

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

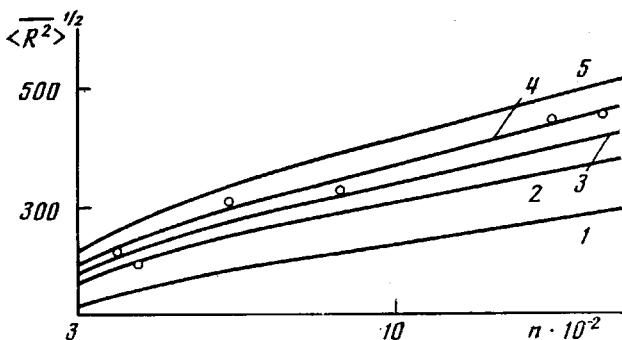
Смирнова В. Н., Ронова И. А., Прозорова Г. Е.,
Окромчедлидзе Н. П., Иовлева М. М.

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].

В настоящей работе представлены результаты определения жесткости макромолекул ПОД в серной кислоте из данных светорассеяния; эти результаты сопоставлены со значением A , теоретически рассчитанным машинным моделированием по методу Монте-Карло [3].

Для исследования использовали образцы ПОД с различающимися характеристическими вязкостями $[\eta]$ и соответственно разной степенью полимеризации n .

Значения $[\eta]$ измеряли на вискозиметре Убелоде. ММ, радиус инерции и второй вириальный коэффициент определяли из данных светорассеяния на приборе ФПС-3. Растворителем служила 98,5–98,8%-ная серная кислота.



Теоретически рассчитанные зависимости радиуса инерции от степени полимеризации ПОД при значениях сегмента Куна 50 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4) и 150 Å (5) и экспериментальные значения (точки)

Экспериментальные значения $[\eta]$, ММ, радиуса инерции $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$ и второго вириального коэффициента A_2 приведены в таблице. Используя эти данные и соотношение

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = \frac{A^2}{4} \left[\frac{x}{3} - 1 + \frac{2}{x} - \frac{2}{x^2} (1 - e^{-x}) \right],$$

($x=2L/A$), связывающее радиус инерции $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$, контурную длину L и сегмент Куна A , определили значение A . Для определения A по приведен-

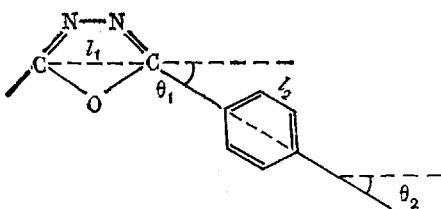
Молекулярные характеристики образцов ПОД

$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$	n	$\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$, Å	$A_2 \cdot 10^3$, $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{моль}}{\text{г}^2}$
1,7	61,5	427	210	4,8
2,4	89,0	620	310	8,9
3,0	125,0	870	330	7,1
3,6	195,0	1350	450	6,2
3,6	208,0	1440	460	5,0

ному соотношению сопоставляли экспериментальные значения $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$ и n с рассчитанной зависимостью $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}=f(n)$ аналогично тому, как это сделано в работе [4]. Рассчитанные кривые представлены на рисунке сплошными линиями для различных заданных значений A и n ; экспериментально полученные значения $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$ для соответствующих n обозначены точками. Видно, что величина A лежит в пределах 100–120 Å. Это коррелирует с упомянутыми выше значениями, полученными другими методами.

При теоретическом расчете сегмента Куна ПОД использована схема

геометрического строения элементарного звена ПОД в следующем виде:



где $l_1=1,92 \text{ \AA}$, $\theta_1=20,3^\circ$, $l_2=5,75 \text{ \AA}$, $\theta_2=20,3^\circ$.

Эта схема, построена на основании данных о строении простых органических соединений, близких по составу. Виртуальная связь l_1 образует с двумя другими виртуальными связями цис-конформацию, потому что заместители в цикле всегда должны располагаться на биссектрисах внутренних углов. Вращение вокруг связи l_1 запрещено во избежание скручивания цикла, вращение вокруг второй связи полностью свободно. Правомочность таких предположений при вычислении конформационных параметров ПОД хорошо подтвердилась при исследовании конформационных параметров полиоксадиазолов, содержащих шарнирные атомы в цепи и вследствие этого обладающих невысокой жесткостью и хорошей растворимостью в ряде органических растворителей. Для этих полимеров степень заторможенности $\sigma=(A_s/A_{cb})^{1/2}$ получается близкой к единице [3].

Теоретически рассчитанное значение A для исследуемого в данной работе ПОД составило 65 \AA , что в ~ 2 раза ниже экспериментальной величины. Такое существенное различие между экспериментальным и теоретическим значениями сегмента Куна ПОД обусловлено, по-видимому, в основном влиянием растворителя. О сильном специфическом взаимодействии ПОД с серной кислотой свидетельствуют высокие значения второго вириального коэффициента, приведенные в таблице. В результате могут образовываться довольно прочные соединения ПОД с серной кислотой. При этом может изменяться конформация макромолекулы и возрастать ее жесткость. Об образовании комплекса ПОД с серной кислотой свидетельствуют результаты также ранее проведенных исследований как разбавленных [5], так и концентрированных [6] растворов ПОД. В связи с этим $A=100-120 \text{ \AA}$ целесообразно рассматривать как значение, характеризующее термодинамическую жесткость макромолекулы, образующей прочный сольватный комплекс с серной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Раскина А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
2. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1028.
3. Pavlova S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A., Pancratova L. A. // J. Polymer Sci. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
4. Arpin M., Strazelle C. // Polymer. 1977. V. 18. № 6. P. 591.
5. Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н., Окромчедидзе Н. П., Панкина О. И., Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 899.
6. Иовлева М. М., Платонов В. А., Окромчедидзе Н. П., Милькова Л. П., Пожалкин Н. С., Иванова Н. А., Бандурян С. И., Волохина А. В., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 358.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
24.XII.1986

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР