

УДК 678.01:53

О ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ (ВНУТРЕННЕЙ ВЯЗКОСТИ) МНОГОСЕГМЕНТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПОЧКИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

В. П. Будтов, Ю. Я. Готлиб

Динамооптический эффект в потоке растворов полимеров является важным источником информации о динамических свойствах, в частности о внутренней вязкости (кинетической жесткости) макромолекул. Наличие внутренней вязкости особенно сказывается на зависимости характеристического значения угла ориентации $(\operatorname{tg} 2\phi / g)_{g \rightarrow 0; c \rightarrow 0} = [\operatorname{tg} 2\cdot\phi / g]$ от вязкости растворителя η_0 . Для макромолекул с большой кинетической жесткостью $[\operatorname{tg} 2\phi / g] = c \cdot \eta_0$, тогда как для растворов гибких цепей с малой внутренней вязкостью характеристическое значение угла ориентации равно [1—4]

$$\left[\frac{\operatorname{tg} 2\phi}{g} \right] = a \frac{M [\eta] \eta_0}{RT} + B, \quad (1)$$

где g — градиент скорости, M — молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, $a = 0,2 \div 1$ — численный коэффициент, зависящий от выбора модели [2—6], B — величина, пропорциональная внутренней вязкости полимерной цепочки.

В модели упруго-вязкой гантели [2] вводится сила внутреннего трения \vec{F} , пропорциональная скорости изменения расстояния между концами макромолекулы h :

$$\vec{F} = -f_i \frac{dh}{dt} \frac{\vec{h}}{h}, \quad (2)$$

где f_i — коэффициент внутренней вязкости полимерной цепи.

Второй член в уравнении (1) B равен [5, 6]

$$B = \frac{1}{12} \frac{f_i \bar{h}^2}{kT}, \quad (3)$$

где \bar{h}^2 — средний квадрат длины цепи. Приближенная теория, развитая в [7], приводит к:

$$f_i = \frac{\gamma}{\bar{h}^2} \quad (4)$$

т. е. B не должно зависеть от молекулярного веса полимера. Как показывают многочисленные исследования, модель упругой гантели [8] хорошо

описывает гидродинамическое поведение макромолекул в растворе, но в то же время наблюдается линейная зависимость B от молекулярного веса, т. е. не подтверждается соотношение (4).

В модели упруго-вязкой капли [1] сила внутреннего трения пропорциональна скорости деформации капли и для характеристического значения угла ориентации получено:

$$\left[\frac{\operatorname{tg} 2\phi}{g} \right] = \frac{2,5}{\mu} (\eta_0 + 0,4\eta_i), \quad (5)$$

где μ — коэффициент Ламэ, η_i — коэффициент внутренней вязкости. Для этой модели B пропорционально $M [\eta]$.

Теории [1, 2] не учитывают многосегментной цепочечной структуры полимерной молекулы. Каргиным и Слонимским [11] была предложена модель квазиупругих гауссовых субцепей. Влияние внутренней вязкости на динамическое двойное лучепреломление для многосегментной модели было рассмотрено Серфом. В [3] сила внутреннего трения F_j пропорциональна скорости относительной деформации сегмента j .

$$\vec{F}_j = \kappa (\vec{v}_j - \vec{v}_{jr} - \vec{v}_{j-1} + \vec{v}_{j-1,r}). \quad (6)$$

Это отвечает физической модели, в которой сила внутреннего трения определяется разностью между полной скоростью относительной деформации субцепи $\vec{v}_j - \vec{v}_{j-1}$ и относительной скоростью движения концов субцепи $\vec{v}_{jr} - \vec{v}_{j-1,r}$, связанной с вращением макромолекулы как целого; κ — коэффициент внутренней вязкости; b^2 — средний квадрат длины субцепи. Тогда:

$$B = \frac{1}{12} \frac{\kappa b^2}{kT}. \quad (7)$$

В [4] сила внутреннего трения определяется иным образом:

$$\vec{F}_j = \kappa (\vec{v}_j - \vec{v}_{jr}), \quad (8)$$

тогда

$$B = a_1 \frac{\Phi \bar{h}^2}{kT}, \quad (9)$$

где a_1 — численный коэффициент; $\Phi = N_{\varphi_i}$, где N — число субцепей; φ_i — элемент матрицы внутреннего трения, отвечающий колебанию с максимальной длиной волны. Для совпадения с экспериментальными данными Лерея [9] Серф полагает Φ не зависящей от N . В [3, 4] сила внутреннего трения вводится упрощенным способом (см. уравнение (10)); кроме того, в [4] используется произвольное допущение о независимости Φ от N .

