

УДК 541.64:539.199:532.77

© 1992 г. Н. В. Погодина

**ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ,
ПОДВЕРЖЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ СДВИГОВОГО
И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ**

Проведен анализ зависимостей характерных времен релаксации жесткоцепных полимерных молекул в разбавленных растворах, подвергнутых воздействию сдвигового и электрического полей от ММ. Показано, что эффекты ориентационного упорядочения в растворах жесткоцепных молекул в гидродинамическом поле градиента скорости и электрическом поле имеют различную природу и характеризуются существенно отличающимися значениями степени порядка. Установленное различие должно учитываться современными теориями для адекватного описания гидродинамического поведения жесткоцепных молекул во внешних полях.

Одним из возможных способов установления молекулярных механизмов ориентационно-деформационного движения полимерной цепи является сопоставление значений характерных времен релаксации молекул в растворах, проявляемых в различных динамических процессах.

В настоящей работе сопоставлены характерные времена релаксации жесткоцепных полимерных молекул в растворах, подвергнутых воздействию динамического (эффект Максвелла) τ_φ и синусоидального электрического (эффект Керра) τ_E полей.

Теория показывает [1—8], что характерные времена релаксации τ_φ и τ_E связаны с молекулярными параметрами цепи $M[\eta]$ соотношениями

$$\tau_\varphi = 2G \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (1)$$

$$\tau_E = H \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (2)$$

где коэффициенты G и H в общем случае являются функциями размеров, формы, внутри- и межмолекулярных гидродинамических взаимодействий цепи и определяются выбранной моделью.

Так, для простейшей модели жесткого недеформируемого сфероида, вращающегося вокруг поперечной оси с коэффициентом вращательной диффузии D , величины G и H — это лишь функции отношения осей сфероида $p = L/d$, они однозначно выражаются через фактор формы Куна $F(p)$ [1, 9, 10]

$$F(p) = \frac{6\nu(p)}{f(p)}, \quad (3)$$

где функции $\nu(p)$ и $f(p)$ для вытянутых сфероидов с $p > 1$ имеют вид [1, 11]

$$f(p) = \frac{4(p^4 - 1)}{p^2} \left(\frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} - 1 \right) \quad (4)$$

$$\nu(p) = 2,5 + 0,4075(p - 1)^{1,508} \text{ при } 1 \leq p < 15 \quad (5)$$

$$\nu(p) = 1,6 + \frac{p^2}{5} \left[\frac{1}{3(\ln 2p - 1,5)} + \frac{1}{\ln 2p - 0,5} \right] \text{ при } p > 15 \quad (6)$$

Учитывая трехкратное различие времен вращательной релаксации (времен рассасывания вынужденной анизотропии) жестких сфериоидов в динамическом потоке $\tau_\varphi = \frac{1}{6D_r}$ и в синусоидальном электрическом поле

$\tau_E = \frac{1}{2D_r}$, сопоставление τ_φ и τ_E удобно проводить в величинах коэффициента вращательной диффузии D_r , или соответствующих ему значений коэффициентов формы $F(p)$ или $G(p)$

$$G = \frac{1}{2F(p)} = \frac{\tau_\varphi RT}{2M [\eta] \eta_0} = \frac{\tau_E RT}{6M [\eta] \eta_0} = \frac{RT}{12D_r M [\eta] \eta_0} \quad (7)$$

Сравнение экспериментальных значений G или F в полимергомологическом ряду с теоретическими $G(p)$ или $F(p)$, изменяющимися в пределах от $G_{\min}(p) = 0,2$; $F_{\max}(p) = 2,5$ при $p = 1$ до $G_{\max}(p) = 0,625$; $F_{\min}(p) = 0,8$ при $p = \infty$, позволяет судить об адекватности модели жесткой, недеформируемой, асимметричной частицы для описания вращательной релаксации жесткоцепных полимерных молекул, а также выявить сходства и различия движений цепи, подверженной воздействию динамического и электрического полей.

