

в результате гидролиза регенерируется целлюлоза-I. При использовании для этой цели паров кипящей воды в продукте регенерации сохраняется присущая исходному материалу кристалличность и ориентация. Текстур-рентгенограмма нативной целлюлозы, регенерированной из тринитрита путем выдерживания его над горячим паром в течение 2 мин (рис. 3, б), практически не отличается от текстуррентгенограммы исходных волокон льна. Следует отметить, что естественная кристалличность продуктов гетерогенного нитрозирования целлюлозы и «жесткого» гидролиза азотисто-кислого эфира, выражена гораздо отчетливей, чем продуктов иных видов гетерогенной этерификации (нитрования, ацилирования) и последующего их омыления. Рентгенодифракционный метод может служить, таким образом, быстрым, удобным и надежным средством идентификации высокозамещенного нитрита целлюлозы. По характеру дифрактограмм можно довольно строго судить о степени замещения нитрита целлюлозы и его растворимости в органических средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Павлюченко М. М., Капуцкий Ф. Н. // Докл. АН БССР. 1958. Т. 2. № 11. С. 461.
2. Кондриков Б. Н. // Теория взрывчатых веществ/Под ред. Андреева К. К., Беляева А. Ф., Гольбиндера А. И., Горста А. Г. М., 1963. С. 296.
3. Каверзнова Е. Д., Иванов В. И., Соловьева А. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 4. С. 482.
4. Schweiger R. G. // J. Organ. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 90.
5. Иванова В. С., Кузнецова З. И., Иванова В. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 8. С. 1786.
6. Колено В. А., Шаршеналиева З. Ш., Тарасова Е. Н., Молдошев А., Кузнецова Н. Я., Иванов В. И. Окислительные превращения целлюлозы и ее производных. Фрунзе, 1984. С. 32.
7. Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 632.
8. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1237672 СССР // Б. И. 1986. № 22. С. 118.
9. Lynn S., Mason D. M., Corcoran W. H. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 238.
10. Герт Е. В., Сокаррас Моралес А., Макаренко М. В., Капуцкий Ф. Н. // Химия древесины. 1983. № 3. С. 13.
11. Addison C. C., Sheldon J. C., Smith B. C. // J. Chem. Soc. 1974. № 9. Р. 999.
12. Sisler H. H. // J. Chem. Educ. 1957. V. 34. № 11. P. 555.
13. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1171460 СССР // Б. И. 1985. № 29. С. 103.
14. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1206281 СССР // Б. И. 1986. № 3. С. 120.
15. Philipp B., Lukanoff B., Schleicher H., Wagenknecht W. // Z. Chem., 1986. B. 26. № 2. S. 247.
16. Свиридов А. Ф., Мясникова Р. М., Титова Е. Ф., Цванкин Д. Я., Перчин А. И. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 2. С. 247.
17. Герт Е. В., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных». Черкассы, 1985. С. 138.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
при Белорусском государственном университете
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23.XII.1986

УДК 541.64:539.55

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ЭФФЕКТЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Гребнев В. Л., Покровский В. Н.

Выяснение молекулярной картины релаксационных процессов в предельно концентрированных растворах линейных полимеров позволило с единой точки зрения описать многочисленные динамические явления в

системе перепутанных макромолекул [1–5]. Теория [1–5] построена на основе представления о макромолекуле, движущейся в релаксирующей среде, т. е. предполагается, что коэффициент трения бусинки (сопротивление субцепи), зависит от частоты ω и в простейшем случае может быть записан в виде

$$\zeta(\omega) = \zeta + \frac{\zeta B}{1 - i\omega\tau}, \quad (1)$$

где ζ – коэффициент трения бусинки в соответствующей мономерной жидкости; τ – время релаксации окружания, которое, как показано в работе [3], совпадает с микроскопическим главным временем релаксации системы; B – коэффициент увеличения сопротивления при вовлечении в движение окружающих макромолекул.

