД и ПАБИА стабильны во времени, и причину нестабильности ПОДИА следует поэтому связывать с включением в полимерную цепь тех же гексафторметиленовых групп.

Авторы выражают благодарность А.Б. Мельникову, В.А. Черкасову и Д.М. Волоховой за участие в экспериментальной части работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавренко П.Н., Стрелина И.А., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 2027.
2. Лавренко П.Н., Стрелина И.А., Окатова О.В., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 340.
3. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Грибова И.А., Краснов А.П., Шеина В.Е., Лиознов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 748.
4. Song S.-Y., Ahn T., Shim H.-K., Song I.-S., Kim W.-H. // Polymer. 2001. V. 42. № 11. P. 4803.
5. Hergenrother P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. Т. 19. № 2. С. 40.
6. Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 6. С. 760.
7. Bruma M., Schulz B., Mercer F.W. // Proc. 3 Eur. Techn. Symp. on Polyimides and High Temperature Polymers. Montpellier, 1993.
8. Bruma M., Schulz B., Mercer F.W. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1995. V. 32. № 2. P. 259.

9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986. С. 9, 199, 223.
10. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
11. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
12. Лавренко П.Н., Андреева К.А., Стрелина И.А., Гармонова Т.И., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1027.
13. Vitovskaya M.G., Lavrenko P.N., Okatova O.V., Astapenko E.P., Novakovskiy V.B., Bushin S.V., Tsvetkov V.N. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 7. P. 583.
14. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1118.
15. Cvetkov V.N., Stennikova I.N., Lavrenko P.N., Kolbina G.F., Okatova O.V., Rafler G., Reinich G. // Acta Polymerica. 1980. V. 31. № 7. P. 434.
16. Лавренко П.Н., Штеникова И.Н., Гармонова Т.И., Микрюкова О.И., Гельмонт М.М., Эфрос Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2102.
17. Chiang R. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. P. 91.
18. Lavrenko P.N., Pogodina N.V. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 25. P. 8831.
19. Lavrenko P.N., Okatova O.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 6. P. 633.
20. Brocks G., Tol A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 15. P. 6418.
21. Benoit H. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 3. P. 376.
22. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Гармонова Т.И., Черкасов В.А., Leibniz E., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 123.
23. Штеникова И.Н., Пекер Т.В., Гармонова Т.И., Колбина Г.Ф., Авророва А.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2510.
24. Стрелина И.А., Окатова О.В., Волохова Д.М., Колбина Г.Ф., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 71.

Hydrodynamic Properties and Flow Birefringence in Fluorinated Poly(1,3,4-oxadiazole imide amide) Solutions

P. N. Lavrenko*, M. Bruma**, O. V. Okatova*,
I. A. Strelina*, 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.
D-14513 Teltow, Kantstrasse 55, Germany

Abstract—The conformational parameters of fluorinated poly(p-phenylene-1,3,4-oxadiazole imide amide) molecules in dilute solutions in N,N-dimethylacetamide and N,N-dimethylformamide and in 96% sulfuric acid were estimated from hydrodynamic and dynamooptical measurements. It was shown that the optical anisotropy of the statistical segment of a macromolecule is approximately two times smaller than that of poly(amide benzimidazole) and is close to the value previously reported for poly(p-phenylene-1,3,4-oxadiazole). This effect is explained by an increase in the equilibrium flexibility of a polymer chain due to incorporation of hexafluoromethylene groups. The degradation of polymer molecules in 96% sulfuric acid solutions at room temperature was discovered and characterized.