Времена ориентационно-деформационного движения молекул в сдвиговом потоке τ_φ определяли по углу их преимущественной ориентации φ в растворе. Времена релаксации τ_φ вычисляли по величине начального наклона градиентных зависимостей $\varphi = f(g)$ при условии бесконечного разбавления [1—4]

$$\tau_\varphi = \left[\frac{\operatorname{tg} 2\chi}{g} \right] \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ \epsilon \rightarrow 0}} \left(\frac{\operatorname{tg} 2\chi}{g} \right) = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ \epsilon \rightarrow 0}} \left(\frac{\operatorname{tg} 2 \left(\frac{\pi}{4} - \varphi \right)}{g} \right) \quad (8)$$

Времена ориентационно-деформационной дипольной релаксации в синусоидальном электрическом поле τ_E определяли по частотной зависимости величины двойного лучепреломления Δn_ω [12]

$$\Delta n_\omega = \Delta n_0 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_E^2} \quad (9)$$

при условии

$$\omega \tau_E = 2\pi \nu \tau_E = 1, \quad (10)$$

где ν — частота электрического поля, при которой величина равновесного ДЛП падает вдвое $\Delta n_\omega / \Delta n_0 = 0,5$. Применение формул (8)–(10) для определения τ_φ и τ_E предполагает наличие монодисперсных образцов, что на практике реализуется лишь с той или иной степенью приближения, в зависимости от условий химического синтеза, структуры, ММ полимера. Наличие неучтенной полимолекулярности может несколько искажить чис-

ленные значения τ_φ и τ_E , однако не влияет на обсуждаемые здесь принципиальные закономерности.

Применили компенсационный метод с визуальным и фотоэлектрическим [9, 10] способами регистрации эффекта. Исследования выполняли в основном в неполярных, непроводящих, маловязких органических растворителях, характеризующихся $\epsilon \approx 1$, $\eta_0 \approx 1$ мПа · с. Первичные экспериментальные данные по определению τ_φ , τ_E и других молекулярных характеристик (M , $[\eta]$) содержатся в оригинальных работах [13–21]. Времена релаксации τ_φ , τ_E вычисляли по формулам (8) и (10) соответственно.

На рис. 1 представлен общий характер экспериментальных зависимостей $G(x)$ для различных гомологических рядов жесткоцепных полимеров по данным ДЛП (темные точки) и двойного лучепреломления в электрическом