В отличие от других одномолекулярных теорий [6, 7], теория не предполагает существование внутреннего масштаба (длины цепи между зацеплениями, диаметра трубки и т. п.). Тем не менее выяснилось [4], что понятие «длина цепи между зацеплениями» может быть сохранено при рассматриваемом подходе: один из безразмерных параметров теории $\chi = -\tau/2B\tau^*$ (τ^* – наибольшее время релаксации макромолекулы в «мономерной» жидкости) имеет смысл обратного числа зацеплений на одну макромолекулу и может быть для раствора полимера концентрации c вычислен по формуле

$$\chi = \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\rho}{c} \right)^2 \frac{M_e}{M}, \quad (2)$$

где ρ – плотность полимера, M и M_e – длины (или ММ) макромолекулы и цепи между «зацеплениями» соответственно. При этом понятие длины цепи между зацеплениями используется в традиционном смысле [8, 9] как некоторая эффективная внутренняя длина, проявляющаяся в динамических явлениях. Число зацеплений на одну макромолекулу M/M_e может быть оценено, например, по значению модуля на плато зависимости динамического модуля от частоты [8, 9]. Не следует при этом понятию зацепление придавать наглядную интерпретацию как узла или некоторого локального образования на макромолекуле.

Перепутанность макромолекул в системе учитывается введением кинетической жесткости рассматриваемой макромолекулы, которая связана с деформированием окружающих макромолекул [2]. Коэффициент внутримолекулярного трения также зависит от частоты и записывается следующим образом

$$\chi(\omega) = \frac{\zeta E}{1 - i\omega\tau} \quad (3)$$

Отсюда еще одним существенным параметром теории является мера кинетической жесткости макромолекулярного клубка $\Psi = B/E$. Как и в случае макромолекулы в вязкой жидкости, мера кинетической жесткости определяет поведение макромолекулярного клубка в потоке. Жесткий клубок ($\Psi \gg 1$) поворачивается в сдвиговом потоке не деформируясь. В случае не вполне жесткого клубка его поведение определяется мерой жесткости Ψ .

Успешное описание динамических явлений в линейном по градиентам скорости приближении [2, 3] открыло возможность вывода нелинейного определяющего уравнения системы и рассмотрения нелинейных эффектов вязкоупругости. При некоторых предположениях упрощающего характера система определяющих уравнений была указана в работе [10]. Она включает определение тензора напряжений системы через внутренние параметры ξ_{ik}^v и η_{ik}^v

$$\sigma_{ik} = -n(N+1)T\delta_{ik} + 3nT \sum_{v=1}^N \left(\xi_{ik}^v - \frac{1}{3}\delta_{ik} - \eta_{ik}^v \right) \quad (4)$$

(n — плотность числа макромолекул, N — число субцепей макромолекулы, T — температура в энергетических единицах) и два набора релаксационных уравнений

$$\tau_\alpha \frac{D\xi_{ik}^\alpha}{Dt} - B\tau_\alpha^R (\gamma_{ie}\xi_{ek}^\alpha + \gamma_{ke}\xi_{ei}^\alpha) = -\left(\xi_{ik}^\alpha - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \tau_\alpha^0 \frac{D\eta_{ik}^\alpha}{Dt} - B\tau_\alpha^R \frac{\tau_\alpha^0}{\tau_\alpha} \gamma_{ie}\eta_{ek}^\alpha + 2BE \frac{(\tau_\alpha^R)^2 \tau_\alpha^0}{\tau\tau_\alpha} \gamma_{ie}\xi_{ek}^\alpha + \eta_{ik}^\alpha = \\ = E \frac{\tau_\alpha^R \tau_\alpha^0}{\tau\tau_\alpha} \left(\xi_{ik}^\alpha - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\tau_\alpha = \frac{\tau}{2} + (B+E)\tau_\alpha^R = B\tau_\alpha^R(1+\chi\alpha^2+\psi); \quad \tau_\alpha^R = \tau^*/\alpha^2;$$

$$\tau_\alpha^0 = \frac{2\tau\tau_\alpha}{\tau+2\tau_\alpha} = \tau \frac{1+\chi\alpha^2+\psi}{1+2\chi\alpha^2+\psi}; \quad \alpha=1, \dots, N;$$

$\frac{Dx_{ik}}{Dt} = \frac{dx_{ik}}{dt} - \omega_{ie}x_{ek} - \omega_{ke}x_{ei}$ — яуманновская тензорная производная по времени; γ_{ie} и ω_{ie} — симметричный и антисимметричный тензоры градиентов скорости.