Диффузионное уравнение при наличии внутренней вязкости. Последовательное введение сил внутреннего трения для многосегментной модели должно включать в себя внутреннее трение, связанное как с растяжением отдельных субцепей, так и с заторможенностью поворота каждой субцепи по отношению к соседним субцепям. В этом случае внутримолекулярная дисипативная функция для двумерной модели многосегментной цепочки равна:

$$R = \rho_r \sum_{i=1}^N \dot{r}_{ii-1}^2 + \rho_\varphi \sum_{i=1}^N (\dot{\varphi}_i - \dot{\varphi}_{i-1})^2, \quad (10)$$

где φ_i — угол между r_i и выбранным направлением; ρ_r , ρ_φ — коэффициенты внутреннего трения, не зависящие от молекулярного веса полимера; r_i , $i-1$ — длина субцепи, соединяющей i и $i-1$ центры вязкого трения

(бусинки). В рассматриваемой модели, в отличие от модели Серфа [3] (см. формулу (6)), внутренние силы трения определяются только близкодействием субцепей.

Уравнения движения многосегментной модели [12, 13] с учетом сил внутренней вязкости (формула (10))

$$\vec{x} = \vec{v}_x - DH \frac{\partial}{\partial x} \ln \psi - \sigma A H \vec{x} - \frac{1}{\zeta} \frac{\partial R}{\partial \vec{x}}, \quad (11)$$

где $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ и аналогично $\vec{y}, \vec{z}, \vec{v}_x, \dots$, и т. д.; $D = kT / \zeta$; $\sigma = 3kT / b^2 \zeta$, ζ — коэффициент трения бусинки о растворитель; H — матрица гидродинамического взаимодействия, равная единичной для случая свободного протекания, а ψ — функция распределения координат бусинок. Точный вид матриц H и $A = aa^T$ дан в работе [13].

Используя обычный метод составления дифференциального уравнения для ψ [2] и переходя к нормальным координатам (ζ, ξ, η) [12, 13], получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} = & -g \vec{\xi}^T \frac{\partial \psi}{\partial \vec{\xi}} + \sum_{w=\zeta, \xi, \eta} \sum_{k=1}^N \left\{ D v_k \frac{\partial^2 \psi}{\partial w_k^2} + \sigma \lambda_k w_k \frac{\partial \psi}{\partial w_k} + \right. \\ & \left. + \sigma \lambda_k \psi + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial w_k} Q^{-1} \psi Q^{-1 T} \frac{\partial R}{\partial \dot{w}_k} \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\vec{x} = Q \vec{\xi}, \quad \vec{y} = Q \vec{\zeta}, \quad \vec{z} = Q \vec{\eta} \quad (13)$$

v_k, λ_k — диагональные элементы матриц $Q^{-1} H Q^{-1 T}$ и $Q^{-1} H A Q$ [13]. Функция распределения ψ нормирована и обращается в нуль на бесконечности.