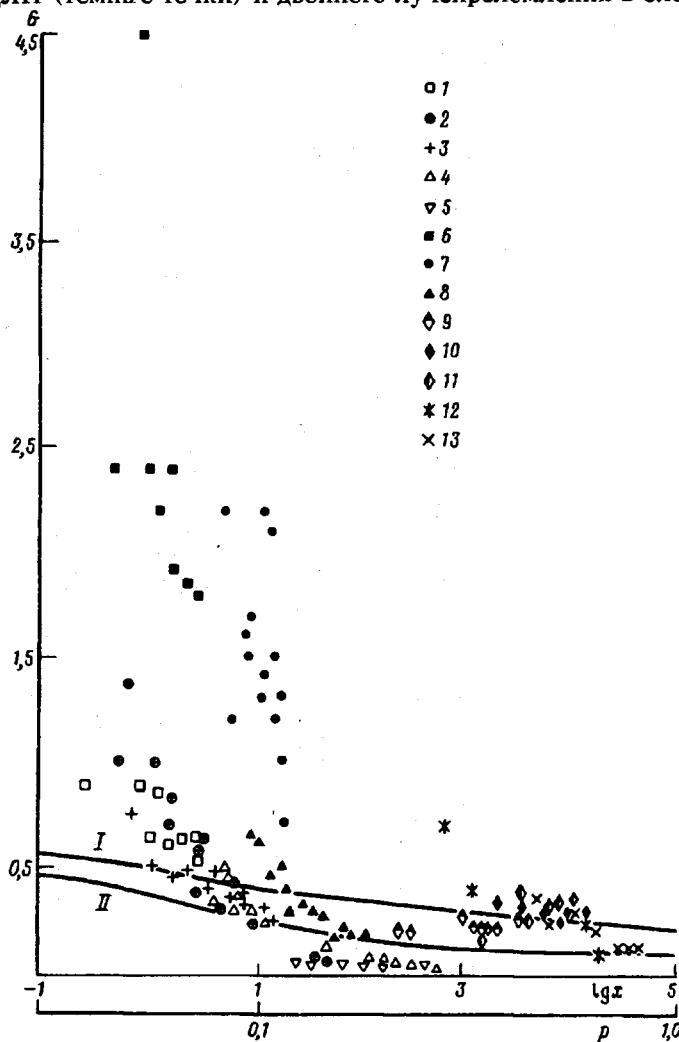


Рис. 1. Зависимость коэффициента G от степени свернутости цепи x для полимерных молекул в неполярных, маловязких растворителях. 1–5 — по данным ДЛЭ в растворах жесткоцепных полимеров [13–16, 20, 21, 22]. 6–13 — по данным ДЛП, из них 6–8 — в растворах жесткоцепных полимеров [13, 17, 23–25], 9–13 — в растворах гибкоцепных полимеров [26, 27–31]. I — теоретическая зависимость коэффициента формы для сфера $G = \frac{1}{2F(p)}$ [1]; II — теоретическая зависимость $G = f(x)$ [32, 33] для многосегментной цепи

Времена релаксации τ и коэффициенты формы $G = \frac{1}{2F(p)}$ молекул жесткоцепных полимеров

Полимер	Растворитель	η_0 , мПа · с	$M \cdot 10^{-3}$	$\tau_\varphi \cdot 10^5$, с	$\tau_E \cdot 10^5$, с	G		Литература
				ДЛП	ДЛЭ	ДЛП	ДЛЭ	
Полипептид П- γ -БГ *	ДХ + 1% ДМФА	0,825	60–334	2,8–28	1,4–24	4,7–1,8	0,9–0,5	[13]
Жидкокристаллический сополимер ПМФЭЦ с ЦМ **	Тетрахлорметан	0,97	1700–18 700	18–441	50–23	2,0–0,65	0,64–0,02	[14]
Эфир целлюлозы КЦ ***	Диоксан	1,3	150–2600	1,6–440	2,3–26,5	0,5–1,4 $1,0 \pm 0,5$	0,5–0,02	[15–17]
Полиамидбензимидазол	ДМАА	1,0	11,4–64	0,16–1,4	0,038–1,1	0,6±0,1	0,83–0,2	[18, 19]

* Поли- γ -бензилглютамат.

** Пометакрилилфениловый эфир цетилоксибензойной кислоты с цетилметакрилатом.

*** Карбанилат целлюлозы.

поле (ДЛЭ) (светлые точки) соответственно. Если бы движение цепи в электрическом и динамическом полях соответствовало вращательной релаксации жесткой, недеформируемой частицы, то экспериментальные значения G на рис. 1 должны были бы совпасть с теоретической кривой I для жестких сфериодов [1] с изменяющейся эквивалентной формой. Рисунок, однако, показывает, что в широком интервале изменения степени свернутости цепи $x = 2L/A$ (L — контурная длина, A — длина сегмента Куна), экспериментальные значения G , определенные по данным ДЛП и ДЛЭ по формуле (7), не соответствуют теоретической кривой I , превосходя в области малых $x G_{\max} = 0,625$ для сферида с предельной асимметрией формы $p = \infty$ и, будучи значительно ниже в области больших $x G_{\min} = 0,2$, для сферы $p = 1$ (таблица).

Цепное строение полимера является причиной существования в растворенных макромолекулах различных типов внутри- и межмолекулярных взаимодействий элементов цепи в продольном и поперечном направлениях относительно контура цепи соответственно. «Поперечные» взаимодействия элементов цепей стремятся подавить свободное вращательное движение макромолекул, в результате чего могут возникать и двигаться во внешнем поле уже не изолированные молекулы, а надмолекулярные флуктуационные образования. Последние могут быть аппроксимированы анизодиаметричной частицей с переменным числом структурных элементов цепи. В этом случае [34] величина коэффициента G , входящего в уравнение (1), определяется энергией взаимодействия элементов в системе

$$G \sim \frac{\tau_\eta f_{\text{лок}} RT}{M[\eta]\eta_0} \quad (11)$$

Здесь $\tau_\eta \sim \frac{M[\eta]}{RT}$ — «вязкостное» время релаксации, определяемое размерами движущегося образования; $f_{\text{лок}} \sim e^{\Delta U/kT + CV/V}$, — функция локальных взаимодействий, определяемая высотой активационных барьеров ΔU , температурой T и относительным свободным объемом цепи V/V_p .

