

УДК 541(24+64):539.199

© 1992 г. Н. В. Погодина, И. Н. Богатова

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЖЕСТКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА
НА ВРЕМЯ ОРИЕНТАЦИОННО-ДЕФОРМАЦИОННОГО
ДВИЖЕНИЯ ЦЕПИ В ДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ
СДВИГА**

Исследована зависимость времени релаксации τ в динамическом двойном лучепреломлении и характеристической вязкости $[\eta]$ от химического строения и молекулярной массы цепи в сернокислотных растворах жесткоцепных ароматических полимеров. Показано, что в основе крупномасштабного движения цепи в ориентирующем сдвиговом потоке лежит мелкомасштабная подвижность ее отдельных элементов, которая может быть полностью или частично подавлена межмолекулярными или внутримолекулярными взаимодействиями в цепи и активизирована тепловым броуновским движением. Полное подавление мелкомасштабной подвижности элементов цепи в результате специфического взаимодействия с сернокислотным растворителем в области низких ММ приводит к возникновению внутримолекулярной упорядоченности, усиливаемой ориентирующим действием динамического потока, что проявляется в инверсии молекулярно-массовой зависимости времени релаксации $\tau(M)$ в олигомерной области.

Исследование ориентации молекул в сдвиговом потоке позволяет изучать кинетические свойства цепи [1-6]. Угол ориентации φ в явлении динамического двойного лучепреломления — угол преимущественной ориентации макромолекул в растворе под совокупным действием вязких, броуновских и энтропийных сил [7-9], определяющий время ориентационно-деформационной релаксации макромолекулы в потоке

$$\tau_{\varphi} = \left[\frac{\operatorname{tg} 2\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\operatorname{tg} 2\chi}{g} \right) = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} - 2\varphi \right)}{g} \right), \quad (1)$$

где g — градиент скорости потока, c — концентрация полимера в растворе.

Макроскопическое время релаксации τ_{φ} , определяемое по углу ориентации φ , в общем случае может быть представлено произведением двух сомножителей

$$\tau_{\varphi} = \tau_{\eta} f_{\text{лок}}, \quad (2)$$

первый из которых (τ_{η}) связывает скорость движения макромолекулы с ее размерами, а второй ($f_{\text{лок}}$) — с ее микроструктурой.

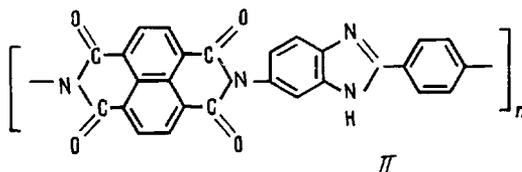
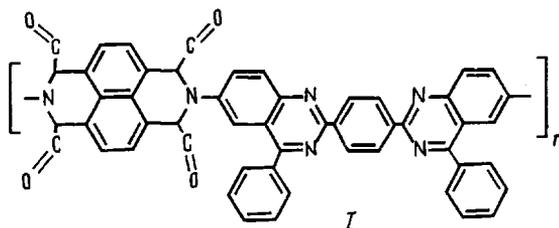
τ_{η} называется «вязкостным» временем релаксации [10, 11], поскольку определяется макроскопическими характеристиками цепи — ее молекулярной массой M и характеристической вязкостью $[\eta]$, и отражает крупномасштабное движение макромолекулы:

$$\tau_{\eta} \sim \frac{M[\eta]}{RT} \quad (3)$$

$f_{\text{лок}}$ — функция, определяемая локальными взаимодействиями в цепи; она отражает скорость внутримолекулярных перегруппировок, связанную с преодолением активационных барьеров ΔU различной природы [9, 12, 13]:

$$f_{\text{лок}} \sim e^{\Delta U/kT} \quad (4)$$

В настоящей работе изучена зависимость времени релаксации τ_{ϕ} в динамическом двойном лучепреломлении (ДДЛП) и характеристической вязкости $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right)$ от молекулярной массы M в сернокислотных растворах молекул двух гомологических рядов жесткоцепных ароматических полимеров со следующими структурами повторяющегося звена для первого и второго ряда соответственно:



Все образцы получены поликонденсационным методом [14, 15], что способствует их невысокой полидисперсности ($M_w/M_n < 2$).