Составим уравнения для некоторых моментов функции распределения $\langle \xi_k \xi_k \rangle, \langle \xi_k^2 \rangle, \langle \dot{\xi}_k^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \xi_k^2 \rangle}{\partial t} = & 2g \langle \xi_k \xi_k \rangle + 2D v_k - 2\sigma \lambda_k \langle \xi_k^2 \rangle - \frac{2}{\zeta} \left\langle \xi_k Q^{-1} Q^{-1 T} \frac{\partial R}{\partial \xi_k} \right\rangle \\ \frac{\partial \langle \xi_k^2 \rangle}{\partial t} = & 2D v_k - 2\sigma \lambda_k \langle \xi_k^2 \rangle - \frac{2}{\zeta} \left\langle \xi_k Q^{-1} Q^{-1 T} \frac{\partial R}{\partial \dot{\xi}_k} \right\rangle. \\ \frac{\partial \langle \xi_k \xi_k \rangle}{\partial t} = & g \langle \xi_k^2 \rangle - 2\sigma \lambda_k \langle \xi_k \xi_k \rangle - \frac{1}{\zeta} \left\langle \xi_k Q^{-1} Q^{-1 T} \frac{\partial R}{\partial \xi_k} + \xi_k Q^{-1} Q^{-1 T} \frac{\partial R}{\partial \dot{\xi}_k} \right\rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Решение диффузионного уравнения для малых q и g . В стационарном случае $\partial \psi / \partial t = 0$. Ограничимся случаем малой внутренней вязкости. В этом приближении в члены уравнений (14), пропорциональные внутренней вязкости, подставляются скорости бусинок в «нулевом приближении» (для идеально гибкой цепочки [13]). Тогда последние члены в соотношениях (14) являются числами ρ_1, ρ_2, ρ_3 соответственно.

Из решений уравнений (14), используя известные выражения для характеристической вязкости [η] и угла ориентации (см., например, [13]), получаем:

$$\beta = \frac{M[\eta] \eta_0}{RT} g = \frac{3}{b^2} \sum_{p=1}^N \left\{ g \tau_p + \frac{3}{b^2} g \mu_p \tau_p^2 \rho_2 + \frac{3}{b^2} \mu_p \tau_p \rho_3 \right\} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\operatorname{tg} 2\varphi}{g} \right)_{\varphi \rightarrow 0} = & \frac{RT}{M[\eta] \eta_0} \sum_{p=1}^N \left\{ \tau_p^2 + \frac{3}{b^2} \tau_p^3 \rho_2 + \right. \\ & \left. + \frac{3}{b^2} \mu_p \tau_p^2 \rho_3 + \frac{3}{2b^2} \mu_p \tau_p \frac{\rho_2 - \rho_1}{g^2} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Как показывает дальнейший расчет, ρ_1 и ρ_2 пропорциональны g^2 , а $\rho_3 \sim g^3$ при малых g . Этот результат связан с тем хорошо известным фактом, что характеристическая вязкость раствора, проэкстраполированная к $g \rightarrow 0$, $[\eta]_{g \rightarrow 0}$ (или $(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0}$), не зависит от внутренней вязкости (кинетической жесткости). Учитывая это, получаем:

$$\left[\frac{\operatorname{tg} 2\phi}{g} \right] = \frac{RT}{M[\eta]\eta_0} \sum_{p=1}^N \left\{ \tau_p^2 + \frac{3}{2b^2} \mu_p \tau_p \left[\frac{\rho_2 - \rho_1}{g^2} \right] \right\}. \quad (17)$$

Первый член в правой части (17) получен Зиммом [13]. В дальнейшем рассмотрим только второй член соотношения (17), т. е. B (уравнение (1)). Совершив обратное преобразование от нормальных координат к декартовым в выражениях для ρ_1 , ρ_2 и далее от декартовых координат x, y к относительным u, v :

$$\begin{aligned} u_i &= x_{i+1} - x_i & \vec{ax} &= \vec{u} \\ \text{или} & & & \\ v_i &= y_{i+1} - y_i & \vec{ay} &= \vec{v}, \end{aligned} \quad (18)$$

получаем для второго члена в уравнении (17)

$$B = \frac{1}{2\beta gkT} \sum_{p=1}^N \frac{\mu_p}{\lambda_p} \left\langle \vec{v}^T a^{-1T} Q^{-1T} Q^{-1} a^T \frac{\partial R}{\partial \vec{v}} - \vec{u}^T a^{-1T} Q^{-1T} Q^{-1} a^T \frac{\partial R}{\partial \vec{u}} \right\rangle_{pp}, \quad (19)$$

где i , составляющая $\partial R / \partial \vec{u}$, равна

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial u_i} &= 2\rho_r \frac{u_i}{r_i^2} (u_i \dot{u}_i + v_i \dot{v}_i) + 2\rho_\phi \left[\frac{u_{i-1} \dot{v}_{i-1} - \dot{v}_{i-1} \dot{u}_{i-1}}{r_{i-1}^2} - \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{u_i \dot{v}_i - v_i \dot{u}_i}{r_i^2} + \frac{u_{i+1} \dot{v}_{i+1} - v_{i+1} \dot{u}_{i+1}}{r_{i+1}^2} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Функция распределения ψ для координат бусинок для идеально гибкой цепочки была получена в (13). В относительных координатах v, u :

$$\psi = A \exp \left\{ -\frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^N (r_i^2 - 2\alpha_i u_i v_i - \beta_i u_i^2 - \gamma_i v_i^2) \right\}, \quad (21)$$

где α_i , β_i , γ_i — определяются из уравнений для моментов $\langle u_i^2 \rangle$, $\langle v_i^2 \rangle$, $\langle u_i v_i \rangle$. Для случая свободного протекания ψ найдена в работе [14]. В области малых градиентов скорости ψ можно разложить в ряд по g , оставляя члены, пропорциональные g^2 ($\alpha_i \sim g$, β_i , $\gamma_i \sim g^2$):

$$\begin{aligned} \psi &= e^{-\frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^N (u_i^2 + v_i^2)} \left\{ 1 + 2 \sum_{i=1}^N \frac{3}{2b^2} \alpha_i u_i v_i + \right. \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \left[2\alpha_i^2 \frac{9}{4b^2} u_i^2 v_i^2 - \frac{\alpha_i^2}{2} + \frac{3}{2b^2} (\beta_i u_i^2 + \gamma_i v_i^2) - \frac{\beta_i}{2} - \frac{\gamma_i}{2} \right] + \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N 4 \frac{9}{4b^4} \alpha_i \alpha_j u_i u_j v_i v_j + \right. \end{aligned} \quad (22)$$

Для скоростей бусинок, вычисленных в нулевом приближении ($\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 0$), справедливо следующее соотношение:

$$\vec{u} = \vec{v}_u - DaHa^T \frac{\partial}{\partial \vec{u}} \ln \psi - \sigma a Ha^{-1} \vec{u}. \quad (23)$$

Используя приближенное равенство $A = aa^T \cong a^T a = A'$ (A и A' различаются только первым элементом $2A_{11} = A'_{11}$), а также (22), (23),

получаем

$$\begin{aligned}\vec{u} &= \vec{gv} - aHa^T \sigma \sum_{i=1}^N \left(\alpha_i v_i + \beta_i u_i + 2 \frac{3}{b^2} \alpha_i^2 u_i v_i^2 \right) + \\ \vec{v} &= -aHa^T \sigma \sum_{i=1}^N \left(\alpha_i u_i + \beta_i v_i + 2 \frac{3}{b^2} \alpha_i^2 u_i^2 v_i \right) +\end{aligned}\quad (24)$$

Подставляя в (19) соотношения (20), (22), (24), можно вычислить значение B для предельных случаев свободно протекаемой и непротекаемой молекулярной цепочки.

Свободно протекаемая макромолекула. Для гидродинамически невзаимодействующих бусинок [12, 13], матрица Q ортонормирована ($Q^{-1} = I$), $v_p = 1$, $\lambda_p = \mu_p$, и

$$\{aHa^T\}_{ii} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\lambda_p} = \frac{N^2}{6}. \quad (25)$$

При помощи соотношений (20), (22), (24), (25) получаем для B :

$$B = \frac{\rho_r \frac{b^2}{3} + \rho_\Phi}{4kT} \frac{\sum_{p=1}^N \mu_p (\xi_p^2 - \zeta_p^2)}{6 \beta^2} = \frac{N^2}{15kT} \left(\rho_r \frac{b^2}{3} + \rho_\Phi \right). \quad (26)$$

Подставляя известное [12, 13] соотношение между характеристической вязкостью и M (или N), имеем:

$$B = \frac{4}{5} \rho \frac{b \eta_0}{\zeta} \frac{M[\eta]}{RT}, \quad (27)$$

где $\rho = (\rho_r / b) + (3\rho_\Phi / b^3)$, а ζ — коэффициент трения субцепи.