Из рис. 1 также следует, что экспериментальные значения G_φ по данным ДЛП идут гораздо выше, чем значения G_E по данным ДЛЭ. Превышение экспериментальных значений G_φ над G_E сохраняется на протяжении всех степеней свернутости x , от долей сегмента до десятков тысяч сегментов, включая область типичных гибкоцепочных полимеров рис. 1. Наиболее отчетливо это иллюстрирует рисунок 2, где сопоставлены экспериментальные значения G , вычисленные по формуле (7) из динамооптических и электрооптических данных для двух гомологических рядов с малой (а) и большой (б) степенью свернутости цепи x . Различие значений G сохраняется как для стержнеобразного полипептида со слабой степенью свернутости $0,5 < x < 3$ (рис. 2, а), так и для клубкообразного жидкокристаллического полимера с высокой степенью свернутости цепи $200 < x < 4500$ (рис. 2, б). Расхождение экспериментальных значений G для молекул одного и того же гомологического ряда в одном и том же неполярном растворителе, наблюдаемое в электрическом и динамическом полях, дает основание полагать, что механизмы движения цепей во внешних полях различны и определяются природой вынуждающей силы.

Как вязкая, так и электрическая внешние силы, прикладываемые к цепной макромолекуле в растворе, создают вращающий момент $L = W\omega$ (W — коэффициент вращательного трения молекулы, ω — ее угловая скорость), под действием которого цепь может испытывать вращательное и деформационное движение (растяжение). Эти крупномасштабные движения обусловлены тем, что отдельные элементы, составляющие полимерную

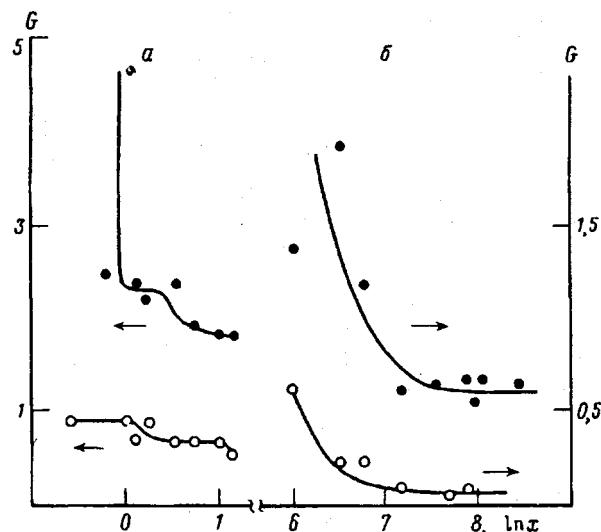


Рис. 2. Зависимость коэффициента G от степени свернутости цепи для молекул П- γ -БГ в ДХ (а) [13] и сополимера метакрилфенилового эфира цетилокси-бензойной кислоты с цетилметакрилатом (б) [14]. Тёмные точки — по данным ДЛП; светлые — по данным ДЛЕ

цепь, ориентируются в направлении действия внешней силы. При этом ориентация элементов цепи сводится не только к их повороту, но и к поступательному перемещению, поскольку движение элемента возможно лишь при коррелированном перемещении связанных с ним в цепь соседей. Поэтому на фоне процесса ориентации отдельных элементов осуществляется кооперативная, крупномасштабная ориентация цепи как целого.

Термоактивационная природа локальных перегруппировок предполагает, что в отсутствие внешнего поля перескоки элементов равновероятны [35, 36]. Приложение к раствору внешних вынуждающих сил приводит к деформации (асимметрии) потенциального барьера и, следовательно, к возникновению преимущественности перескоков в направлении действия силы. Поэтому в выражение для $f_{\text{лок}}$ должна входить в качестве независимого параметра и действующая сила F [35, 36]

$$f_{\text{лок}} \sim e^{\Delta U/kT + \text{const} V/V_f + \text{const} F/kT}, \quad (12)$$

влияние которой определяется ее природой.

Действительно, преимущественность элементарных перегруппировок вдоль действия силы вязкого потока совпадает с коррелированным, соосным расположением отдельных элементов по контуру цепи (т. е. вдоль h). В связи с этим ориентирующее действие потока сводится к усилению уже существующего осевого порядка в системе. В электрическом поле основной причиной ориентации молекул является наличие в них дипольных моментов. При этом принципиальной является геометрия активных диполей отдельных элементов молекулярной структуры, которые в общем случае не скоррелированы вдоль контура цепи (вдоль h). Действие электрических сил сводится к независимому вращению диполей каждой полярной группы, что снижает кооперативность (коррелированность) движения всей цепи. Это отнюдь не исключает возможность крупномасштабного движения цепи как целого в электрическом поле, если существует продольная составляющая дипольного момента, скоррелированная вдоль по цепи. Однако полярный порядок в растворах жесткоцепных полимеров, определяющий направление ориентационного упорядочения в электрическом поле, может и не совпадать с направлением молекулярных цепей и потому менее совершенен, чем