Макромолекулы обоих гомологических рядов исследованы ранее в разбавленных растворах методами молекулярной гидродинамики и оптики [16–20] и характеризуются длинами сегментов Куна, различающимися на порядок $A_I = 1500 \pm 300 \text{ \AA}$, $A_{II} = 170 \pm 30 \text{ \AA}$, что отражает присутствие структурного элемента гибкости (бензимидазольного цикла) в мономерном звене второго полимера.

Изучены также ориентация и вязкостные свойства трех индивидуальных низкомолекулярных соединений, структуры которых представлены в табл. 1. Два из них (первый и второй) могут служить аналогами повторяющегося звена цепи двух исследованных гомологических рядов.

Ориентацию ДДЛП измеряли в световом пучке гелий-неонового лазера (длина волны $\lambda = 6320 \text{ \AA}$) компенсационным методом с использованием модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрации эффекта [21, 22]. Исследования проводили в термостатируемых фторопластовых динамооптиметрах с высотой внутреннего ротора $l = 5,5$ и 3 см по ходу луча и зазорами $0,05$ и $0,02 \text{ см}$ соответственно. Характеристические вязкости измеряли стандартным способом в вискозиметрах Оствальда. Градиентная зависимость $[\eta]$ в изученном интервале градиентов (от 3 до 80 с^{-1}) не наблюдалась. Исследования выполняли при постоянной температуре 21° .

Характеристические значения углов ориентации

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\text{tg} \left(\frac{\pi}{4} - \varphi \right)}{g} \right)$$

определяли с проведением двойной экстраполяции к $g \rightarrow 0$, $c \rightarrow 0$ для каждого образ-

Гидродинамические характеристики низкомолекулярных модельных соединений в 95%-ной H_2SO_4

Структура, №	Строение	$\tau_r \cdot 10^8$	M	$[\eta], \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^3$	G
1		1,4	584	4,8	274
2		8,0	672	5,2	1255
3		16	468	5,0	3750

ца. Времена релаксации вычислены по формуле (1) и представлены вместе с другими характеристиками в табл. 1 и 2.

На рис. 1 и 2 показаны экспериментальные значения характеристической вязкости $[\eta]$ и времени релаксации τ_r исследованных полимеров в зависимости от молекулярной массы M . Обращает на себя внимание принципиально различный характер зависимостей $\tau_r(M)$ и $[\eta](M)$. Экспериментальная зависимость $[\eta](M)$ имеет вид S-образной кривой с точкой перегиба, соответствующей максимальному значению экспоненты a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = K_0 M^a \quad (5)$$

Вязкостные свойства молекул с длиной цепи, относящейся к точке перегиба, наиболее адекватно описываются моделью тонкой палочки [23].

С увеличением и уменьшением длины цепи, т. е. с удалением значения M от точки перегиба, молекулярно-массовая зависимость $[\eta]$ ослабевает в соответствии с приближением формы молекулы к клубкообразной в области $M \rightarrow \infty$, $a \rightarrow 0,5$ либо к сферической в области $M \rightarrow 0$, $a \rightarrow 0$, $[\eta] = 2,5 \bar{v}$, где \bar{v} — удельный парциальный объем полимера.