Характер сделанных в работе [10] упрощений таков, что результаты, полученные из приведенных уравнений, не верны уже в третьем порядке по градиентам скорости: тензор напряжений в этом порядке несимметричен, чего не должно быть для рассматриваемого случая.

Учитывая сказанное, рассмотрим далее эффекты второго порядка по градиентам скорости для текущих полимерных систем, для которых $\chi \ll 1$, $\Psi \ll 1$. Последнее неравенство следует из того, что кинетическая жесткость для концентрированных систем определяется перепутанностью макромолекул в системе. Для очень концентрированных систем параметр Ψ велик и не зависит от длины макромолекулы M и концентрации полимера c . При этом легко видеть, что стационарное течение системы при практически встречающихся градиентах скорости невозможно. Значение $\Psi \approx 1$ определяет переход из области текучести в область текучести. Неравенство $\Psi \ll 1$ определяет условие текучести системы.

При простом сдвиге, когда только градиент скорости $v_{12} \neq 0$ уравнения (4)–(6) определяют сдвиговое напряжение и разности нормальных напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= nT \sum_\alpha B\tau_\alpha^R v_{12} \\ \sigma_{11} - \sigma_{33} &= nT \sum_\alpha (B\tau_\alpha^R)^2 (2 + \chi\alpha^2) v_{12}^2 \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= -nT \sum_\alpha (B\tau_\alpha^R)^2 \chi\alpha^2 v_{12}^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Эти выражения при вычисленных значениях сумм приобретают вид

$$\sigma_{12} = \frac{\pi^2}{6} nTB\tau^* v_{12} \quad (8)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = nT \left(\frac{\pi^4}{45} + \frac{\pi^2}{6}\chi \right) (B\tau^* v_{12})^2 \quad (9)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = -\frac{\pi^2}{6} nT\chi (B\tau^* v_{12})^2 \quad (10)$$

Сдвиговое напряжение (7) определяет начальное значение коэффициента сдвиговой вязкости $\eta = \pi^2 n T B \tau^*/6$. Точность приближения не позволяет вычислить члены более высокого порядка и определить градиентную зависимость коэффициента вязкости.

При малом χ , согласно выражениям (9) и (10), первая разность нормальных напряжений велика, вторая мала, что соответствует типичным для концентрированных полимерных систем данным [9]. Отношение двух разностей имеет вид

$$\frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\sigma_{11} - \sigma_{33}} = -\frac{15}{2\pi^2} \chi \quad (11)$$

и оказывается, таким образом, обратно пропорционально числу зацеплений M/M_e . Приходится сожалеть, что отсутствуют данные, позволяющие проверить утверждение (11).

Переходя к рассмотрению неустановившегося сдвигового движения, заметим, что малость параметров χ и Ψ позволяет упростить вид определяющих уравнений. Учтем далее, что группы времен, определяющие релаксацию параметров ξ_{ik}^α и η_{ik}^α уравнения (5) и (6) близки друг к другу внутри групп. Поэтому далее для простоты рассмотрим только два релаксационных процесса, для чего введем величины

$$\xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} = \frac{1}{g} \sum_{\alpha=1}^N \left(\xi_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad \eta_{ik} = \frac{1}{g} \sum_{\alpha=1}^N \eta_{ik}^\alpha \quad (12)$$

Первая величина является мерой относительной деформации макромолекулярного клубка. Значение g выбираем так, чтобы правильно определить значение коэффициента сдвиговой вязкости. Перепишем теперь систему определяющих уравнений (4)–(6), используя введенные переменные (12) и симметризуя релаксационное уравнение для η_{ik}

$$\sigma_{ik} = -P \delta_{ik} + 3 \frac{\eta}{\tilde{\tau}} \left(\xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \eta_{ik} \right) \quad (13)$$

$$\tilde{\tau} \frac{D\xi_{ik}}{Dt} - \tilde{\tau} (\gamma_{ie} \xi_{ek} + \gamma_{ke} \xi_{ei}) = - \left(\xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (14)$$

$$\tilde{\tau} \frac{D\eta_{ik}}{Dt} - \frac{1}{2} \tau (\gamma_{ie} \eta_{ek} + \gamma_{ke} \eta_{ei}) = -\eta_{ik} + \psi \left(\xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - \psi \tilde{\tau} (\gamma_{ie} \xi_{ek} + \gamma_{ke} \xi_{ei}), \quad (15)$$

