

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ
И СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ**

B. N. Цветков

СОДЕРЖАНИЕ

I. Аппаратура	52
II. Теоретические основы эффекта Максвелла	56
А. Суспензии и растворы жестких частиц и макромолекул	56
Б. Растворы цепных макромолекул	60
III. Экспериментальные данные	69
А. Биологические полимеры	70
Б. Полимеры с гибкими цепными молекулами	83
Список обозначений	112
Цитированная литература	114

Исследование двойного лучепреломления, возникающего в газообразной или жидкой среде под действием внешнего потенциального поля (электрического или магнитного), является одним из хорошо известных методов изучения строения молекул исследуемого вещества^{2, 5, 74}.

Однако в применении к растворам гибких, цепных макромолекул этот метод оказывается мало продуктивным. Действительно, каждую цепную молекулу можно разбить на статистические сегменты, ориентации которых в пространстве взаимно независимы. Если сегмент анизотропен относительно своей оптической (электрической) или магнитной поляризуемости, то во внешнем поле (электрическом или магнитном) он будет вращаться, ориентируясь осью наибольшей поляризуемости в направлении поля. Однако вследствие отсутствия корреляции в ориентациях различных сегментов, возникающая при этом макроскопическая анизотропия раствора оказывается просто пропорциональной общему числу сегментов, независимо от того, входят ли они в состав более длинных или более коротких цепей. Поэтому электрическое (электрооптический эффект Керра) и магнитное (магнитооптический эффект Коттон-Мутона) двойное лучепреломление раствора полимера пропорционально весовой концентрации растворенного вещества, практически не зависит от его молекулярного веса и обычно мало отличается от эффекта, наблюдаемого в растворе мономера равной концентрации*).

Ситуация коренным образом меняется, когда оптическая анизотропия раствора вызывается действием механических сил, например сдвиговыми напряжениями в ламинарном потоке (динамооптический эффект Максвелла). Возникающее при этом двойное лучепреломление раствора, так же как и в случае потенциальных полей, в конечном итоге является результатом ориентации сегментов, однако эти ориентации взаимно коррелированы

*) Сказанное не относится к цепным молекулам с резко выраженной вторичной структурой, обеспечивающей жесткость цепи и высокую степень взаимной ориентации ее элементов (например, жесткие спиральные структуры полипептидных цепей).

по объему макромолекулы, поскольку механические силы потока вызывают поступательное и вращательное движение, а также деформацию макромолекулы как целого.

Поэтому эффект Максвелла в растворе полимера определяется геометрическими, механическими и оптическими свойствами растворенных макромолекул и его изучение может дать наиболее непосредственные сведения об их размерах и конфигурации.

В настоящем обзоре мы не ставим своей задачей сколько-нибудь полное изложение теории и экспериментальных работ по явлению Максвелла. Соответствующий материал может быть найден в других обзорах¹⁻¹⁰. Здесь будут весьма кратко освещены лишь некоторые современные экспериментальные и теоретические результаты, которые могут быть использованы для характеристики размеров, формы и строения макромолекул в растворе.

I. АППАРАТУРА

1. Механическая часть

Для наблюдения двойного лучепреломления в потоке наилучшей формой прибора является цилиндрический аппарат. В этом приборе исследуемая жидкость помещается в зазор между двумя коаксиальными

цилиндрами, один из которых неподвижен, а другой равномерно вращается. Жидкий слой просматривается в направлении образующей цилиндра (ось z на рис. 1). При этом ламинарный поток, возникающий в зазоре, в небольшой области, охватываемой полем зрения наблюдателя (рис. 1), можно считать практически однородным, с постоянным градиентом скорости $g = \frac{du}{dx} = \frac{du}{dR}$ в направлении радиуса R , равным

$$g = \frac{2\pi R\nu}{\Delta R}, \quad (1)$$

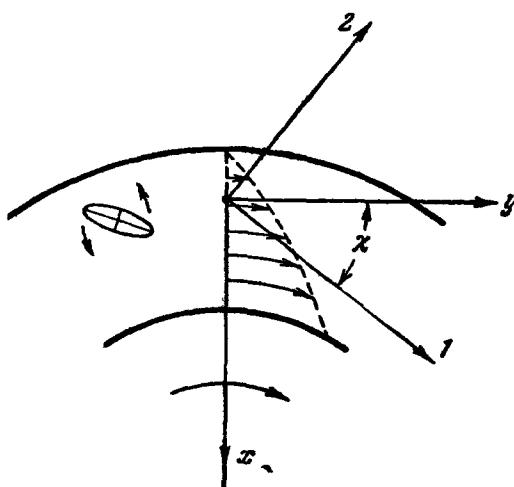
Рис. 1. Распределение градиента скорости в цилиндрическом аппарате с внутренним ротором⁷.

y — направление потока; 1 и 2 — главные оптические направления, соответствующие показателям преломления n_1 и n_2 .

где ν — число оборотов цилиндра в секунду, а $R = \frac{1}{2}(R_a + R_i)$ — среднее значение радиуса, $\Delta R = R_a - R_i$ — ширина зазора.

Под действием сдвигающих напряжений в потоке жидкость становится оптически анизотропной. При этом для светового пучка, нормального направлениям градиента g и скорости потока u (т. е. параллельного оси цилиндра), свойства анизотропного слоя оказываются подобны оптическим свойствам пластинки кристалла, главное сечение которого образует угол χ с направлением потока y . Этот угол называют углом ориентации или углом «гашения».

Угол ориентации является первой из двух основных величин, определяемых экспериментально при изучении эффекта Максвелла.



Второй основной величиной, подлежащей определению, является разность двух главных показателей преломления $\Delta n = n_1 - n_2$ жидкости, из которых первый (n_1) соответствует лучу, электрический вектор которого параллелен главному сечению (в плоскости чертежа — оси I) анизотропного слоя, второй (n_2) перпендикулярен главному сечению (оси I) слоя. Δn характеризует величину двойного лучепреломления и может быть как положительным, так и отрицательным.

В литературе описано большое количество возможных конструкций цилиндрических аппаратов и оптических схем, применявшимися различными исследователями¹⁻³⁹.

При количественном исследовании эффекта Максвелла основным условием опыта является соблюдение ламинарности потока.

Изучение условий ламинарности при использовании цилиндрических аппаратов^{11, 12} показало, что эти условия существенно различны в зависимости от того, служит ли ротором прибора внешний или внутренний цилиндр.

Для прибора с внутренним ротором величина критического (максимального, при котором поток еще остается ламинарным) градиента скорости g_k равна

$$g_k = \frac{\pi^2}{V A} \frac{\eta}{\varrho} \frac{V R}{(\Delta R)^{5/2}}, \quad (2)$$

где η — вязкость, ϱ — плотность жидкости. Постоянная A зависит от $\Delta R/R$ и для всех практически применяемых аппаратов может быть принята равной 0,0571.

В приборе с внешним ротором турбулентность потока наступает при значительно большем числе оборотов в секунду, нежели в приборе с внутренним ротором. Так, например, при $R/\Delta R = 60$ в случае внешнего ротора критический градиент оказывается в шесть раз, а при $R/\Delta R = 10$ в пятьдесят раз больше, нежели с внутренним ротором того же размера.

Поэтому применение аппаратов с внешним ротором, в принципе, гораздо предпочтительнее, в особенности при изучении разбавленных растворов в мало вязких растворителях с использованием не слишком узких зазоров (что необходимо, например, при измерении углов ориентации).

Однако многие из применяемых приборов с внешним ротором имеют весьма существенный недостаток — вращающиеся стеклянные окна. При большом числе оборотов в стекле возникают центробежные напряжения, вызывающие значительное двойное лучепреломление. Кроме того, вращающееся стекло практически всегда вносит переменное во времени двойное лучепреломление, снижающее точность измерений основного эффекта.

Эти явления служили источником ошибочных выводов в некоторых исследованиях^{22, 40}.

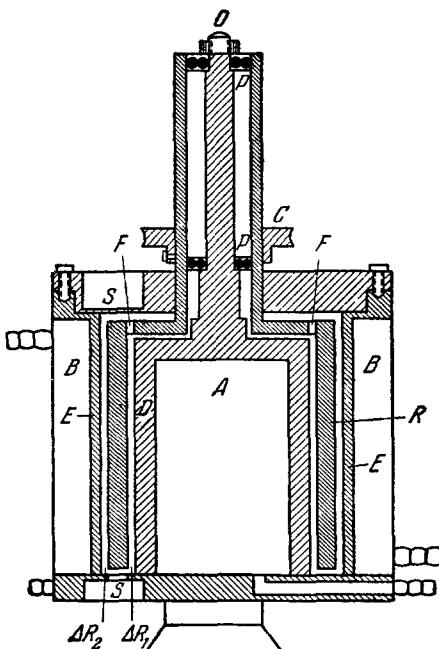


Рис. 2. Схема цилиндрического аппарата⁴²⁻⁴⁴.
 R — ротор; P — подшипник; O — ось; D и E — статор; ΔR₁ и ΔR₂ — смотровые заслонки; S — смотровые окна; F — перфорация в роторе для наблюдения; C — шкив; A и B — терmostатирующая рубашка.

Указанный недостаток устранен в аппарате с перфорированным внешним ротором⁴²⁻⁴⁴ (динамооптиметр), в котором стекла оконечек неподвижно укреплены на статоре.

Схема этого прибора изображена на рис. 2. Наблюдения могут вестись в условиях как внешнего (зазор ΔR_1), так и внутреннего (зазор ΔR_2) ротора. Внутренняя A и внешняя B системы термостатирования

сводят до минимума температурные градиенты и связанные с этим оптические искажения⁴⁵.

Сходные варианты аналогичных приборов описаны также в других работах^{5, 46, 47}.

Опыт показал, что приборы этого типа являются наиболее подходящими для исследования слабого двойного лучепреломления разбавленных растворов.

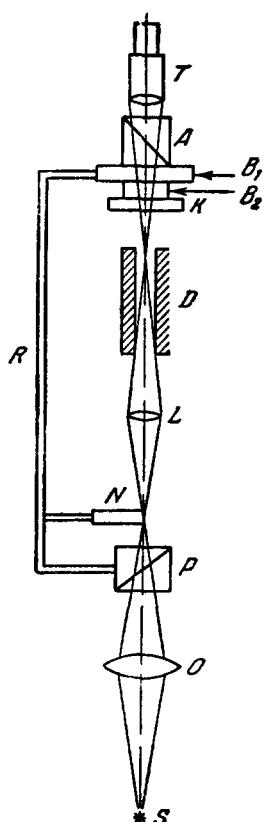


Рис. 3. Схема оптической части визуальной установки.

P и A — поляризатор и анализатор, связанные рычагом R ; S — щель монохроматора, проектируемая линзой O на полутеневую пластинку.

ошибок, вызванных паразитным светом, отраженным стеклами зазора⁵⁰, температурными градиентами в растворе⁴⁵ и наличием пыли.

Определение разности фаз δ , создаваемой раствором, производится установкой компенсатора K (вращением лимба B_2) в положение равной освещенности двух половин поля зрения (полутеневой азимут). При этом

$$\delta = (\sin 2\alpha - \sin 2\alpha_0) \sin \delta_0, \quad (3)$$

где α и α_0 — полутеневые азимуты компенсатора, отсчитанные от главного сечения поляризатора, соответственно при наличии и в отсутствие градиента скорости в жидкости; δ_0 — разность фаз, создаваемая компенсатором.

2. Оптическая часть

В подавляющем большинстве существующих работ в оптической части установки применяются схемы визуального наблюдения.

При этом может быть использована одна из известных стандартных схем^{48, 69} измерения оптической разности фаз и направления главного сечения (угла ориентации). Компенсатор выбирается в зависимости от величины измеряемого двойного лучепреломления.

Для исследования слабых эффектов, наблюдаемых в разбавленных растворах полимеров, может быть рекомендована схема, изображенная на рис. 3^{42, 44}.

Здесь в качестве компенсатора используется весьма чувствительная система Брейса^{49, 48}, состоящая из компенсирующей тонкой слюдяной пластиинки K (несколько сотых длины волны λ), укрепленной на лимбе B_2 , и весьма тонкой полутеневой пластиинки N (несколько тысячных долей λ), покрывающей половину поля зрения.

Существенной частью аппаратуры является тонкая линза L (стекло без натяжений с малой апертурой), проектирующая изображение полутеневой пластиинки внутрь зазора цилиндрического аппарата D , куда фокусируется и телескоп T .

Такое устройство⁴² способствует уменьшению

ошибок, вызванных паразитным светом, отраженным стеклами зазора⁵⁰, температурными градиентами в растворе⁴⁵ и наличием пыли.

Определение разности фаз δ , создаваемой раствором, производится установкой компенсатора K (вращением лимба B_2) в положение равной освещенности двух половин поля зрения (полутеневой азимут). При этом

Главные оптические направления анизотропного слоя (1 или 2 на рис. 1) находятся установкой на полутеневое положение путем вращения всей оптической системы (лимб B_1). Угол ориентации χ определяется как половина угла между двумя полутеневыми положениями, из которых одно соответствует вращению ротора по часовой стрелке, другое — в противоположном направлении.

При длине ротора $\approx 10 \text{ см}$ такая система обеспечивает надежное измерение $\Delta n \approx 10^{-9}$ и углов ориентации с точностью до $0,5^\circ$ при $\Delta n \approx 10^{-8}$.

Для измерения малых Δn может быть использован также компенсатор Сцивесси^{51, 57}, а для определения χ — пластинка Бравэ⁵².

В последнее время была предложена высокочувствительная аппаратура для измерений двойного лучепреломления⁵³⁻⁵⁵ фотоэлектрическим методом. Схема одного из таких приборов⁵⁵ изображена на рис. 4. В оптическую установку (рис. 3) вместо полутеневой пластины N вводится эллиптический модулятор света 7 (рис. 4) и система фотоэлектрической регистрации светового сигнала 12—16.

Основой модулятора, жестко скрепленного с поворотным рычагом 17, служит малый электродинамический сейсмоприемник, обмотка которого питается током звукового генератора 16. Механическая часть сейсмоприемника создает в стеклянной пластинке (фотоэластический эффект) гармоническую оптическую анизотропию $\delta_1 = \delta_{10} \sin \omega t$, ось которой составляет азимут 45° с главными сечениями поляризатора 5 и анализатора 9.

Если световой луч, попадающий в фотоумножитель 12, кроме модулятора 7, проходит анизотропный слой изучаемой жидкости 6 (азимут α , анизотропия δ) и слюдянной компенсатор 8 (азимут α_0 , анизотропия δ_0), то на выходе усилителя 13 (при условии, что δ_0 (и δ) $\ll 1$) регистрируется напряжение

$$V = A (\sin 2\alpha \cdot \sin \delta - \sin 2\alpha_0 \cdot \sin \delta_0) \delta_{10} \sin \omega t, \quad (4)$$

где A — постоянная, пропорциональная световому потоку, падающему на поляризатор 5, коэффициенту усиления усилителя 13 и токовой чувствительности фотоумножителя 12.

Таким образом, амплитуда гармонического сигнала, принимаемого одной парой пластин осциллографа 14 (от усилителя 13), линейно зависит от δ . Это обстоятельство обеспечивает большую чувствительность фотоэлектрического метода по сравнению с визуальным (где световой поток, действующий на глаз, пропорционален δ^2).

Амплитуда сигнала становится равной нулю (что фиксируется картины на экране осциллографа) либо при компенсации двойного лучепреломления жидкости компенсатором ($\sin 2\alpha \cdot \sin \delta = \sin 2\alpha_0 \cdot \sin \delta_0$), либо при

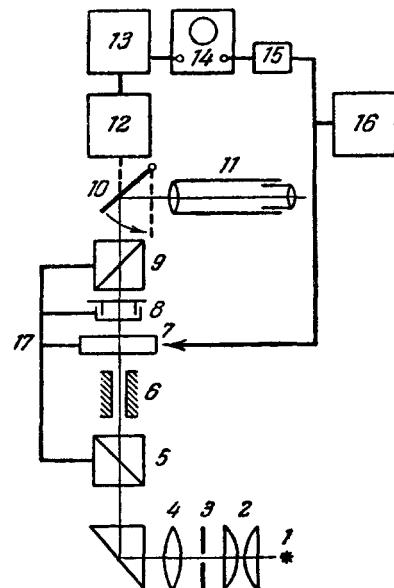


Рис. 4. Схема установки для фотоэлектрической регистрации⁵⁵ Δn и χ .

1 — Лампа СВДШ-250; 2 — конденсатор; 3 — экран с отверстием; 5 и 9 — скрещенные поляризатор и анализатор; 6 — затвор динамооптиметра; 7 — эллиптический модулятор; 8 — слюдянной компенсатор; 10 — подвижное зеркало; 11 — зрительная трубка; 12 — фотоумножитель; 13 — резонансный усилитель; 14 — осциллограф; 15 — фазовращатель; 16 — звуковой генератор; 17 — поворотный рычаг.

повороте всей системы (рычага 17) до положения угасания ($\alpha = 0$) при выключенном компенсаторе ($\alpha_0 = 0$). Таким образом, угол ориентации χ и анизотропия δ определяются теми же приемами, что и в визуальной оптике.

Зрительная труба 11 и подвижное зеркало 10 служат для визуальных измерений и контроля.

Аналогичный принцип использован в работе ⁵⁴, где в качестве эллиптического модулятора применяется вращающаяся кристаллическая пластина.

Чувствительность фотоэлектрического метода отсчета по крайней мере на порядок выше чувствительности визуальной методики, использующей аналогичную оптическую схему.

