

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 38

1991

№ 6

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:532.77

©1991 г. Н. В. Погодина, И. Н. Богатова

О НЕОБЫЧНОМ ПОВЕДЕНИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ ЦЕПЕЙ В ДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПОПЕРЕЧНОГО СДВИГА

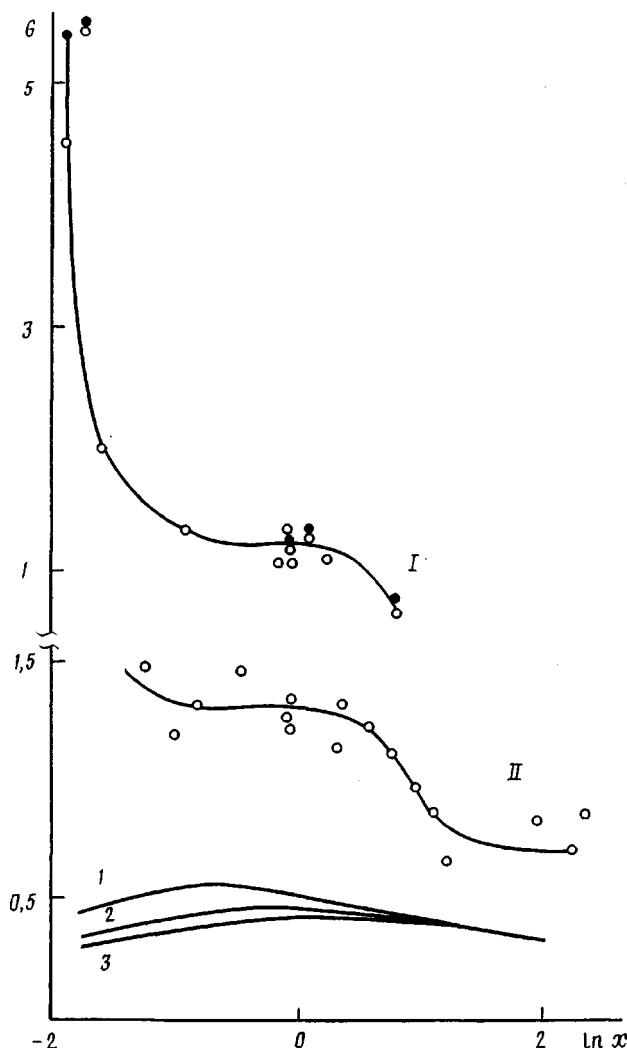
Угол ориентации φ в явлении динамического двойного лучепреломления является угол преимущественной ориентации макромолекул в растворе под совокупным действием вязких, броуновских, энтропийных сил и определяется гидродинамическими и кинетическими свойствами полимерной цепи. По величине начального наклона экспериментальной зависимости $\varphi=f(g)$ (g — градиент скорости) при условии бесконечного разбавления ($c \rightarrow 0$) определяют время ориентационно-деформационной релаксации макромолекулы в потоке $\tau=2\left[\frac{\operatorname{tg} \chi}{g}\right]=2 \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \left(\frac{\operatorname{tg} \chi}{g}\right)=$

$$=2 \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \left(\frac{\operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} - \varphi \right)}{g} \right). \text{ Величина коэффициента } G = \frac{\tau RT}{2M[\eta]\eta_0},$$

связывающего макроскопическое время релаксации τ с молекулярными параметрами цепи $M[\eta]$, — чувствительная характеристика кинетических свойств макромолекул в потоке [1].