где $\eta = gnT\tilde{\tau}$ – коэффициент сдвиговой вязкости, $\tilde{\tau} \approx B\tau^*$ – эффективное время релаксации, $\tilde{\tau} = \tilde{\tau}(1+\Psi+\chi)$, $\tau = 2\chi\tilde{\tau}$.

Уравнения (13)–(15) представляют замкнутую систему определяющих уравнений с двумя релаксационными процессами.

Рассмотрим случай, когда в начальный момент времени ($t=0$) приложен постоянный градиент скорости ($v_{12} \neq 0$). Определим характер изменения напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= 3 \frac{\eta}{\tilde{\tau}} (\xi_{12} - \eta_{12}) \\ \sigma_{11} - \sigma_{33} &= 3 \frac{\eta}{\tilde{\tau}} (\xi_{11} - \xi_{33} - \eta_{11} + \eta_{33}) \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= 3 \frac{\eta}{\tilde{\tau}} (\xi_{22} - \xi_{33} - \eta_{22} + \eta_{33}) \end{aligned} \quad (16)$$

Для внутренних переменных, вводя безразмерное время $\bar{t} = t v_{12}$, записываем систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial \xi_{12}}{\partial \bar{t}} = -\frac{\xi_{12}}{\tilde{\tau} v_{12} (1+\psi+\chi)} - \frac{\xi_{11}}{2} (\psi + \chi) + \frac{\xi_{22}}{2} (2 - \chi - \psi)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \xi_{11}}{\partial \bar{t}} &= -\frac{\xi_{11} - \frac{1}{3}}{\tilde{\tau} v_{12}(1+\psi+\chi)} + (2-\psi-\chi) \xi_{12} & (17) \\
\frac{\partial \xi_{22}}{\partial \bar{t}} &= -\frac{\xi_{22} - \frac{1}{3}}{\tilde{\tau} v_{12}(1+\psi+\chi)} - (\psi+\chi) \xi_{12} \\
\frac{\partial \eta_{12}}{\partial \bar{t}} &= \frac{\psi \xi_{12} - \eta_{12}}{2\chi \tilde{\tau} v_{12}} - \frac{\psi(\xi_{11} + \xi_{22})}{4\chi} - \frac{1}{4} \eta_{11} + \frac{3}{4} \eta_{22} \\
\frac{\partial \eta_{11}}{\partial \bar{t}} &= \frac{\psi \left(\xi_{11} - \frac{1}{3} \right) - \eta_{11}}{2\chi \tilde{\tau} v_{12}} - \frac{\psi}{2\chi} \xi_{12} + \frac{3}{2} \eta_{12} \\
\frac{\partial \eta_{22}}{\partial \bar{t}} &= \frac{\psi \left(\xi_{22} - \frac{1}{3} \right) - \eta_{22}}{2\chi \tilde{\tau} v_{12}} - \frac{\psi}{2\chi} \xi_{12} - \frac{1}{2} \eta_{12} \\
\xi_{33} &= \frac{1}{3}, \quad \eta_{33} = 0,
\end{aligned}$$

которую следует рассматривать с начальными условиями

$$\bar{t}=0 : \xi_{12}=0, \quad \xi_{11}=\xi_{22}=\frac{1}{3}, \quad \eta_{12}=\eta_{11}=\eta_{22}=0 \quad (18)$$

Если представить внутренние параметры в виде полиномов второй степени по безразмерному времени и подставить их в систему уравнений (17), то приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях по безразмерному времени, получаем