При исследовании разбавленных растворов, для нахождения величины Δn и ориентации χ двойного лучепреломления растворенного полимера, в суммарном двойном лучепреломлении раствора необходимо учесть эффект растворителя. Этот учет делается с использованием формул (18) и (19) Садрона для полидисперсной системы ⁵⁶⁻⁵⁹.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭФФЕКТА МАКСВЕЛЛА

А. СУСПЕНЗИИ И РАСТВОРЫ ЖЕСТКИХ ЧАСТИЦ И МАКРОМОЛЕКУЛ

Теория двойного лучепреломления в потоке растворов абсолютно жестких невзаимодействующих частиц развивалась рядом исследователей, использовавших различные молекулярные модели (жесткая палочка, гантель, жесткое ожерелье, эллипсоид) ⁶⁰⁻⁶⁵. Эти работы изложены в одном из цитированных обзоров ⁹. В наиболее полном и законченном виде теория разработана Петерлином и Штуартом ⁶⁶.

Основным условием наличия эффекта Максвелла в таких системах является асимметрия формы частиц. В растворах жестких сферических частиц двойное лучепреломление в потоке не наблюдается.

1. Гидродинамические свойства. Жесткие частицы в ламинарном потоке испытывают вязкие силы, приводящие их во вращательное движение (см. рис. 1). Для асимметричных по форме частиц это вращение неравномерно и имеет минимальную скорость в угловом положении частицы, когда ее длинная ось параллельна потоку (направлена по y на рис. 1). Это создает преимущественную кинематическую ориентацию длинных осей частиц в направлении потока.

Однако ротационное броуновское движение, препятствуя этой ориентации, уменьшает асимметрию функции углового распределения осей частицы. Кроме того, ротационное броуновское движение изменяет направление максимума функции распределения, удаляя его от направления потока y и приближая к направлению, повернутому на 45° от потока.

Если частицы супензии optически анизотропны, то их преимущественная ориентация вызывает макроскопическую анизотропию раствора. При этом для монодисперсной системы одно из двух главных оптических направлений (1 на рис. 1) совпадает с направлением преимущественной ориентации частиц, образуя с направлением потока угол χ (угол ориентации).

Для супензии частиц, имеющих геометрические и оптические свойства эллипсоидов вращения, теория дает ⁶⁶

$$\Delta n = \frac{2\pi N}{n} (\gamma_1 - \gamma_2) f(\sigma, p) = \frac{2\pi N}{n} v (g_1 - g_2) f(\sigma, p) = \frac{2\pi C v}{n} (g_1 - g_2) f(\sigma, p), \quad (5)$$

$$\chi = \chi(\sigma, p). \quad (6)$$

Здесь n — показатель преломления раствора, N — число частиц в 1 см³, $\gamma_1 - \gamma_2$ — разность двух главных поляризумостей частицы, v — объем частицы, $C_v = Nv$ — объемная концентрация раствора,

$$g_1 - g_2 = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{v}$$

— удельная анизотропия вещества частицы; $f(\sigma, p)$ — механический фактор (функция ориентации); $L/d = p$ — отношение продольной (L) и поперечной (d) осей эллипсоида. Параметр ориентации σ равен

$$\sigma = \frac{g}{D_r}, \quad (7)$$

где D_r — коэффициент вращательной диффузии частиц. D_r зависит от вязкости растворителя η_0 , размеров и формы частиц. Для эллипсоидов вращения⁶⁶

$$D_r = \frac{kT}{v_0 \eta_0 f_0(p)}, \quad (8)$$

где

$$f_0(p) = 4 \left(p^2 - \frac{1}{p^2} \right) \left/ \left(\frac{2p^2 - 1}{2p \sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} - 1 \right) \right. . \quad (9)$$

v_0 — «гидродинамический» объем частицы.

Для весьма вытянутых эллипсоидов ($p \gg 1$)

$$D_r = \left(\frac{3kT}{\pi \eta_0 L^3} \right) (\ln 2p - 0,5), \quad (10)$$

для весьма вытянутых цилиндров (палочек)⁶⁷

$$D_r = \left(\frac{3kT}{\pi \eta_0 L^3} \right) (\ln 2p - 0,8). \quad (10')$$

Параметр ориентации σ может быть также выражен через молекулярный вес M частиц и характеристическую вязкость раствора $[\eta]$:

$$\sigma = \frac{6\beta}{F(p)}, \quad (11)$$

$$\beta = M [\eta] \eta_0 \frac{g}{RT}, \quad (12)$$

где функция $F(p)$ меняется от 2,5 (при $p = 1$) до 0,8 (при $p = \infty$). $F(p)$ табулирована В. Куном³ и Р. Симха^{72, 61}.

Таким образом, величина двойного лучепреломления Δn определяется произведением двух факторов — механического $f(\sigma, p)$ и оптического N ($\gamma_1 - \gamma_2$). Так как для жестких невзаимодействующих частиц оптический фактор не меняется с изменением g , зависимость Δn от σ определяется только зависимостью $f(\sigma)$.

Угол ориентации χ также определяется только механическим фактором и не зависит от оптических свойств частиц.

Функции $f(\sigma, p)$ и $\chi(\sigma, p)$ получены⁶⁵ в виде рядов по степеням параметров σ и

$$b_0 = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1}.$$

Шерага, Эдсэлл и Гедд⁶⁸ произвели численное суммирование для разных значений p и составили таблицы функций f и χ .

Соответствующие кривые для двух значений p представлены на рис. 5. Начальные наклоны этих кривых дают характеристические значения двойного лучепреломления $[n]$ и угла ориентации $[\phi/g]$:

$$[n] = \lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{g \eta_0 C} \right) = \frac{2\pi N_A b_0}{15\pi M \eta_0 D_r} (\gamma_1 - \gamma_2) = \frac{2\pi b_0 \bar{v}}{15\pi \eta_0 D_r} (g_1 - g_2), \quad (13)$$

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] = \lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\pi/4 - \chi}{g} \right) = - \left(\frac{d\chi}{dg} \right)_{\substack{C \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} = \frac{1}{12D_r}. \quad (14)$$

Здесь $C = NM/N_A$ — концентрация раствора в $\text{г}/\text{см}^3$, N_A — число Авогадро, $\bar{v} = vN_A/M$ — парциальный объем растворенного вещества.

Используя (7), (11) и (12) вместо (14), можно написать

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] = \frac{M [\eta] \eta_0}{2RTF(p)}. \quad (15)$$

Уравнение (14) позволяет по экспериментальным значениям $[\phi/g]$ вычислить D_r и, учитывая (8) или (10), охарактеризовать геометрические свойства частиц.

Сопоставляя экспериментальные значения $[\phi/g]$, $[\eta]$ и \bar{v} , можно найти длину и поперечные размеры эллипсоидов.

Используя D_r и экспериментальную величину $[n]$, по (13) можно определить анизотропию частицы $\gamma_1 - \gamma_2$ (если известен молекулярный вес M) или ее удельную анизотропию $g_1 - g_2$ (если известен парциальный объем \bar{v}). В некоторых случаях для определения $\gamma_1 - \gamma_2$ измерения $[\phi/g]$ могут быть заменены измерением характеристической вязкости раствора $[\eta]$. Так, используя (11), (12) и (13), можно получить

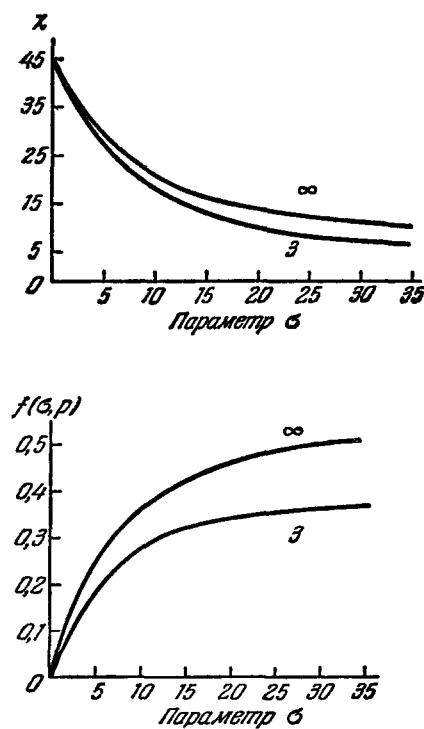
$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{5nkT} (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{b_0!}{F(p)}, \quad (16)$$

Рис. 5. Угол ориентации χ и фактор ориентации $f(\sigma, p)$ при разных значениях отношения осей p , указанных около кривых.

что позволяет определить $\gamma_1 - \gamma_2$ по экспериментальным данным $0[n]$ и $[\eta]$, если известно, хотя бы грубо, оценочное значение p .

Заметим, что величина $g_1 - g_2$, входящая в (5) и (13), означает анизотропию единицы объема вещества частицы и потому не чувствительна к сольватации и набуханию, так же как и v . Напротив гидродинамический объем v_0 включает также и объем (уравнение (8)) растворителя, иммобилизованного частицей, и потому может сильно изменяться при набухании.

