

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 1

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.199

ПЕРЕХОД НЕПРОТЕКАЕМЫЙ КЛУБОК — РАЗВЕРНУТАЯ ЦЕПЬ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПРОДОЛЬНОГО ГРАДИЕНТА СКОРОСТИ

Саддиков И.С., Бресткин Ю.В., Френкель С.Я.

Для определения максимально возможной степени развернутости макромолекулярных цепей в продольном гидродинамическом поле были исследованы растворы атактического ПС с  $\bar{M}=1,5 \cdot 10^6$  при концентрации 0,0025 г/см<sup>3</sup>.

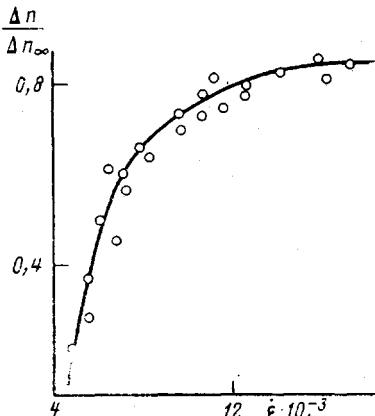
Растворителем служил бромоформ, показатель преломления которого совпадает с показателем преломления ПС. Это в отличие от предшествующих работ [1] позволяет корректно определить величину двулучепреломления и соответственно степень развернутости макромолекул.

Гидродинамическая часть использованной нами установки аналогична описанной в работе [2] и представляет собой два коротких соосных капилляра, сопла которых установлены навстречу друг другу. В зазоре между капиллярами, равном двум их внутренним диаметрам, происходит одноосное растяжение раствора.

Оптическая часть, собранная по схеме Брейса [3], позволяет определять разность фаз между обычным и необыкновенным лучами и диаметр возникающей анизотропной области раствора.

Данные, полученные при 20°, приведены на рисунке. При расчете  $\Delta n_\infty$  анизотропию мономерного звена принимали равной  $20,6 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup> [4]. Видно, что эффективное разворачивание цепей начинается с некоторого критического градиента скорости ( $\dot{\epsilon} = 4,5 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>), а при  $\dot{\epsilon} = 1,4 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup> отношение измеренного двойного лучепреломления к предельному может достигать 0,85, т. е. существенно более высоких значений, чем обнаруженные ранее [1].

Приведенные данные прямо указывают на практически полное разворачивание цепей в продольном поле, предполагаемое, но не доказанное однозначно в теории ориентационной кристаллизации [5]. Эти результаты, а также проведенный нами термодинамический и термокинетический анализ подтверждают предсказание де Женна [6] о возможности фазового перехода первого рода непротекаемый клубок — развернутая цепь в гидродинамическом поле с продольным градиентом скорости.



Зависимость измеренного двулучепреломления к предельно возможному от градиента скорости  $\dot{\epsilon}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Farrell G. J., Keller A., Miles M. J., Pope D. P. Polymer, 1980, v. 21, № 11, p. 1292.
2. Mackley M. R., Keller A. Philos. Trans. Roy. Soc. London. A, 1975, v. 278, № 1, p. 29.
3. Цветков В. Н. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров/Под ред. Ки Б. Мир, 1966, с. 450.
4. Магарик С. Я., Филиппов А. П., Эскин В. Е., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Андреев Д. Н., Соловская Н. А. В кн.: Химия и физика высокомолекулярных соединений. Тез. докл. XX научн. конф. ИВС АН СССР. Л., 1983, с. 51.
5. Баранов В. Г., Ованесов Г. Т., Гаспарян К. А., Кабалян Ю. К., Френкель С. Я. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 1, с. 119; Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 7, с. 2075.
6. De Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, № 12, p. 5030.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступило в редакцию  
13.II.1984

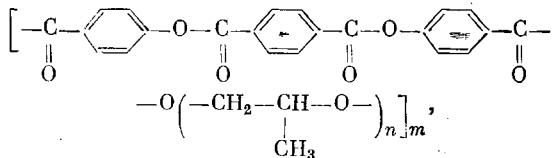
УДК 541.64:539.2

### О МЕЗОМОРФНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИ-(ОЛИГООКСИ- ПРОПИЛЕН-200)ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА)

*Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю.,  
Скорогодов С. С., Эскин В. Е.*

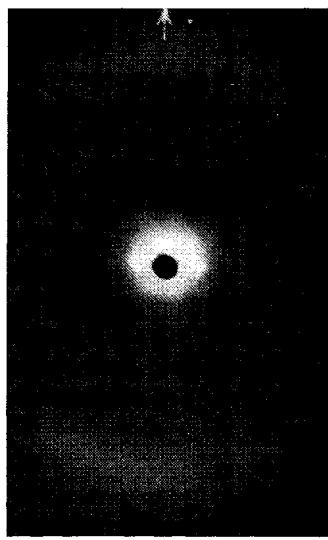
Рентгеновская дифракционная картина от неориентированных образцов термотропных полимеров, образующих в расплавах смектический тип жидкокристаллической структуры, состоит, как правило, из одного или двух резких «внутренних» колец, связанных с длиной повторяющегося участка цепи макромолекул, и «внешнего» гало, характеризующего средние межмолекулярные расстояния [1]. При ориентации расплавов путем механической вытяжки дифракционная картина меняется: на меридиане рентгенограммы образуются рефлексы, обусловленные отражением рентгеновых лучей от смектических плоскостей, перпендикулярных оси ориентации (вытяжки) в жидкокристаллических доменах. Непрерывное круговое гало собирается на экваторе рентгенограммы [1]. В этом случае говорят о смектическом *A*-типе жидкокристаллической структуры, состоящей из доменов, в которых макромолекулы вытянуты и ориентированы параллельно оси ориентации (вытяжки).

Мы провели исследование термотропного полимера — поли-(олигооксипропилен-200)терефталоил-бис-(4-оксибензоата)



где  $n=2-4$ .

Синтез этого полимера описан в работе [2]. ММ, измеренная методом светорассеяния, составляет  $2 \cdot 10^4$ , что отвечает степени полимеризации 35.



Рентгенограмма волокна, вытянутого из расплава. Ось вытяжки расположена вертикально. Образецложен перпендикулярно рентгеновскому пучку