Гидродинамически непроницаемый клубок. В случае сильного гидродинамического взаимодействия можно использовать собственные векторы матрицы Q , полученные для свободно протекаемых клубков, так как коэффициенты Фурье для собственных векторов матрицы Q для гидродинамически непроницаемых молекул [15] равны $a_p = 1$, $a_p^* = (-1)^{(r-p+2)/2} r^{-3}$. Это предположение эквивалентно пренебрежению недиагональными элементами в матрице G [16]. Как показано в работе [17], такое приближение дает ошибку менее 1% для характеристической вязкости в случае полного непротекания. Для этого случая [13] $\mu_p = \pi^2 p^2 N^{-2}$, $\lambda_p = 4h\lambda_p' N^{-2}$, λ_p' — протабулировано в [16], а $h = N^{1/2} \zeta (12\pi^3)^{-1/2} b^{-1} \eta^{-1}$.

Диагональный элемент матрицы aHa^T (см. уравнение (24)) равен

$$\{aHa^T\}_{ii} \cong d h N^{-1/2}, \quad (28)$$

где d — численный коэффициент. Используя (20), (22), (24), (28), получаем

$$B = \frac{0.75d}{kT} \left(\rho_r \frac{b^2}{3} + \rho_\Phi \right) \frac{b \eta_0}{\zeta} N^{1/2}. \quad (29)$$

При выводе (29) использовалось приближение $\sum_{i=1}^N i^{1/2} (\beta_i - \gamma_i) \cong \sum_{c=1}^N N^{1/2} (\beta_c - \gamma_c)$. Подставляя в (29) известное выражение для характеристической вязкости [13], получаем:

$$B \cong 0.55d \rho \frac{b \eta_0}{\zeta} \frac{M[\eta]}{RT}. \quad (30)$$

Обсуждение результатов

Проведенные расчеты показывают, что второе слагаемое в формуле (1), т. е. B , прямо пропорционально $M[\eta]$ как для сильного, так и для слабого гидродинамических взаимодействий. Сопоставление результатов (26), (27), (29), (30) с соотношениями (1) — (3) позволяет получить зависимость коэффициента внутреннего трения f_i (уравнения (2), (3)), не прибегая к дополнительным приближенным расчетам [7]. Это весьма важно, поскольку для модели упруго-вязкой гантели построена теория, справедливая для больших значений градиента скорости и внутренней вязкости [6]. Тогда

$$f_i \sim M \quad (31)$$

для случая свободно протекаемой молекулы и

$$f_i = M^{1/2} \quad (32)$$

для непротекаемой полимерной цепочки. Таким образом, учет непротекаемости приводит к более слабой зависимости f_i от молекулярного веса.

Экспериментальные данные по изучению зависимости $[\tan^2 \phi / g] = f(\eta_0)$ позволяют изучить $B = f(M)$ или $f_i = f(M)$. Для растворов полистирола [9] и полиметилметакрилата [10] было получено $B \sim M \div M^{1/2}$ или $f_i \sim \text{const}$, тогда как для абсолютно непротекаемых клубков модель субцепей дает $B \sim M^{1.5}$ или $f_i \sim M^{0.5}$. Подобное различие связано либо с тем, что значения B должны быть получены из асимптотической зависимости $[\tan 2\phi / g] = f(\eta_0)$ в области больших вязкостей растворителя, а это не всегда достижимо экспериментально, либо с тем, что модель гауссовых субцепей, даже при учете внутренней вязкости, не вполне адекватно отражает кинетические свойства полимерной цепочки.

При исследовании градиентной зависимости двойного лучепреломления растворов с отрицательной собственной анизотропией молекул и большим эффектом формы [17, 18] можно также получить информацию о зависимости f_i от молекулярного веса [6]. Для растворов полистирола в диоксане [18] $f_i \sim M^{0.5}$, а для растворов поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилата в CCl_4 [17] $f_i \sim M$, что ближе к соответствующей теоретической зависимости f_i от M .