2. Оптические свойства. Разность главных поляризуместей $\gamma_1 - \gamma_2$ жесткой частицы в общем случае может слагаться из двух частей: внутренней анизотропии и анизотропии формы частиц. Первая является следствием анизотропии вещества частицы, имеющего различные показатели преломления в различных направлениях (n_1, n_2). Анизотропия формы имеет место у частиц, форма которых не сферическая и средний



показатель преломления которых отличается от показателя преломления окружающей среды n_s .

Для эллипсоидов с осевой симметрией геометрических и оптических свойств

$$\gamma_1 - \gamma_2 = v (g_1 - g_2) = \frac{4\pi (n_1^2 - n_2^2) + \frac{(n_1^2 - n_s^2) (n_2^2 - n_s^2)}{n_s^2} (L_2 - L_1)}{\left(4\pi + \frac{n_1^2 - n_s^2}{n_s^2} L_1 \right) \left(4\pi + \frac{n_2^2 - n_s^2}{n_s^2} L_2 \right)} v, \quad (17)$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления вещества частицы для лучей, поляризованных соответственно в направлениях ее продольной и поперечной осей; L_2 и L_1 — функции, зависящие только от p .

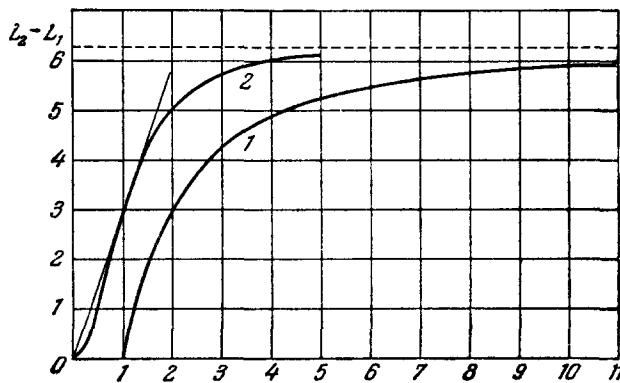


Рис. 6. Оптический фактор формы $L_2 - L_1$ как функция асимметрии частицы.
1 — $L_2 - L_1 = f(p)$; 2 — $L_2 - L_1 = f(x)$.

Здесь первое слагаемое дает внутреннюю анизотропию частицы, второе — анизотропию формы.

Внутренняя анизотропия может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от знака $n_1^2 - n_2^2$, тогда как анизотропия формы всегда положительна ($L_2 > L_1$).

Зависимость величины $L_2 - L_1$ от p представлена на рис. 6 (кривая 1). Анизотропия формы возрастает с увеличением асимметрии частиц и для $p \geq 10$ практически достигает предельного значения, при котором $L_2 - L_1 = 2\pi$. При $p (\approx n_1 \approx n_2) = n_s$ анизотропия формы равна нулю.

Заключительные замечания. Приведенное краткое рассмотрение основных выводов ориентационной теории показывает, что экспериментально найденные значения $[n]$, $[\varphi/g]$, а также зависимости $\Delta n = f(g)$ и $\chi = \chi(g)$ позволяют вычислить основные геометрические параметры (размеры, асимметрию формы) и оптическую анизотропию жестких частиц, если они могут быть моделированы эллипсоидами вращения.

Геометрические характеристики частицы нередко отражают ее внутреннюю структуру и потому могут играть существенную (а иногда и решающую) роль в установлении этой структуры.

Не менее важное значение может иметь и оптическая анизотропия. Прежде всего следует попытаться экспериментально отделить эффект внутренней анизотропии от анизотропии формы. Для этой цели лучшим способом является изучение двойного лучепреломления Δn исследуемого

вещества в нескольких растворителях, различающихся показателем преломления n_s , и экстраполяция данных Δn на $n_s = n_k$ (показатель преломления растворенного вещества).

Величина и знак внутренней анизотропии частицы отражают степень упорядоченности составляющих его частей (атомных групп, валентных связей) и потому могут служить существенной характеристикой ее внутреннего строения.

Экспериментально найденная величина анизотропии формы для частиц с не слишком большой асимметрией формы ($p < 10$) может быть использована (формула (17) и рис. 6) для определения осевого отношения p .

Измерив инкремент показателя преломления $\frac{dn}{dc}$ и парциальный объем \bar{v} в системе растворимое — растворитель и используя равенство ²

$$\frac{dn}{dC} = \frac{2\pi\bar{v}}{n_s} \frac{g_1 + 2g_2}{3}, \quad (18)$$

можно определить $g_1 + 2g_2$.

Сопоставляя эту величину со значением $g_1 - g_2$, можно вычислить g_1 и g_2 . При использовании приведенных выше формул для Δn и χ необходимо помнить, что все они получены в предположении абсолютной моноодисперсности исследуемой системы частиц.

Как показал Садрон ⁵⁶, наличие полидисперсности может приводить к зависимостям величины Δn и угла ориентации χ двойного лучепреломления от градиента скорости, совершенно не соответствующим кривым рис. 5.

Согласно Садрону ⁵⁶ для полидисперсной системы

$$\Delta n^2 = \left(\sum_i \Delta n_i \sin 2\chi_i \right)^2 + \left(\sum_i \Delta n_i \cos 2\chi_i \right)^2, \quad (19)$$

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\left(\sum_i \Delta n_i \sin 2\chi_i \right)}{\left(\sum_i \Delta n_i \cos 2\chi_i \right)}, \quad (20)$$

где суммирование производится по всем i сортам частиц смеси, каждый из которых в отсутствие других при заданном градиенте скорости дает анизотропию раствора Δn_i , характеризуемую углом ориентации χ_i .

Как было показано ^{70, 71}, данные по двойному лучепреломлению в потоке с использованием формул (19) и (20) могут дать информацию о полидисперсности растворенного образца.

Б. Растворы цепных макромолекул

Цепные макромолекулы, принимающие в растворе форму статистически свернутого клубка, являются примером частиц, которые в ламинарном потоке испытывают не только ориентацию, но и деформацию.

Поэтому динамическое двойное лучепреломление, наблюдаемое в таких растворах, является сложным ориентационно-деформационным эффектом, в котором сравнительная роль ориентации и деформации зависит от геометрических, гидродинамических и механических свойств молекулярных цепей, т. е. в конечном счете от их строения.

При этом следует иметь в виду, что по сравнению с рассмотренным выше случаем идеально жестких частиц растворы гибких цепных молекул как по их гидродинамическим, так и по оптическим свойствам являются весьма сложными системами, для которых далеко не все экспериментально

установленные закономерности и особенности явления Максвелла находят в настоящее время достаточно полное и бесспорное объяснение.

1. Оптические свойства цепных молекул. Конформационные свойства истинных молекулярных цепей в растворе теоретически могут быть хорошо описаны с помощью модели свободно сочлененных прямолинейных сегментов^{3, 75}, пространственные ориентации которых взаимно независимы. Такая свободно сочлененная цепь принимает форму статистически свернутого гауссова клубка, что вполне соответствует форме реальной гибкой цепной молекулы достаточно большого молекулярного веса при отсутствии объемных эффектов (в θ-растворителе).

Теория показывает⁷⁵⁻⁷⁷, что «внешняя» форма статистического клубка в среднем отличается от сферической и может быть описана вытянутым эллипсоидом вращения, средняя длина которого H вдвое больше средних линейных поперечных размеров Q . В направлении вектора h , соединяющего концы цепной молекулы, молекулярный клубок в среднем имеет наибольшую геометрическую протяженность.

Как показали Кун и Грюн⁷⁸, направление h является также направлением преимущественной ориентации статистических сегментов, составляющих молекулярную цепь.

Если оптическая поляризумость сегмента анизотропна, то преимущественная ориентация сегментов внутри молекулярного клубка создает оптическую анизотропию всей цепи (собственная анизотропия).

Для цепной молекулы, находящейся в растворителе с показателем преломления n_s , эта анизотропия равна⁷⁸

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_i = \frac{3}{5} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 (a_1 - a_2) \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}^2} = \theta_i \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}^2}. \quad (21)$$

Здесь γ_1 и γ_2 — главные поляризумости молекулы в направлении h и нормальном к h ; a_1 и a_2 — главные поляризумости сегмента; \bar{h}^2 — средний квадрат величины h для недеформированной молекулы.

Если показатель преломления растворителя n_s отличается от показателя преломления растворенного полимера n_h , то возникает дополнительная анизотропия молекулы, вызванная оптическим взаимодействием отдельных участков цепи между собою.

При этом следует различать взаимодействие достаточно удаленных по цепи элементов (оптическое дальнодействие) и взаимодействие соседних элементов цепи (оптическое близкодействие).

Вследствие несферического распределения массы в свернутой гауссовой цепи оптическое дальнодействие в цепной молекуле приводит к анизотропии поляризующего поля внутри молекулярного клубка. Эта анизотропия положительна по знаку и непосредственно зависит от формы молекулярного клубка (анизотропия макроформы).