На рис. 1 экспериментальные данные $[\eta](M)$ сопоставлены с теоретической зависимостью характеристической вязкости раствора жесткоцепного полимера от молекулярной массы для модели червеобразного сферо-

Гидродинамические характеристики молекул полинафтоленимидхинолина (I) и полинафтоленимидбензидазола (II) в 96%-ной H₂SO₄

Гомологический ряд I				Гомологический ряд II			
$M D \eta \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2},$ г ⁻¹ ·см ³	$\tau \cdot 10^5, c$	G	$M D \eta \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2},$ г ⁻¹ ·см ³	$\tau \cdot 10^5, c$	G
63,2	10,2	73	0,6	220	12	154	0,33
36,9	6,3	44	1,0	210	11,7	152	0,35
31,2	6,4	44	1,2	200	11,2	132	0,33
26,5	5,4	34	1,25	180	10,4	110	0,33
27,1	4,4	24	1,1	155	9,35	96	0,37
26,5	4,1	20	1,0	133	8,4	70	0,35
25,4	3,8	18	1,0	125	8,0	60	0,34
10,9	1,25	3,2	1,27	117	7,7	58	0,36
5,6	0,49	1,0	2,0	108	7,2	46	0,33
5,3	0,45	2,4	5,45	103	7,0	44	0,34
4,5	0,40	1,5	4,5	98	6,7	36	0,32
				90	6,3	35	0,35
				75	5,5	34	0,46
				75	5,5	34	0,46
				59	4,5	21,6	0,46
				50	3,9	18	0,52
				41	3,3	15	0,62
				33	2,7	10,2	0,64
				30	2,5	9,2	0,69
				28	2,4	8,2	0,68
				8,6	0,7	1,32	1,23
				8,5	0,68	1,26	1,22
				3,0	0,2	0,6	5,45

цилиндра [23, 24], согласно которой

$$[\eta] = \frac{\Phi(LA)^{1/2}}{M} \quad (6)$$

Здесь параметр Флори $\Phi = f\left(\frac{L}{A}, \frac{d}{A}, \frac{L}{d}\right)$ является сложной функцией мо-

лекулярных параметров, учитывающей конечность диаметра и степень свернутости цепи L/A ; L — контурная длина цепи, A — длина сегмента Куна, d — гидродинамический диаметр цепи. Экспериментальные точки хорошо коррелируют с S-образной теоретической кривой при $A=1500 \text{ \AA}$, $d=15 \text{ \AA}$, $M_L=30 \text{ \AA}$ для первого ряда и $A=170 \text{ \AA}$, $d=6 \text{ \AA}$, $M_L=25 \text{ \AA}$ для второго ряда. На рис. 1 представлены также теоретические зависимости $a(M)$ [24], которые имеют максимумы $a=1,47$ и $1,25$ для первого и второго ряда соответственно.

Таким образом, вязкостные свойства исследованных жесткоцепных полимерных молекул в широком интервале M соответствуют теоретическим представлениям, развитым для модели червеобразного сфероцилиндра с изменяющейся эквивалентной формой $p=L/d$.

В то же время явная зависимость от молекулярной массы обнаружена для времени релаксации ДДЛП $\tau_q(M)$ (рис. 2).

В области $M > 10^4$ зависимости $\tau_q(M)$ и $[\eta](M)$ имеют аналогичный характер, что отражает сходство крупномасштабного движения цепи в обоих явлениях. В области $M < 10^4$, где форма молекулы приближается к сферической, время вращательной релаксации $\tau_q = \tau_{вр}$ должно быть малым, поскольку сферические частицы, не обладающие асимметрией формы $p = L/d = 1$, вообще не ориентируются потоком. Эксперимент, однако, пока-