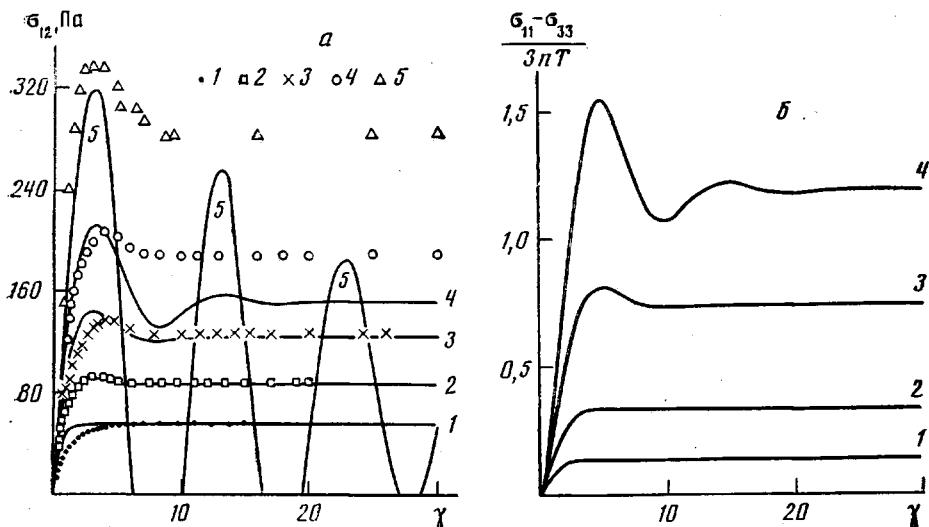
$$\begin{aligned}
\xi_{12} &= \frac{1}{3} (1-\chi-\psi) \bar{t} - \frac{1}{6 \tilde{\tau} v_{12}} (1-2\chi-2\psi) \bar{t}^2 \\
\xi_{11} &= \frac{1}{3} + \frac{1}{6} (2-3\psi-3\chi) \bar{t}^2 \\
\xi_{22} &= \frac{1}{3} - \frac{1}{6} (\psi+\chi) \bar{t}^2 \\
\eta_{12} &= -\frac{1}{6} \frac{\psi}{\chi} \bar{t} + \frac{1}{12} \frac{\psi}{\chi \tilde{\tau} v_{12}} \left(1-\chi-\psi + \frac{1}{2\chi} \right) \bar{t}^2 \\
\eta_{11} &= -\frac{\psi}{24\chi} (5-3\psi-3\chi) \bar{t}^2 \\
\eta_{22} &= -\frac{\psi}{24\chi} (1-3\psi-3\chi) \bar{t}^2
\end{aligned} \quad (19)$$

Полученные выражения определяют первые слагаемые касательного напряжения, а также первой и второй разности нормальных напряжений

$$\sigma_{12} = \frac{\eta}{\tilde{\tau}} \left[\left(1 + \frac{\psi}{2\chi} \right) (1-\chi) - \frac{\psi}{2} \right] v_{12} t \quad (20)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = \frac{\eta}{\tilde{\tau}} \left[3(1-\psi-\chi) \left(1 + \frac{\psi}{4\chi} \right) + \frac{\psi}{2\chi} - 1 \right] (v_{12} t)^2 \quad (21)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \frac{\eta}{\tilde{\tau}} \left[\frac{\psi}{4\chi} (1-3\psi-3\chi) - \psi - \chi \right] (v_{12} t)^2 \quad (22)$$



Теоретические (кривые) и экспериментальные зависимости (точки) касательного напряжения (*a*), первой (*b*) и второй разностей нормальных напряжений (*c*) от деформации сдвига при $v_{12}=0,0182$ (1); 0,0313 (2); 0,0627 (3); 0,125 (4) и $0,627 \text{ c}^{-1}$ (5)

Особенности сдвигового движения линейных полимеров и их концентрированных растворов хорошо изучены экспериментально [8, 9]. Для сравнения установленных теоретических результатов с опытными обратимся к данным [11], полученным при температуре $\theta=293$ К, для 12% -ного (по объему) раствора ПИБ с $M_n=2,3 \cdot 10^6$.

Экспериментальные результаты для сдвигового напряжения [11] показаны на рисунке точками.