Разность главных поляризумостей макромолекулы (в направлениях h и нормальном к нему), соответствующая эффекту макроформы, равна^{79, 80, 43, 81}

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_h^2 - n_s^2}{4\pi n_s Q N_A} \right)^2 \frac{M^2}{v} (L_2 - L_1) = \theta_f (L_2 - L_1), \quad (22)$$

где Q — плотность полимера, $v = 0,36 (\bar{h}^2)^{3/2}$ — объем молекулярного клубка в растворе (включая объем охватываемого им растворителя), $L_2 - L_1$ — оптический фактор формы — функция осевого отношения r клубка, определяемая кривой 1 рис. 6. Он может быть также выражен⁸² как функция параметра $x = h/(\bar{h}^2)^{1/2}$. Зависимость $L_2 - L_1$ от x представлена кривой 2 рис. 6. График показывает, что в области $0,5 \leq x \leq 1,5$

(т. е. при незначительных деформациях молекулы) $L_2 - L_1 \approx 3x$ и, следовательно*),

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f, x < 1,5 \approx 3\theta_f \frac{h}{(h^2)^{1/2}}. \quad (23)$$

Соседние элементы (мономерные звенья) цепи расположены друг относительно друга в определенном линейном порядке. Поэтому их оптическое взаимодействие не может быть сферически симметричным. Такое асимметричное близкодействие в цепи приводит к появлению локальной анизотропии поляризующего поля, подобно тому как асимметрия формы всей цепи приводит к появлению средней анизотропии поля. Локальная анизотропия поля зависит от микростроения молекулярной цепи и увеличивается с ее равновесной жесткостью (размерами сегмента и асимметрией его формы). В результате этого эффекта возникает дополнительная анизотропия поляризуемости макромолекулы (анизотропия микроформы), также положительная по знаку.

Разность главных поляризуемостей макромолекул (в направлениях вектора h и нормальном к нему), соответствующая эффекту микроформы, равна^{85, 86}

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_{fs} = \frac{3}{5} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_h^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_0 s}{\rho N_A} (L_2 - L_1)_s \frac{h^2}{h^2} = \theta_{fs} \frac{h^2}{h^2}. \quad (24)$$

Здесь $(L_2 - L_1)_s$ — функция асимметрии формы сегмента p_s , определяемая кривой 1 рис. 6, M_0 — молекулярный вес мономерного звена цепи, s — число мономерных звеньев в сегменте.

Полная разность главных поляризуемостей цепной молекулы равна сумме трех указанных эффектов:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\theta_i + \theta_{fs}) \frac{h^2}{h^2} + \theta_f (L_2 - L_1), \quad (25)$$

где θ_i , θ_f и θ_{fs} определяются соответственно уравнениями (21), (22) и (24).

Сравнивая (22) и (24), нетрудно видеть, что для заданной макромолекулы (M , M_0 , n_h) в определенном растворителе (n_s) относительная роль анизотропии макроформы θ_f и микроформы θ_{fs} зависит от конформации молекулярной цепи.

С возрастанием h^2 выражение (22) убывает, тогда как (24) растет за счет увеличения эффективной длины сегмента. Это значит, что чем более рыхло построен молекулярный клубок (чем менее свернута молекула), т. е. чем меньше равновесная гибкость цепи, тем большее значение имеет θ_{fs} и меньшее — θ_f в суммарной анизотропии молекулы. Поэтому экспериментально определенная величина θ_{fs}/θ_f может служить мерою равновесной жесткости цепной молекулы.

2. Гидродинамические свойства цепных молекул. Среди различных моделей¹⁻¹⁰, использованных при описании гидродинамических свойств цепных молекул в растворах для явления двойного лучепреломления в потоке, основное значение имеют: модель В. Куна⁸⁶⁻⁸⁸, модель Б. Зимма⁸⁹ и модель Р. Серфа^{8, 90-92}.

Модель Куна наиболее проста. В ней истинная цепь заменяется деформируемой (упругой) гантелью, длина которой равна h и в каждой из двух конечных точек которой приложена гидродинамическая сила, фактически

*) Формула (23) совпадает с выражением для анизотропии формы, полученным Чёпичем^{83, 84}. Формула (22) имеет более общее значение, т. е. она применима также и в случае больших деформаций молекулярного клубка.

действующая на $1/4$ часть молекулярной цепи в растворителе. Гидродинамическое взаимодействие частей цепи теоретически не вычисляется, но оценивается с помощью модельных экспериментов³. Рассматривается движение макромолекул лишь в плоскости потока (двухмерное движение).

Кроме идеально гибких цепей, Кун рассмотрел также влияние кинетической жесткости макромолекул на их гидродинамические свойства, введя для этого понятие внутренней вязкости^{87, 88}. Внутренняя вязкость (кинетическая жесткость) характеризует продолжительность времени, в течение которого молекулярная цепь изменяет свою конформацию, и определяется высотой потенциальных барьеров, препятствующих свободному вращению атомных групп вокруг валентных связей цепи.

Впрочем (из-за математических трудностей), задача о динамооптических свойствах кинетически жестких цепных молекул Куном решена лишь для предельного случая весьма большой внутренней вязкости, что эквивалентно случаю абсолютно жестких частиц, рассмотренному в разделе II, А. Поэтому зависимости $\chi = \chi(g)$ и $\Delta n = f(g)$ для раствора цепей с большой внутренней вязкостью выражаются кривыми рис. 5. Зимм⁸⁹ использует более совершенную гидродинамическую модель цепной молекулы — последовательность свободно сочлененных субцепей^{93, 94}. Рассматривается пространственное (трехмерное) движение такой цепи в сдвиговом поле с учетом гидродинамического взаимодействия ее частей методом Кирквуда и Риземана⁹⁵. При этом, однако, молекулярная цепь принимается идеально кинетически гибкой и внутренняя вязкость в рассмотрение не вводится. Серф⁹⁰⁻⁹² для описания гидродинамических свойств цепной молекулы использует ту же модель (субцепей), что и Зимм, однако дополняет ее, учитывая влияние внутренней вязкости. При этом он модифицирует определение внутренней вязкости, введенное Куном, приближая его к понятию вязкости η_i сплошной жидкой среды. Поэтому динамические свойства молекулярной модели Серфа оказываются сходными с динамикой модели упруго-вязкой сферы, использованной им в более ранних работах⁹⁶⁻⁹⁸. Критерием классификации молекул по их жесткости, по Серфу, может служить отношение коэффициента внутренней вязкости η_i молекулы и вязкости η_0 растворителя. При $\eta_0 \ll \eta_i$ (в условных единицах) молекулы жестки и двойное лучепреломление раствора, наблюдаемое при малых напряжениях сдвига ($\beta \rightarrow 0$), есть результат их ориентации в потоке. При $\eta_0 \gg \eta_i$ (в тех же единицах) молекулы гибки и двойное лучепреломление, даже при предельно малом напряжении сдвига ($\beta \rightarrow 0$), вызвано их деформацией в потоке.

Таким образом, из трех перечисленных выше моделей гидродинамическую модель Серфа можно рассматривать как наиболее полную и, вероятно, более совершенную. Однако она также и наиболее сложная. Поэтому в рамках этой модели задача о динамооптических свойствах растворов цепных молекул в настоящее время решена только для случая $g \rightarrow 0$, т. е. предельно малых напряжений сдвига.

Напротив, используя модель идеально гибких субцепей (без учета внутренней вязкости), Зимм смог решить динамооптическую задачу до конца, получив зависимости $\Delta n = f(g)$ и $\chi = \chi(g)$ для широкой области градиентов скорости g . При этом, однако, в оптической части задачи он не учел эффекта формы, ограничившись в выражении (25) для разности поляризумостей молекулы лишь первым членом правой части $\theta, h^2/\bar{h}^2$.

Наконец, использование упрощенной гидродинамической модели — упругой гантеля без внутренней вязкости — позволило решить задачу о динамооптических свойствах растворов гибких цепных молекул для широкой области градиентов скорости с учетом не только собственной

анизотропии⁸⁶ цепей, но также и анизотропии их формы^{84, 82, 85}, т. е. с использованием всех членов уравнения (25).

3. Величина и ориентации двойного лучепреломления в растворе цепных молекул. Ниже резюмированы теоретические результаты для цепных молекул с различной кинетической жесткостью, полученные с использованием указанных выше гидродинамических и оптических моделей. Все формулы относятся к предельно разбавленным растворам ($C \rightarrow 0$) монодисперсного полимера.