Общепринятым экспериментальным фактом для жесткоцепных полимеров является постоянство коэффициента $G=0,5-0,6$ в полимергомологическом ряду [2] при изменении степени свернутости цепи $x=2L/A$ (L — контурная длина цепи, A — длина сегмента Куна). Последнее связывается с ориентационной природой эффекта и трактуется [2] при описании кинетики процесса как вращательная релаксация кинетически жестких цепей в рамках модели аксиально-симметричных недеформируемых частиц $G_{\max}=0,63$ [3] при предельной асимметрии формы $p=\frac{L}{d}=\infty$. Для гибкоцепных полимеров установлено уменьшение величины коэффициента G от 1,0 до 0,1 с увеличением степени свернутости цепи x и вязкости растворителя η_0 [4], что интерпретируется как переход от ориентационного эффекта (кинетически жесткая цепь) к деформационному (кинетически гибкая цепь) в рамках модели гауссовых субцепей [5].

Нами было обнаружено, что для жесткоцепных полимеров в области малых степеней свернутости ($0,2 < x < 10$) величина коэффициента G не постоянна, а проявляет зависимость от степени свернутости цепи x . Установленная экспериментальная зависимость $G(x)$ представлена для двух



Зависимость коэффициента G от степени свернутости цепи x для молекул гомологических рядов двух жесткоцепных ароматических полимеров в серной (светлые точки) и сульфоновой кислоте (темные): I – полинафтоилнимидохиназолин с длиной сегмента Куна $A=1500$ Å, гидродинамическим диаметром цепи $d=20$ Å, интервалом изменения x от 0,17 до 2,4; II – полипараоксифенилбензоксазолтерифталамид с конформационными параметрами цепи $A=300$ Å, $d=20$ Å, x от 0,26 до 12,6. Кривые I–3 – теоретические зависимости $G(p)$ для эллипсоидов [1, 2] с учетом конечной толщины цепи $p=p(x)$ согласно работе [6] при A : $d=100$ (I), 40 (2) и 10 (3)

жесткоцепных полимеров на рисунке. В области $x < 0,3$ наблюдаются аномально большие значения G до 5,0; в области $0,3 \leq x \leq 2$ – плато с постоянным значением $G = 1,2 \pm 0,1$; в области $2 < x < 4$ установлено спадание G от 1,2 до 0,7 и в области $x > 4$ опять «выполаживание» зависимости $G(x)$ до постоянного значения $G = 0,7 \pm 0,1$. Принципиально новым эффектом является немонотонный характер экспериментальной зависимости $G(x)$, обнаруживающий область плато и области уменьшения G с ростом x (рисунок). Установленный нами вид зависимости не соответствует теоретическим зависимостям $G(x)$ при моделировании цепи жесткой недеформируемой частицей с изменяющейся эквивалентной формой от палочкообразной до сферической (рисунок, кривые 1–3). Таким образом,

экспериментальная зависимость $G(x)$ отражает, по нашему мнению, сложную внутримолекулярную динамику движения червеобразных цепей в динамическом поле. Характер зависимости $G(x)$ показывает, что даже для общепризнанных жесткоцепных полимеров движение макромолекулы не удается описать простейшими вязкоупругими моделями гантели и сферы в предположении независимой аддитивности вкладов скоростей ориентации и деформации [1]. Изложенное требует уточнения теоретических представлений в интерпретации кинетики процесса ДЛП жесткоцепных полимеров с учетом их микроструктуры и локальных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuhn W., Kuhn H., Büchner P.* // *Ergebn. Exact. Naturwiss.* 1951. В. 25. S. 1.
2. *Цеетков В. Н.* // *Жесткоцепные полимерные молекулы*. Л., 1986. 380 с.
3. *Peterlin A., Stuart H. A.* // *Ztschr. Phys.* 1939. В. 112. № 1. S. 1.
4. *Будтов В. П.* // *Дис. ... д-ра физ.-мат. наук*. Л.: ЛГУ, 1975. 500 с.
5. *Cerf R.* // *J. Phys. Rad.* 1958. V. 19. P. 122.
6. *Роглиб Ю. Я., Светлов Ю. Е.* // *Высокомолек. соед. А.* 1967. Т. 9. № 5. С. 1150.

Научно-исследовательский институт
физики при Ленинградском
государственном университете

Поступило в редакцию
28.11.90