Зная плотность полимера $\rho=890 \text{ кг/m}^3$, по приведенным данным рассчитываем величину

$$nT = c \frac{N_A}{M} \rho k \theta = 127 \text{ Па},$$

где N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана. Время релаксации можно определить из значения начальной вязкости $\eta_0=3500 \text{ Па}\cdot\text{с}$

$$\tilde{\tau} = \frac{\eta_0}{nT} \approx 27,5 \text{ с}$$

Значение параметра χ оцениваем по числу зацеплений. Для рассматриваемой системы $M_e=8900$ [9]. По формуле (2) находим $\chi=0,11$.

Для определения постоянной ψ можно использовать при $(\tilde{\tau}v_{12}) \ll 1$ выражение (20), в котором пренебрегаем членами первого порядка малости относительно единицы

$$\sigma_{12} = nT \left(1 + \frac{\psi}{2\chi} \right) \gamma,$$

где $\gamma=v_{12}t$ – сдвиговая деформация. Указанное выражение позволяет по измеренному в эксперименте начальному наклону кривой $\sigma_{12}(\gamma)$ получить оценку параметра ψ .

На рисунке представлены результаты расчетов касательного напряжения по формулам (16)–(18), и экспериментальные значения σ_{12} [11]. Видно, что при малых градиентах скорости теория хорошо описывает вязкоупругое поведение раствора ПИБ. Как и в эксперименте, на теоретических кривых появляется характерный максимум, который увеличивается при возрастании градиента скорости. Когда величина $\tau_{v_{12}}$ становится больше единицы, начинается расходжение теоретических кривых с экспериментом, при больших значениях $\tau_{v_{12}}$ достигающее нескольких порядков. При этом теоретические кривые напоминают кривые для затухающих колебаний со слабым коэффициентом затухания.

Для первой разности нормальных напряжений также характерны кривые с экстремумами [12, 13]. На рисунке приведены безразмерные значения первой и второй разностей нормальных напряжений, рассчитанные по тем же формулам с теми же значениями постоянных Ψ , χ и τ .

Таким образом, обсуждаемая в работах [1–5] динамика макромолекулы приводит к описанию немонотонной зависимости напряжений от времени в области малых градиентов скорости. Это дает наряду с другими динамическими явлениями [2–5] подтверждение адекватности предложенного описания динамики линейных полимеров с учетом зацеплений.

В области больших градиентов скорости обнаруживается недостаточность теоретических результатов для описания движения полимерной жидкости. В указанной области, по-видимому, существенным окажется влияние наведенной анизотропии, роль которой пока не вполне ясна.

ЛИТЕРАТУРА

- Покровский В. Н., Волков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 255.
- Покровский В. Н., Волков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2700.
- Покровский В. Н., Кокорин Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 573.
- Покровский В. Н., Кокорин Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 794.
- Покровский В. Н., Кокорин Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10.
- De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 4. Р. 572.
- Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. Р. 1789.
- Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 438 с.
- Graessley W. W. // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. № 1. Р. 1.
- Volkov V. S., Vinogradov G. V. // J. Non-Newtonian Fluid Mechanics. 1985. V. 18. № 1. Р. 163.
- Трапезников А. А., Пылаева А. Т. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1294.
- Трапезников А. А., Коротина Т. И. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 4. С. 255.
- Трапезников А. А., Коротина Т. И. // Докл. АН ССР. 1971. Т. 201. № 6. С. 1402.

Алтайский политехнический
институт им. И. И. Ползунова

Поступила в редакцию
24.XII.1986

УДК 541.64:539.199

О ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

Смирнова В. Н., Ронова И. А., Прозорова Г. Е.,
Окромчедлидзе Н. П., Иовлева М. М.

Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД) – один из полимеров, используемых для получения термостойких волокон. Свойства этого полимера в конденсированном состоянии, а также в растворах исследовали во многих работах. В ряде работ [1, 2] для ПОД получены данные об одной из фундаментальных характеристик макромолекулы – термодинамической жесткости. Значение термодинамической жесткости (сегмента Куна *A*) ПОД, определенное в серно-кислотных растворах гидродинамическим методом, составляет 100–140 Å [1], а динамооптическим – 100–250 Å [2].