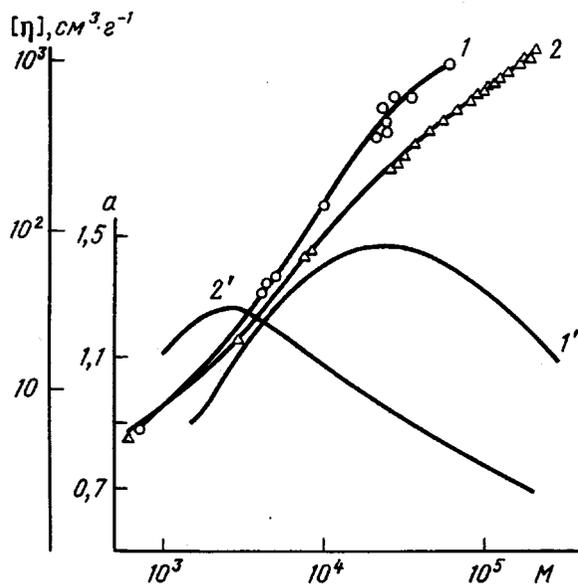


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 2) и экспоненты a (1', 2') от молекулярной массы для молекул полинафтоиленимидохи-назолина (ПНИХ) (1) и полинафтоиленимидобензимидазола (ПНИБ) (2) в серной кислоте. Точки – экспериментальные данные. Кривые – теоретические зависимости [23, 24] при $d/A=0,01$; $M_L=30 \cdot 10^8 \text{ \AA}^{-1}$ (1) и $d/A=0,03$; $M_L=25 \cdot 10^8 \text{ \AA}^{-1}$ (2)

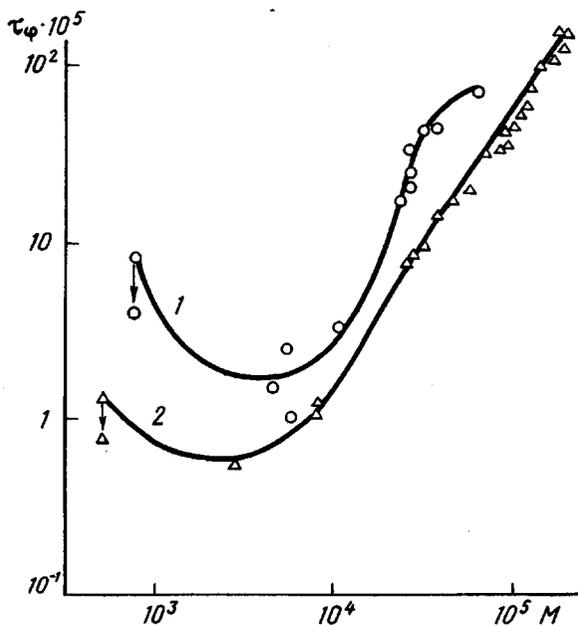


Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ_ϕ от молекулярной массы для молекул ПНИХ (1) и ПНИБ (2) в серной кислоте при 21°. Стрелками указаны значения при 70°

зывает наличие значительного по величине времени релаксации $\tau_{\phi} \sim 10^{-3}$ с, которое в области $M < 10^4$ превосходит расчетное время вращательной релаксации для модели жесткого сфероида с изменяющейся эквивалентной формой $p = L/d$.

Экспериментальная зависимость $\tau_{\phi}(M)$ для олигомеров с $M \leq 5 \cdot 10^3$ проходит через минимум с последующим аномальным возрастанием τ при $M < 10^3$, обнаруженным в случае низкомолекулярных модельных соединений (рис. 2). Наблюдаемая инверсия $\tau_{\phi}(M)$ в области малых M существенно отличает зависимость $\tau_{\phi}(M)$ от $[\eta](M)$, что указывает на преобладающий вклад в величину τ_{ϕ} при малых M времен релаксаций иной природы, чем вязкостные τ_v . Повышение температуры уменьшает аномалию (точки, указанные стрелками, на рис. 2).

Известно, что для кинетических свойств олигомеров в растворах становятся существенными структурные особенности (неоднородности) цепи, определяющие возможность специфического взаимодействия с растворителем и изменяющие ее макроскопические характеристики [26–29]. Так, присутствие карбонильной группы в цепи исследованных нами полимеров и их низкомолекулярных аналогов способствует образованию локальных водородных связей с сернокислотным растворителем, а наличие нафталиновых ядер обуславливает возможность возникновения донорно-акцепторного π -комплекса с молекулами серной кислоты. Особенно существенно влияние специфических взаимодействий становится при соизмеримости размеров молекул растворителя и растворенного вещества, что в данном случае проявляется на свойствах модельных соединений 1–3.