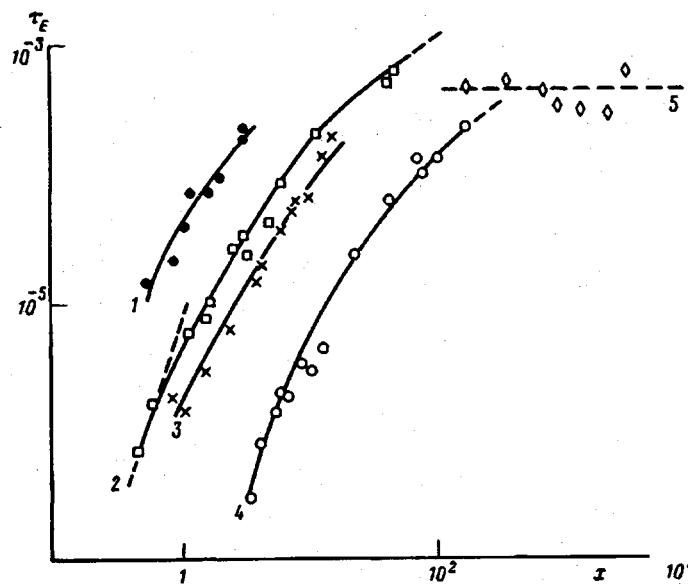


Рис. 3. Зависимость времени релаксации τ_E электрического двойного лучепреломления от степени свернутости цепи x : 1 — П- γ -БГ в ДХ + 1% ДМФА; 2 — полибутилизоцианат в тетрахлорметане [20]; 3 — полихлоргексилизоцианат в тетрахлорметане [21]; 4 — карбанилат целлюлозы в диоксане [15, 16]; 5 — сополимер метакрилилфенилового эфира цетилоксибензойной кислоты с цетилметакрилатом в тетрахлорметане [14]

осевой, определяющий упорядоченность в динамическом поле. (В частности, именно этим объясняется инверсия знака зависимости постоянной Керра от ММ для жесткоцепных полимеров, наблюдаемая в области малых ММ [37, 38].) Поэтому ориентационные эффекты упорядочения под действием внешних полей в разбавленных растворах жесткоцепных полимеров в электрическом поле характеризуются существенно меньшими значениями степени порядка, чем в динамическом. Иными словами, эксперимент показывает, что кинетическое стимулирование ориентационного упорядочения системы вязкой силой оказывается гораздо эффективнее, чем электрической, в одном и том же разбавленном растворе молекул.

В подтверждение сказанному на рис. 3 и 4 представлены зависимости характерных времен релаксации τ_E и τ_φ от ММ для гомологических рядов жесткоцепных полимеров. В каждом полимергомологическом ряду проявляется сильная зависимость характерного времени τ_E и τ_φ от ММ, отражающая крупномасштабный механизм движения цепей в электрическом и динамическом полях. Однако характер этого крупномасштабного движения в электрическом и динамическом полях различен. Как отмечалось выше, механизм движения цепи в электрическом поле определяется геометрией диполей структурных единиц [39]. На рис. 3 к классу «A» принадлежат полипептидные и полиамидные цепи (рис. 3, кривые 1—3), обладающие значительным, аккумулированным вдоль вектора \mathbf{h} дипольным моментом. Поэтому для них обнаруживается резкая зависимость $\tau(x^\alpha)$ от ММ.

К классу «B» + «C» на рис. 3 принадлежат эфир целлюлозы и гребнеобразный полимер с сильно полярными боковыми группами, расположенными нормально к контуру цепи (рис. 3, кривые 4 и 5). Поэтому на рис. 3 четко проявляется тенденция ослабления зависимости $\tau_E(x^\alpha)$ от ММ (кривая 4) с переходом к полному ее насыщению (рис. 3, кривая 5). Таким образом, для структур типа «B» + «C» зависимость $\tau_E(x^\alpha)$ от ММ гораздо слабее, чем это предсказывают классическими теориями Рауза $\tau \sim x^2$ [5].