а) Идеальные гибкие цепи (без внутренней связности). 1. Гидродинамическая модель — упругая гантель. Оптические свойства выражены формулой (25). Величина двойного лучепреломления определяется выражением^{82, 84, 85}

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{C} \right) \frac{3n_s M}{4\pi N_A} = (\theta_i + \theta_{fs}) \beta \sqrt{1 + \beta^2} + \left(\frac{3}{2} \right)^2 \theta_f \Phi(\beta), \quad (26)$$

где θ_i , θ_f , θ_{fs} и β определяются соответственно (21), (22), (24) и (12); $\Phi(\beta)$ — функция с предельными значениями

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \Phi(\beta) = \beta \quad \text{и} \quad \lim_{\beta \rightarrow \infty} \Phi(\beta) = \frac{4\pi}{3}.$$

Второй член правой части (26), определяемый θ_f , всегда положителен. Первый (пропорциональный $\theta_i + \theta_{fs}$) может иметь разные знаки (θ_{fs} положительно, θ_i может быть как положительно, так и отрицательно). Поэтому зависимость $\Delta n = f(\beta)$ для суммарного двойного лучепреломления имеет сложный вид и в некоторых случаях (когда $\theta_i < 0$) может сопровождаться переменой знака наблюдаемого эффекта. На рис. 7 представлены графики зависимости $\Delta n = f(\beta)$ для случаев, когда $\theta_i + \theta_{fs}$ и θ_f положительны (кривая 4) или противоположны по знаку (кривая 5).

Вид кривой угла ориентации $\chi = \chi(\beta)$ существенно зависит от относительной роли эффекта макроформы θ_f в наблюдаемом двойном лучепреломлении.

Рис. 7. Зависимость $\frac{\Delta n}{C} \left(\frac{3n_s}{4\pi} \times \frac{M}{N_A} \right) = f(\beta)$ для растворов гибких цепных молекул.

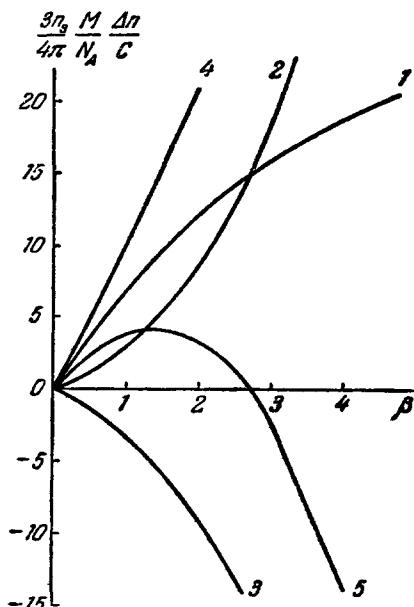
Кривые: 1 — $(3/2)^2 \theta_f \Phi(\beta)$ при $\theta_f = 3$; 2 — $(\theta_i + \theta_{fs}) \beta \sqrt{1 + \beta^2}$ при $\theta_i + \theta_{fs} = +2$; 3 — $(\theta_i + \theta_{fs}) \beta \sqrt{1 + \beta^2}$ при $\theta_i + \theta_{fs} = -2$; 4 — суммарный эффект кривых 1 и 2; 5 — суммарный эффект кривых 1 и 3.

и собственной анизотропии θ_i в наблюдаемом двойном лучепреломлении. Если в (25) и (26) пренебречь вторым членом (эффектом макроформы), то величина угла ориентации не зависит от оптических свойств системы, определяется гидродинамическими свойствами макромолекул и выражается равенством⁸⁶

$$\tan 2\chi = \frac{1}{\beta}. \quad (27)$$

Общий вид зависимости (27) качественно соответствует кривым $\chi(\sigma)$ (рис. 5). С учетом эффекта макроформы (член в (26), содержащий θ_f) изменяемый угол ориентации определяется выражением⁹⁹

$$\tan 2(\chi - \chi_0) = \frac{1-x}{1+x} \tan 2\delta, \quad (28)$$



где

$$x = \frac{(\theta_i + \theta_{fs}) \beta \sqrt{1 + \beta^2}}{\left(\frac{3}{2}\right)^2 \theta_f \Phi(\beta)}.$$

Здесь χ_0 — величина угла ориентации, характеризующая гидродинамические свойства системы и определяемая по уравнению (27). Кроме того,

$$\chi_0 = \frac{1}{2} (\chi_i + \chi_f)$$

и

$$\delta = \frac{1}{2} (\chi_f - \chi_i).$$

Здесь χ_i и χ_f — углы гашения, соответствующие двум частям, на которые условно разделена молекулярная система. Первая часть дает двойное лучепреломление, пропорциональное $(\theta_i + \theta_{fs})\beta\sqrt{1 + \beta^2}$, вторая — пропорциональное $\left(\frac{3}{2}\right)^2 \theta_f \Phi(\beta)$.

Из (28) следует, что в области значений β , где двойное лучепреломление меняет знак ($x = -1$), кривые угла гашения терпят разрыв, обнаруживая «аномальный» ход. Таким образом, для подобных систем величина угла гашения отражает не только гидродинамические, но в значительной мере и оптические свойства системы. При этом ничтожная гидродинамическая полидисперсность (незначительная величина δ) приводит к весьма существенным изменениям в экспериментальной кривой $\chi(\beta)$.

В области малых напряжений сдвига ($\beta \rightarrow 0$) для характеристической величины двойного лучепреломления (26) дает

$$\lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{g \eta_0 C} \right) = [n] = [n]_i + [n]_{fs} + [n]_f, \quad (29)$$

где три составляющие двойного лучепреломления — эффект собственной анизотропии $[n]_i$, микроформы $[n]_{fs}$ и макроформы $[n]_f$, соответственно равны

$$[n]_i = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} [\eta]_0 (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (30)$$

$$[n]_{fs} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{180\pi RT n_s^3 \eta} [\eta]_0 M_0 s (L_2 - L_1)_s, \quad (31)$$

$$[n]_f = \frac{0,058\Phi (n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{\pi Q^2 N_A R T n_s^3} M. \quad (32)$$

Здесь $\Phi \approx 2,1 \cdot 10^{23}$ — коэффициент Флори, $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость раствора при $g \rightarrow 0$.

Для характеристической величины угла ориентации

$$\lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\pi/4 - \chi}{g} = \left[\frac{\Phi}{g} \right]$$

уравнение (27) дает

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] = a \frac{M [\eta]_0 \eta_0}{RT}, \quad (33)$$

где $a = 0,5$.

С учетом эффекта формы (второго члена уравнения (25)) уравнение (33) должно быть дополнено равенством^{84, 100}

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right]_z = \left[\frac{\Phi}{g} \right] \frac{1+C_1 Z}{1+C_2 Z}. \quad (34)$$

Здесь C_1 и C_2 — постоянные и неравные множители;

$$Z = \frac{1}{x_{\beta \rightarrow 0}} = \frac{9\theta_f}{4(\theta_i + \theta_{fs})};$$

$[\Phi/g]$ — характеристический угол гашения при отсутствии эффекта формы, определяемый, например, по (33); $[\Phi/g]_z$ — та же величина в системе с эффектом формы. В области $C_2 Z \approx -1$ величина $[\Phi/g]_z$ существенно зависит от оптических свойств системы.

2. Гидродинамическая модель — свободно сочлененная последовательность субцепей. Оптические свойства молекулы выражены первым членом формулы (25) (Зимм⁸⁹). Соответственно величина двойного лучепреломления равна

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{C} \right) \frac{3n_s}{4\pi} \frac{M}{N_A} = \theta_i \beta \sqrt{1 + (0,5 \operatorname{ctg} 2\chi)^2}. \quad (35)$$

Угол ориентации определяется выражением

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{5}{2} \frac{1}{\beta} \quad (36)$$

в случае слабого гидродинамического взаимодействия (гидродинамически прозрачный молекулярный клубок) или

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{4,88}{\beta} \quad (37)$$

в случае сильного гидродинамического взаимодействия (непрозрачный клубок).

Отсюда для характеристической величины двойного лучепреломления $[n]$ теория приводит к формуле (30), т. е. к результату, полностью совпадающему с результатом для упругой гантели. Характеристический угол ориентации $[\Phi/g]$ тоже может быть выражен формулой (33), где следует положить: $a = 0,2$ для прозрачного клубка и $a = 0,1$ для непрозрачного клубка.

Таким образом, использование более совершенной гидродинамической модели субцепей, приводящее к значительному усложнению математической части задачи, по существу не вносит принципиальных изменений в окончательный результат теории упругой гантели (изменяя лишь величины численных коэффициентов). В то же время математические осложнения затрудняют полное использование оптических свойств макромолекул, весьма ограничивая этим возможности теории. Поэтому, несмотря на кажущуюся примитивность гидродинамической модели Куна, применение ее во многих случаях представляется плодотворным и вполне оправданным.

б) Молекулярные цепи с большой внутренней вязкостью (кинетически жесткие). В предельном случае весьма жестких цепей макромолекулы в потоке не испытывают деформаций. Двойное лучепреломление вызывается их ориентацией и потому, независимо от применяемой модели, зависимости $\Delta n = f(\beta)$ и $\chi = \chi(\beta)$ качественно соответствуют кривым рис. 5.

Характеристическая величина $[n]$ по-прежнему определяется уравнениями (29)–(32) как для жестких гантелеi, так и для жестких субцепей.

Характеристический угол ориентации также определяется равенствами (33) и (34), однако коэффициент пропорциональности для двух моделей различен.