Представленные модели табл. 1 различаются включением элементов, увеличивающих локальную подвижность. Если структура 1 содержит бензимидазольный цикл, способствующий вращению нафталинового ядра под углом 30° к остальному участку модели, то структура 2 представляет собой палочкообразную молекулу и содержит лишь боковой фенил в хи-назолиновом ядре, способный к независимому вращению, тогда как структура 3 является стержнеобразной моделью с минимальной локальной подвижностью. Возможные локальные вращения в модельных соединениях указаны стрелками. Поэтому образование водородных связей и π -комплексов с растворителем предпочтительнее в палочкообразных моделях, где вращательная локальная подвижность цепи практически отсутствует.

Это подтверждается данными табл. 1, где представлены значения времен релаксаций τ модельных соединений, возрастающие по мере ослабления в них мелкомасштабной подвижности и увеличения упорядочения кинетических единиц в системе. Особенно сильно этот эффект ориентационного упорядочения проявляется на модели 3 с ярко выраженной стержнеобразной структурой. Действительно, рисунок 3 иллюстрирует резкое приближение угла преимущественной ориентации молекул модельного соединения 3 к потоку $\phi \rightarrow 0$, $\chi = \pi/4 \rightarrow \phi \rightarrow 45^\circ$, и характеризует очень большое время релаксации τ . Разбавление раствора, т. е. понижение концентрации групп с акцепторными свойствами, а также повышение температуры до 70° , т. е. усиление броуновского движения, приводят к ослаблению межмолекулярных взаимодействий с растворителем и к убыванию упорядоченности в системе. Влияние подобных локальных взаимодействий на подвижность элементов цепи может быть описано в терминах флуктуационной сетки водородных связей или теории свободного объема, учитывающей вероятность перегруппировок

$$f_{\text{лок}} \sim e^{-\frac{\text{const } r}{v_1}} \quad (7)$$

где v_1 и v — свободный и полный объем молекулы.

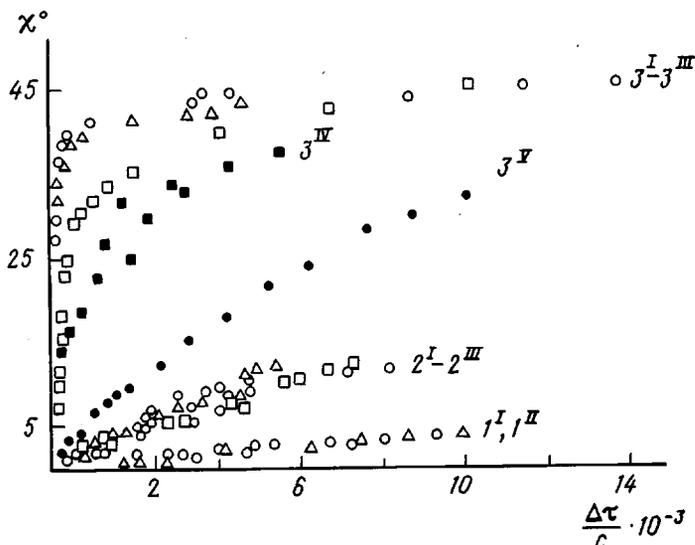


Рис. 3. Зависимость угла χ (где $\pi/4 - \chi = \varphi$ - угол ориентации) от удельного напряжения сдвига $\Delta\tau/c = g(\eta - \eta_0)/c$ для модельных соединений 1 ($1^I, 1^{II}$), 2 (2^I-2^{III}) и 3 (3^I-3^V) в серной кислоте при концентрациях $c \cdot 10^2 = 0,973$ (1^I); $0,523$ (1^{II}); $0,905$ (2^I); $0,51$ (2^{II}); $0,244$ (2^{III}); $1,42$ (3^I); $0,596$ (3^{II}), $0,189$ (3^{III}) при 21° (белые ромбы) и при 70° (черные) (3^{IV}) и $0,1$ г·см $^{-3}$ (3^V)

Таким образом, вращательная подвижность олигомеров и их низкомолекулярных аналогов в динамическом потоке определяется не только их геометрическими параметрами (размером и формой), но и взаимодействиями в цепи, определяющими степень локальной подвижности элементов в ней. Ослабление мекломасштабной подвижности в результате специфического взаимодействия с растворителем приводит к возникновению молекулярной упорядоченности в системе полимер - растворитель. Ориентирующее действие сдвигового потока дополнительно усиливает ориентационное упорядочение системы, что выражается в резком изменении динамооптических свойств раствора (инверсия молекулярно-массовой зависимости времени релаксации τ_r в области $M < 10^3$). С увеличением разбавления раствора и повышением температуры эффекты структурирования нивелируются и упорядочение элементов системы относительно направления цепи резко убывает.