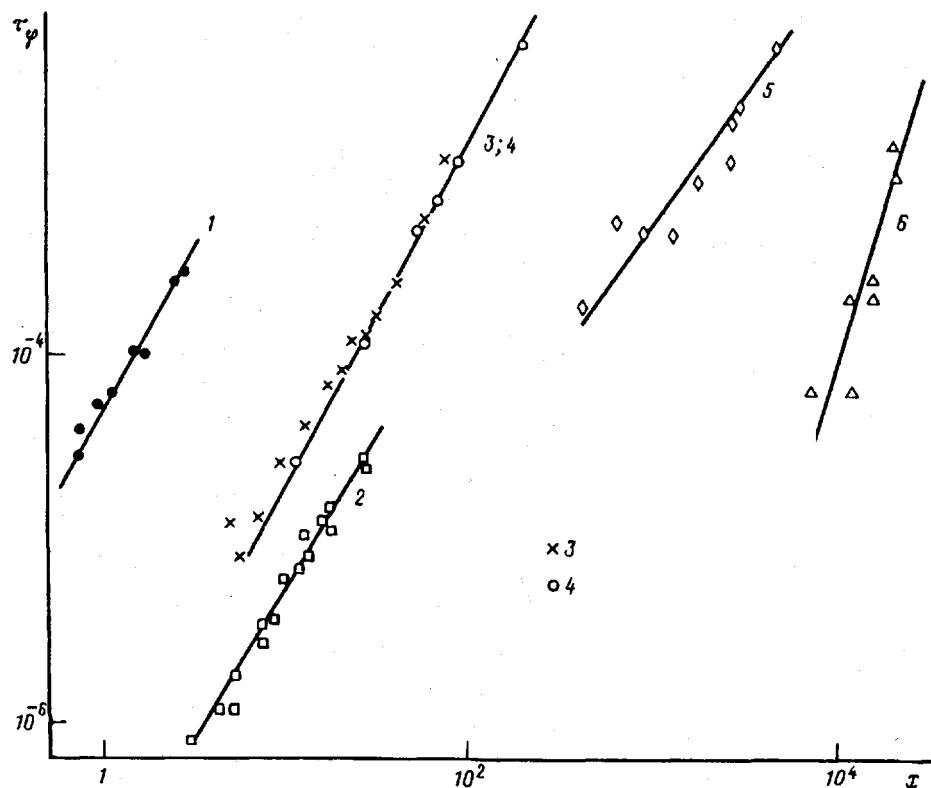


Рис. 4. Зависимость времени релаксации τ_ϕ динамического двойного лучепреломления от степени свернутости цепи x : 1 — П- γ -БГ в ДХ + 1% ДМФА [13]; 2 — полиамидгидразид в ДМСО [23]; 3 — нитрат целлюлозы в циклогексаноне [22]; 4 — карбанилат целлюлозы в диоксане [17]; 5 — сополимер метакрилифенилового эфира цетилоксибензойной кислоты с цетилметакрилатом в тетрахлорметане [14], ПС в бромоформе и тетрабромэтане [26]

и Зимма $\tau \sim x^{1.5}$ [6], что свидетельствует о низком уровне кооперативности движения элементов этих цепей в электрическом поле (слабое упорядочение).

Напротив, обращаясь к рис. 4, можно видеть, что на зависимости $\tau_\phi(x^\alpha)$ отсутствует тенденция к насыщению даже в области больших ММ. Последнее свидетельствует о высокой степени ориентационной упорядоченности элементов цепи в динамическом потоке. Эта упорядоченность сохраняется и для гибких цепей в потоке (рис. 4, структура 6), поскольку показатель степени α остается по-прежнему высоким: $1.5 < \alpha < 2.5$.

Очевидно, что сильная преимущественность элементарных перегруппировок в направлении контура цепи в потоке резко ограничивает подвижность элементов цепи в поперечном направлении. Это создает высокую кооперативность крупномасштабного движения цепи с ограничением поперечного движения, что при высоких ММ сходно с рептацией [40, 41]. Последним и объясняется отсутствие тенденции ослабления зависимости $\tau_\phi(x^\alpha)$ при высоких ММ в динамическом сдвиговом потоке (эффект топологического замедления движения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhn W., Kuhn H., Büchner P.//Ergebn. Exact. Naturwiss. 1951. В. 25. С. 1.
2. Cerf R.//J. Phys. Rad. 1958. V. 19. P. 122.
3. Cerf R.//Advances Chem. Phys. 1975. V. 33. P. 73.