В случае жестких гантелей⁸⁷ $a = 3/2$. Для жестких субцепей: при полной гидродинамической прозрачности $a = 0,9$, при полной непрозрачности $a = 0,7$.

в) Гибкие цепи с малой, но заметной внутренней вязкостью. Предполагается, что $\eta_i \ll \eta_0$ и, следовательно, наблюдаемое двойное лучепреломление имеет деформационную природу. Однако внутренняя вязкость не бесконечно мала (как в случае а)) и может оказывать влияние на динамооптические свойства раствора.

Этот промежуточный случай между абсолютно жесткими и идеально гибкими молекулами рассмотрен с использованием гидродинамической модели субцепей⁹⁰⁻⁹² и оптической с учетом эффекта макроформы (уравнение (25))¹⁰⁰. Задача решена лишь для области $\beta \rightarrow 0$, т. е. получены только характеристические значения $[n]$ и $[\phi/g]$.

Выражение, полученное для $[n]$, имеет вид, сходный с (29), включает члены $[n]_i$ и $[n]_f$ ¹⁰⁰, причем часть, соответствующая собственной анизотропии $[n]_i$, полностью совпадает с (30). Таким образом, наличие заметной внутренней вязкости в цепи не влияет на величину двойного лучепреломления. Напротив, выражение для $[\phi/g]$ существенно зависит от внутренней вязкости. В отсутствие эффекта макроформы ($\theta_f \approx 0$) теория дает

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] = a \frac{M [\eta]_0 \eta_0}{RT} + b \frac{F \bar{h}^2}{kT}, \quad (38)$$

где $a = 0,2$, $b = 0,0062$ при слабом гидродинамическом взаимодействии и $a = 0,1$, $b = 0,0045$ при сильном гидродинамическом взаимодействии; F — постоянный коэффициент, характеризующий внутреннюю вязкость молекулы η_i и не зависящий от M .

Результат Зимма (для $\beta \rightarrow 0$) является частным случаем (38) при $F \rightarrow 0$.

г) Угол угасания и кинетическая жесткость цепи. Для всех рассмотренных моделей идеально гибких (уравнение (33)) и абсолютно жестких (уравнения (33) и (15)) макромолекул за висимость $[\phi/g]$ от $M [\eta] \eta_0$ изображается прямой, проходящей через начало координат (прямая 1 рис. 8). Для жестких молекул такая закономерность означает, что наблюдаемое двойное лучепреломление имеет ориентационную природу. При деформационном эффекте с влиянием внутренней вязкости (уравнение (38)) соответствующая зависимость имеет вид прямой 2 рис. 8, отсекающей на оси ординат отрезок, пропорциональный $\bar{F} \bar{h}^2/kT$. Наклоны прямых 1 и 2 определяются значениями коэффициента a соответственно в уравнениях (33) и (38).

Для всякой реальной молекулы полимера относительные роли ее ориентации и деформации в эффекте Максвелла определяются отношением

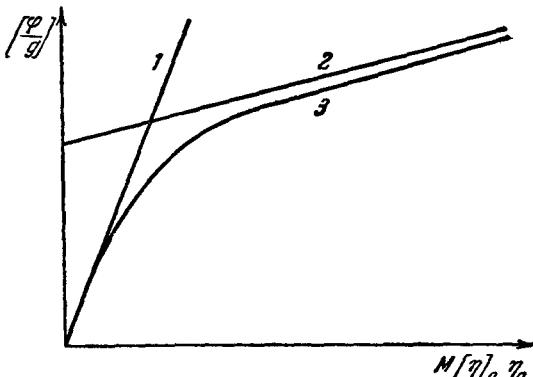


Рис. 8. Зависимость $[\phi/g]$ от $M [\eta] \eta_0$ для цепных молекул⁸.

1 — Ориентационное двойное лучепреломление; 2 — деформационное двойное лучепреломление; 3 — зависимость для реальной молекулы.

имеет ориентационную природу. При деформационном эффекте с влиянием внутренней вязкости (уравнение (38)) соответствующая зависимость имеет вид прямой 2 рис. 8, отсекающей на оси ординат отрезок, пропорциональный $\bar{F} \bar{h}^2/kT$. Наклоны прямых 1 и 2 определяются значениями коэффициента a соответственно в уравнениях (33) и (38).

коэффициентов внутренней вязкости η_i (или F) и вязкости окружающей среды η_0 . С увеличением η_0 (а следовательно, и $M[\eta]\eta_0$) процесс ориентации (прямая 1) сменяется процессом деформации (прямая 2). Поэтому зависимость $[\phi/g]$ от $M[\eta]\eta_0$ для полимерной цепи изображается кривой β , для которой прямые 1 и 2 являются асимптотами.

Таким образом, вид экспериментальной кривой $[\phi/g] = f(M[\eta]\eta_0)$, согласно Серфу, может дать сведения о кинетической жесткости молекулярной цепи и служить основным критерием при решении вопроса о сравнительной роли эффектов деформации и ориентации в двойном лучепреломлении, наблюдаемом в области малых напряжений сдвига $\beta \rightarrow 0$. При этом, однако, нужно помнить, что для получения адекватных гидродинамических характеристик при измерениях угла угасания следует пользоваться растворителем, в котором величина C_2Z в уравнении (34) значительно отличается от -1 .

д) Величина двойного лучепреломления и анизотропия макромолекулы. В отличие от угла угасания выражение для характеристического двойного лучепреломления $[n]$ практически не зависит от гидродинамических свойств применяемой молекулярной модели. В этом смысле уравнения (29)–(32) являются универсальными и могут быть использованы для определения оптических характеристик макромолекул независимо от ее механических свойств. При этом из (30) и (31) можно получить сведения о параметрах, характеризующих микростроение цепи (сегментная анизотропия и равновесная жесткость), а из (32) — асимметрию равновесной формы молекулярного клубка. Для этого уравнение (32) следует преобразовать к форме⁸⁰

$$[n]_f = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{M}{120\pi Q^2 RT} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} [b_0 f_0 (L_2 - L_1)], \quad (39)$$

где f_0 , b_0 и $L_1 - L_2$ — функции, входящие соответственно в уравнения (9), (13) и (17). Уравнение (39) позволяет определить p по экспериментальным значениям $[n]_f$ и M .

4. Зависимость от концентрации. Все рассмотренные теории не принимают во внимание межмолекулярного взаимодействия и потому применимы лишь к экспериментальным данным экстраполированным на бесконечное разведение. Петерлин^{101, 102} предложил полуэмпирическую зависимость, позволяющую учитывать межмолекулярное взаимодействие в растворе и этим ограничивать экспериментальную процедуру изучением достаточно концентрированных растворов, где техника наблюдения и измерения эффекта Максвелла значительно проще. Эта зависимость основана на предположении, что межмолекулярное взаимодействие в концентрированном растворе увеличивает эффективные гидродинамические силы, действующие на молекулу в потоке в той же мере, в какой оно приводит к возрастанию приведенной вязкости раствора

$$[\eta]^* = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}. \quad (40)$$

Согласно Петерлину, равенства (27) и часть (26), соответствующая собственной анизотропии θ_i , могут быть применены также и к концентрированным растворам, если в них заменить $[\eta]$ на $[\eta]^*$ и соответственно параметр β на

$$\beta^* = \frac{M g (\eta - \eta_0)}{RT C}. \quad (41)$$

При этом вместо (27) и (26) имеем

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{1}{\beta^*}, \quad (42)$$

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (a_1 - a_2) \sqrt{1 + \beta^{*2}}, \quad (43)$$

откуда также следует

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \sin 2\chi = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (a_1 - a_2). \quad (44)$$

Последние уравнения имеют важное практическое значение, так как позволяют по значениям Δn , χ и $\eta - \eta_0$, экспериментально найденным в растворе любой концентрации, определить анизотропию сегмента $a_1 - a_2$, даже если концентрация раствора при этом неизвестна.

Равенство (44) было получено также Лоджем^{103, 104}, рассматривавшим концентрированный раствор полимера как неупорядоченную сетку перепутанных молекулярных цепей, деформируемую в сдвиговом поле потока. Равенства (42)–(44) относятся к случаю, когда в растворе отсутствует эффект формы.

Концентрационная зависимость двойного лучепреломления формы будет рассмотрена в гл. III.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

При обсуждении экспериментальных данных по двойному лучепреломлению в потоке не во всех случаях легко решается вопрос о том, следует ли изучаемый раствор рассматривать как систему жестких частиц или необходимо принимать во внимание их деформацию в потоке.

Нередко подразделение частиц на два класса — жесткие и деформируемые частицы — носит условный характер, ибо одна и та же макромолекула в различных условиях (например, в различных областях напряжений сдвига) может вести себя и как весьма жесткое, и как достаточно гибкое тело.

Общим критерием для классификации той или иной системы, очевидно, может служить следующее положение. Если в наблюдаемом двойном лучепреломлении в потоке основную роль играет ориентация молекул, то последние можно трактовать как кинетически жесткие, даже если в других явлениях с несомненностью проявляется их деформируемость (гибкость).