Явление упорядочения прослеживается также на рис. 4, где представлено отношение времени релаксации τ_r к молекулярным параметрам цепи $M[\eta]$ в зависимости от молекулярной массы для двух исследованных гомологических рядов. Сопоставляя формулы (2) - (4) и (7), нетрудно видеть, что величина G определяется свободным объемом цепи и энергетическими барьерами конформационных перестроек ΔU и, следовательно, наиболее чувствительна к локальной подвижности ее элементов:

$$G \sim e^{-\frac{\Delta U}{kT} + \frac{\text{const } v}{v_f}} \quad (8)$$

Из рис. 4 видно, что полученная экспериментальная зависимость совершенно не соответствует теоретическим зависимостям при моделировании цепи жестким недеформируемым сфероидом с изменяющейся формой (от сферической до палочкообразной (кривые 3, 3', 4, 4')).

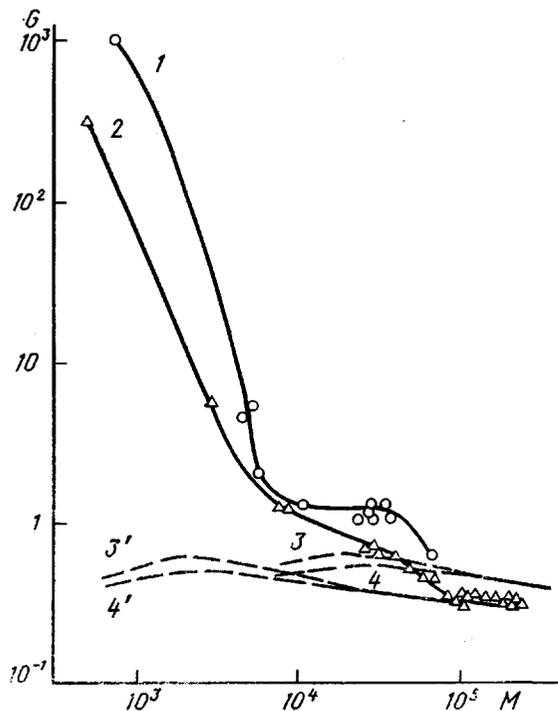


Рис. 4. Зависимость коэффициента $G = (\tau_e RT) / (2M) \eta \eta_0$ от молекулярной массы для ПНИХ (1) и ПНИБ (2) в серной кислоте. $\eta_0 = 22 \cdot 10^{-2}$ П. 3, 3', 4, 4' — теоретические зависимости $G(p) = \frac{1}{2F(p)}$ (где $F(p) = \frac{6\nu(p)}{f(p)}$..

функция Куна для сферондов [9] с учетом конечной толщины цепи $p = p(x)$ [25] при $d/A = 0,01$ (3, 3') и $0,1$ (4, 4'); 3 и 4 — для ПНИХ (1); 3' и 4' для ПНИБ (2)

Экспериментальная зависимость $G(M)$ немонотонна и обнаруживает три области (рис. 4, кривая 1): область резкого возрастания при $M < 5 \cdot 10^3$, область плато при $5 \cdot 10^3 < M < 4 \cdot 10^4$ и область медленного спада при $M \geq 4 \cdot 10^4$. Эти три области отражают различную степень локальной подвижности цепи, которая формирует и разный характер крупномасштабного движения цепи в динамическом поле. Поэтому можно сказать, что крупномасштабное движение цепи под действием ориентирующего потока осуществляется на фоне ее мелкомасштабной подвижности, скорость которой определяется свободным объемом цепи и термоактивационной природой конформационных перестроек. Мелкомасштабная подвижность цепи может подавляться двумя механизмами, на существование которых было указано еще в работах Куна [8]: специфическим взаимодействием с растворителем и внутримолекулярным стерическим взаимодействием, рассматриваемым как эффекты внутреннего трения в цепи.