4. Cerf R.//J phys. 1977. V. 38. № 4. P. 357.
5. Rouse P. E.//J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1272.
6. Zimm B. H.//J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 269.
7. Stockmayer W. H., Bauer M.//Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3485.
8. Stockmayer W. H.//Makromolek. Chem. 1973. V. 8. S. 379.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.//Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
10. Цветков В. Н.//Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
11. Gans R.//Ann. Phys. 1928. V. 86. № 3. S. 628.
12. Peterlin A., Stuart H.//Hand und Jahrbuch d. Chem. Physik. 1943. V. 8. S. 26.
13. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Охрименко Г. И.//Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1466.
14. Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н., Михайлова Н. А., Охрименко Г. И., Погодина Н. В., Америк Ю. Б., Батурина А. А.//Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 500.
15. Рюмцев Е. И., Андреева Л. Н., Погодина Н. В., Уринов Э. У., Куценко Л. И., Лавренко П. Н.//Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 61.
16. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Даутценберг Х., Линов К. И., Филипп Б., Рюмцев Е. И., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 9. № 11. С. 851.
17. Andreeva L. N., Urinov E. U., Lavrenko P. N., Linow K. J., Dautzenberg H., Philipp B.//Faserforsch. und Textiltechnik. 1977. V. 28. № 3. S. 117.
18. Shtennikova I. N., Peker T. V., Garmonova T. I., Mikhailova N. A.//Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 10. P. 1003.
19. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А., Цветков В. Н.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 3087 № 1. С. 113.
20. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А., Цветков В. Н.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 659.
21. Рюмцев Е. И., Погодина Н. В., Гетманчук Ю. П.//Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1719.
22. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2154.
23. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Хрусталев А. З., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2057.
24. Погодина Н. В.//Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975. 177 с.
25. Погодина Н. В.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1962.
26. Будто В. П.//Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975. 500 с.
27. Фрисман Э. В., Цветков В. Н.//Журн. техн. физики. 1955. Т. 25. № 2. С. 447.
28. Цветков В. Н., Саввон С. М.//Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 2. С. 349.
29. Баранов В. Г., Магарик С. Я.//Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 7. С. 1072.
30. Цветков В. Н., Штенникова И. Н.//Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 2. С. 304.
31. Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Бойков А. А., Лавренко П. Н., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1631.
32. Noda I., Hearst J. E.//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2342.
33. Светлов Ю. Е.//Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983. 500 с.
34. Погодина Н. В., Богатова И. Н.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 113.
35. Виноградов Г. В., Малкин А. Я.//Реология полимеров. М., 1977. 437 с.
36. Френкель Я. И.//Кинетическая теория жидкостей. М., 1945. 424 с.
37. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Андреева Л. Н., Бильтин А. Ю., Скороднов С. С.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 147.
38. Коломиец И. П., Погодина Н. В., Лезов А. В., Евлампиева Н. П., Степченкова Т. А., Шипина О. Т., Марченко Г. Н., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2494.
39. Stockmayer H.//Pure Appl.//Chem. 1967. V. 15. P. 539.
40. Де Женн П.//Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
41. Doi M., Edwards S. F.//The Theory of Polymer Dynamics. Oxford, 1986. 300 p.

Научно-исследовательский институт физики
при Санкт-Петербургском университете

Поступила в редакцию
08.10.91

N. V. Pogodina

**ORIENTATIONAL ORDERING OF RIGID-CHAIN POLYMER
MOLECULES IN DILUTE SOLUTIONS UNDER THE ACTION
OF SHEAR AND ELECTRICAL FIELDS**

S u m m a r y

Dependences of characteristic relaxation times of rigid-chain polymer molecules in dilute solutions under the action of shear and electrical fields on MM have been analysed. The mechanism of the large-scale motion of rigid-chain macromolecules in solution subjected to the action of external mechanical or potential field depends presumably of rearrangements of molecular-kinetic chain unities in the direction of the action of the external force. Such directed character of rearrangements limits the motion of chain elements in the lateral direction and results in the orientational ordering of the system as a whole. The viscous force stimulates the ordering in the system more effective, than the electrical one, resulting in the topological retardation of the chain motion in the flow.