Сравним зависимости $B = f(M)$, полученные в этой работе (формулы (26), (27), (29), (30)), с результатами работ Серфа [3, 4] (формулы (7), (9)). Наибольшее расхождение наблюдается при сравнении с результатами работы [3] (формулы (7)); B не зависит от M , что является следствием неправильного введения сил внутреннего трения (формула (6)). При обсуждении результатов работы [4] остановимся на двух моментах. Преобразование матрицы внутреннего трения в нормальных координатах, предложенное Серфом [4], к декартовой системе координат показывает, что такой способ определения внутреннего трения несовместим с предположением об эквивалентности всех субцепей (однородность полимерной цепочки), поскольку элементы матрицы внутреннего трения (по Серфу) зависят от номера субцепи, а следовательно, и предположение Серфу, что $\varphi_p = \varphi_1 \varphi(p)$, не следует из модели гауссовых субцепей (φ_p , φ_1 — p -й и первый элемент матрицы внутреннего трения в нормальных координатах). Силы внутреннего трения, так же как и в (3), вводятся приближенным образом, поэтому зависимость B от M отлична от полученной в этой работе.

Авторы работы приносят искреннюю благодарность В. Н. Цветкову за цennую дискуссию.

Выводы

Рассмотрена модель многосегментной полимерной цепи, в которой силы внутреннего трения определяются скоростями деформации длин и относительных поворотов соседних субцепей. Построена теория, определяющая зависимость характеристического значения угла ориентации $[\tan 2\phi / g]$ динамического двойного лучепреломления эффекта собственной анизотропии от молекулярного веса для предельных случаев свободно протекаемого и гидродинамически непроницаемого клубков. В обоих случаях величина $[\tan 2\phi / g]$ оказывается пропорциональной $M[\eta]$.

Проведено сравнение с экспериментальными данными и с результатами, полученными для других моделей полимерной цепи (и других способов введения внутренней вязкости).

Физический институт Ленинградского
государственного университета
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Cerrf, J. Chem. Phys., **48**, 59, 1951.
2. W. Kuhn, R. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **28**, 1533, 1945.
3. R. Cerrf, J. Polymer Sci., **23**, 125, 1957.
4. R. Cerrf, J. Phys. et Radium, **19**, 122, 1958.
5. R. Cerrf, J. Polymer Sci., **20**, 216, 1956.
6. Ю. Я. Готлиб, В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1964, № 16, 88.
7. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **29**, 71, 1946.
8. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebni. Exakt. Naturwiss., **25**, 100, 1951.
9. J. Leger, J. Polymer Sci., **23**, 167, 1957.
10. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **6**, 1209, 1964.
11. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948.
12. P. Rause, J. Chem. Phys., **21**, 1272, 1953.
13. B. Zimm, J. Chem. Phys., **24**, 269, 1956.
14. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., **6**, 771, 1964.
15. B. Zimm, G. Roe, L. Epstein, J. Chem. Phys. **24**, 279, 1959.
16. J. Hearst, J. Chem. Phys., **37**, 2547, 1962.
17. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., **2**, 646, 1960.
18. Сюй Мао, Э. В. Фрисман, Высокомолек. соед., **6**, 34, 1964.

THE MOLECULAR WEIGHT DEPENDENCE OF THE KINETIC RIGIDITY (INTERNAL VISCOSITY) OF A POLYSEGMENTAL POLYMER CHAIN

W. P. Budtov, Yu. Ya. Gotlieb

Summary

The model of a polysegmental polymer chain in which the internal friction forces are determined by the rate of deformation of the length of the submolecules and the relative angular viscosity of the neighboring segments has been considered. A theory has been derived which gives the molecular weight dependence of the intrinsic value for the extinction angle of flow birefringence (intrinsic anisotropy effect) in the limiting cases of free draining and hydrodynamic impermeable coils. For all cases $\tan^2 \phi / g$ was found to be proportional to $M[\eta]$. A comparison has been made between the experimental data and the results obtained for other models of the polymer chain (and another method of introducing the internal viscosity).