Первый механизм подавления мелкомасштабной подвижности (специфическое взаимодействие с растворителем), связанный с представлением о свободном объеме цепи, проявляется на низких молекулярных массах $M < 5 \cdot 10^3$ и формирует кооперативное ориентационное движение упорядоченной структуры полимера — растворитель, что выражается в аномальном возрастании времени релаксации $\tau_e(M)$ (рис. 2) и функции $G(M)$ (рис. 4).

С ростом длины цепи ее тонкое строение (структурные особенности) перестает сказываться, что ведет к ослаблению взаимодействия с раство-

рителем и к уменьшению упорядочения системы. Однако локальная подвижность цепи еще остается в значительной степени подавленной вторым механизмом — потенциальными барьерами внутреннего вращения ΔU , которые особенно высоки для рассматриваемых здесь жестких стержнеобразных цепей. Иными словами, свободный объем молекулы настолько возрастает, что механизмом, лимитирующим локальную подвижность цепи, оказываются ее конформационные перестройки. При этом время перегруппировки еще велико (формула (4)) и значительно увеличивает макроскопическое время τ_c ориентационно-деформационного движения цепи. Поэтому вторая область на зависимости $G(M)$ (область плато на рис. 4, кривая 1 при $5 \cdot 10^3 < M < 4 \cdot 10^4$) отражает движение отдельной (изолированной) цепи в постоянной палочкообразной конформации, а величина G соответствует постоянному значению $1,1 \pm 0,1$ (рис. 4, кривая 1; табл. 2), близкому к теоретическому для кинетически жесткой гантели: $G=1,5$ [9] и $1,17$ [30, 31].

При дальнейшем увеличении длины цепи в полимергомологическом ряду временной масштаб ее движения в потоке настолько возрастает (по причине ее больших размеров), что тепловое броуновское движение успевает заметно увеличить внутримолекулярную подвижность цепи. Для исследуемого стержнеобразного полиаримида (гомологический ряд 1) эта подвижность проявляется как накопление валентно-деформационных тепловых колебаний и изгибов, в результате чего конформация цепи изменяется, т. е. цепь успевает деформироваться в течение рассматриваемого временного интервала. Проявление деформируемости цепи выражается в убывании (непостоянстве) функции $G(M)$ (рис. 4) для первого ряда до значения $G=0,6$, близкого к теоретическому для кинетически гибкой гантели $G=0,5$ [9, 30, 31], и для второго ряда до значения $G=0,3$, близкого к теоретическому $G=0,2$ [32] для многосегментной цепи с малой, но конечной внутренней вязкостью.

Отметим, что немонотонная зависимость с четко выраженным плато на кривой 1 рис. 4 наблюдается только для стержнеобразных цепей с высокой длиной сегмента Куна $A=1500 \text{ \AA}$ (высокая энергия внутримолекулярного взаимодействия и, как следствие, высокая упорядоченность в цепи). Кривая 2 рис. 4 иллюстрирует нарастание диффузного характера $G(M)$ в соответствии с ослаблением порядка в цепи при смещении гомологического ряда 2 к клубкообразным конформациям ($A=170 \text{ \AA}$).

Представленные результаты показывают, что в основе крупномасштабного движения молекул жесткоцепного полимера в ориентирующем сдвиговом потоке лежит мелкомасштабная подвижность его отдельных элементов, которая может быть полностью или частично подавлена локальными межмолекулярными или внутримолекулярными взаимодействиями в цепи и активизирована тепловым броуновским движением. Полное подавление мелкомасштабной подвижности в цепи в результате специфического взаимодействия с сернокислотным растворителем в области низких значений MM приводит к возникновению молекулярной упорядоченности, усиливаемой ориентирующим действием динамического потока, что проявляется в инверсии молекулярно-массовой зависимости времени релаксации $\tau_c(M)$ в олигомерной области.

Эксперимент также показывает неадекватность использования простейших вязкоупругих моделей гантели и сферы [9] для интерпретации гидродинамического поведения жесткоцепной макромолекулы в сдвиговом потоке и диктует необходимость построения модельной гидродинамической теории с учетом «микроброуновского» движения цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cerf R.* // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1951. V. 48. № 1/2. P. 59, 85.
2. *Leray I.* // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 167.
3. *Leray I.* // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1960. V. 57. № 4. P. 323.
4. *Цветков В. Н., Будтов В. П.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 16; № 7. С. 1201.
5. *Будтов В. П., Пеньков С. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 42.
6. *Будтов В. П.* // Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975. 500 с.
7. *Kuhn W., Kuhn H.* // Helv. chim. acta. 1945. B. 28. № 6/7. S. 1533.
8. *Kuhn W., Kuhn H.* // Helv. chim. acta. 1946. B. 29. № 8/9. S. 71, 609.
9. *Kuhn W., Kuhn H., Büchner P.* // Ergebn. exact. Naturwiss. 1951. B. 25. № 1. S. 1.
10. *Rouse P. E.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1272.
11. *Zimm B. H.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
12. *Cerf R.* // Advances Chem. Phys. 1975. V. 33. № 1/2. P. 73.
13. *Cerf R.* // J. phys. 1977. V. 38. № 4. P. 357.
14. *Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И.* // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
15. *Русанов А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
16. *Погодина Н. В., Мельников А. Б., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Пономарев И. И.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 755.
17. *Погодина Н. В., Богатова И. Н., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Пономарев И. И.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 810.
18. *Погодина Н. В., Богатова И. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2378.
19. *Лавренко П. Н., Окатова О. В., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1209.
20. *Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 905.
21. *Пеньков С. Н., Степаненко В. В.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. № 4. С. 156.
22. *Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченко А. С.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
23. *Yatahara H., Fujii M.* // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
24. *Yatahara H., Yoshizaki T.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
25. *Готлиб Ю. Я., Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 9. № 5. С. 1150.
26. *Будтов В. П., Вагин Ю. Л., Вишнев Я. Х.* // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 477.
27. *Будтов В. П., Арефьева В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1353.
28. *Будтов В. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 19.
29. *Будтов В. П., Романовский Г. К.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 700.
30. *Soric M.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 6. P. 1382.
31. *Готлиб Ю. Я., Светлов Ю. Е.* // Высокомол. соед. 1966. Т. 8. № 2. С. 317.
32. *Cerf R.* // J. Phys. Rad. 1958. V. 19. № 2. P. 122.

Научно-исследовательский институт физики
при Санкт-Петербургском университете

Поступила в редакцию
30.07.91

N. V. Pogodina, I. N. Bogatova

STUDY OF THE EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE AND MOLECULAR MASS OF RIGID POLYMER ON TIME OF ORIENTATION-STRAIN MOTION OF A CHAIN IN DYNAMIC SHEAR FIELD

Summary

Dependence of relaxation time τ in dynamic birefringence and of intrinsic viscosity $[\eta]$ on the chemical structure and MM of a chain in sulfuric acid solutions of rigid aromatic polymers has been studied. The large-scale motion of a chain in the orienting shear flow is shown to be based on the small-scale mobility of its particular elements which can be depressed completely or partially by intermolecular or intramolecular interactions in a chain and activated by heat Brownian motion. The complete depression of the small-scale mobility of chain elements as a result of specific interaction with the sulfuric acid solvent in the region of low MM is shown to result in arising of the intramolecular ordering promoted with the orienting action of the dynamic flow manifesting in the inversion of the molecular mass dependence of relaxation time $\tau(M)$ in the oligomer region.