Уравнения теории двойного лучепреломления жестких частиц в потоке (раздел II,A) применяются обычно к растворам молекул биополимеров, хотя среди последних далеко не все можно считать вполне жесткими.

С другой стороны, тот факт, что макромолекула кинетически жестка и двойное лучепреломление имеет ориентационную природу, еще не означает, что наиболее правильной моделью для ее геометрических и оптических свойств является жесткий вытянутый эллипсоид или прямой стержень. а не статистически изогнутая цепь. Это обстоятельство не всегда учитывается в достаточной мере.

В разделе, посвященном биополимерам, рассмотрено несколько типичных примеров, когда гидродинамические и оптические свойства макромолекул могут быть моделированы жесткими сплошными эллипсоидами или стержнями, а также указаны некоторые случаи, в которых более адекватной моделью является статистически изогнутая цепь.

А. Биологические полимеры

Наиболее характерными представителями высокомолекулярных веществ, растворы которых содержат жесткие частицы палочкообразной формы, являются вирусы, белки и полипептиды.

Существенно, что размеры и форма многих из этих частиц могут быть непосредственно определены с помощью электронного микроскопа и сопоставлены с величиной коэффициента вращательной диффузии, получаемого из измерений угла ориентации двойного лучепреломления.

1. В и р у с т а б а ч н о й м о з а и к и (ВТМ). Среди различных вирусов, наиболее подробно исследованы динамооптические свойства растворов ВТМ, размеры и форма частиц которого достаточно полно охарактеризованы также и другими методами¹⁰⁵.

Из измерений седиментации¹⁰⁶⁻¹¹¹, диффузии^{107, 109} и парциального объема ВТМ в растворе следует, что молекулярный вес его частиц $M \approx 40 \cdot 10^6$. Если моделировать частицу ВТМ сплошным эллипсоидом вращения⁵, то из этих же данных можно заключить, что она имеет форму прямой палочки длиною $3 \cdot 10^{-5}$ и диаметром $0,15 \cdot 10^{-5}$ см. Найденные величины согласуются с поперечными размерами по данным рентгеноструктурного анализа¹¹²⁻¹¹⁴ и хорошо подтверждаются непосредственным определением средней длины палочки ВТМ по электронномикроскопическим фотографиям¹¹⁵⁻¹¹⁸. К тем же результатам приводят определения среднего молекулярного веса и длины частиц ВТМ методом светорассеяния^{111, 115}.

Таким образом, гидродинамические, оптические, рентгено- и электронографические исследования дают достаточно полную и согласованную картину морфологических свойств частиц ВТМ, позволяя использовать их как удобный объект для проверки ориентационной теории двойного лучепреломления в потоке.

С целью сравнения относительной роли ориентации и деформации в явлении двойного лучепреломления Серф⁹⁶ произвел измерения углов ориентации растворов ВТМ, меняя вязкость среды η_0 (добавлением глицерина). Полученная зависимость $[\phi/g] = f(\eta_0)$ представлена прямой, проходящей через начало координат в полном соответствии с уравнением (15) (или прямой 1 рис. 8), иллюстрируя, таким образом, жесткость частиц ВТМ.

Полный ход зависимости угла ориентации и величины двойного лучепреломления от градиента скорости g для раствора ВТМ в широкой области напряжений сдвига был исследован в ряде работ^{119, 39, 46, 110, 111, 120}. Особенно значительно интервал напряжений был расширен (от 1 до 400 dyn/cm^2) в работе Лерея³⁹, построившего для этой цели специальную аппаратуру.

Экспериментально полученные зависимости величины $\Delta n = f(g)$ и ориентации $\chi = \chi(g)$ двойного лучепреломления во всех случаях качественно соответствуют ориентационной теории, будучи сходными по виду с кривыми рис. 5. Однако использование экспериментальных значений угла ориентации χ при различных значениях g , для вычисления коэффициентов вращательной диффузии D , по формулам теории жестких эллипсоидов (формулы (6) и (7) и таблицы⁶⁸), приводит к значениям D_r , которые возрастают с увеличением g . Соответствующие значения длины частицы L (вычисленные по формулам (8), (9) и (10)) меняются от $L = 5 \cdot 10^{-5}$ см при предельно малых g до $L = 3 \cdot 10^{-5}$ см при больших g . Таким образом, удовлетворительное количественное согласие динамооптических данных с результатами других методов имеет место лишь при больших напряжениях сдвига, тогда как при малых g экспериментальная величина L оказывается в 1,5–2 раза больше истинной длины частиц ВТМ.

Иллюстрацией служит рис. 9¹¹¹, где представлены вычисленные длины L частиц в зависимости от градиента скорости g . Подобный результат характерен для полидисперсной системы. Однако учет фактического распределения частиц по длинам (определенного по электронномикроскопическим снимкам) с применением формул Садрона (19), (20) для полидисперсного раствора^{119, 39, 110}, как и использование тщательно приготовленных монодисперсных препаратов¹¹¹, не приводит к существенным изменениям экспериментальных значений длины частиц.

Отмечается также некоторое несоответствие между величиной Δn и углом ориентации χ двойного лучепреломления; при больших значениях g кривая $\Delta n = f(g)$ практически достигает насыщения, тогда как χ имеет при этом величину, отличную от нуля.

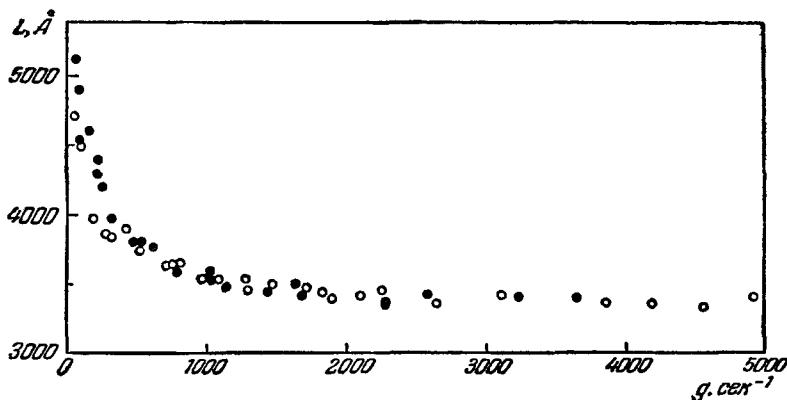


Рис. 9. Зависимость L от g для ВТМ¹¹¹.

Возможно, что причину обнаруженных различий электронномикроскопических и динамооптических данных следует искать в различиях морфологических свойств частиц в высущенном препарате и в растворе^{121, 122} или в приближениях, допускаемых при расчете их длины^{123, 124}. Не исключено также влияние отклонений от условий квазистатической теории в оптической проблеме для частиц столь больших размеров, как и частицы ВТМ³⁹. Во всяком случае следует иметь в виду, что незначительное количество ассоциированных частиц в растворе может приводить к весьма заметному снижению кривой зависимости $\chi(g)$ в области малых g , тогда как разрушение агрегатов и деструкция самих частиц в потоке должны уменьшать наклон кривой $\chi(g)$ при весьма больших напряжениях сдвига.

В этих условиях значения L , полученные при умеренно больших g , можно рассматривать как наиболее соответствующие истинным, средним, размерам частиц ВТМ.

Использование экспериментальной кривой двойного лучепреломления $\Delta n = f(g)$ и коэффициента вращательной диффузии D , по формуле (13) позволяет вычислить разность двух главных удельных поляризумостей частицы $g_1 - g_2$. Экспериментальные значения $g_1 - g_2$ для различных препаратов лежат в области от $0,9 \cdot 10^{-3}$ ¹¹⁰ до $4,6 \cdot 10^{-3}$ ³⁹.

В какой мере эти значения $g_1 - g_2$ выражают собственную анизотропию вещества частицы или являются эффектом ее формы, в настоящее время с достоверностью сказать трудно, так как единственное исследование зависимости двойного лучепреломления ВТМ от показателя преломления растворителя n_s было выполнено в старой работе Лауффера¹²⁵,

использовавшего экспериментальную технику, более пригодную для качественных, нежели для количественных измерений. Показатель преломления менялся путем изменения состава смеси вода — глицерин — анилин (служивший растворителем). Кривая $\Delta n = f(n_s)$ по Лауфферу имеет параболическую форму и в области n_s , близкого к показателю преломления вируса ($n_h \approx 1,57$), дает $\Delta n \approx 0$, что должно соответствовать частицам, внутренняя анизотропия которых равна нулю (см. (17)). Однако, поскольку правая ветвь параболы (в области $n_s > n_h$) экспериментально не получена, не исключена возможность, что наблюдаемое влияние растворителя вызвано в большей степени изменением морфологических свойств частиц вируса, нежели возрастанием показателя преломления среды при добавлении анилина.

С другой стороны, для изотропной палочкообразной частицы ($p = 20$) с показателем преломления $n_h = 1,57$ в смеси глицерин — вода ($n_s = 1,4$) теоретическая величина $g_1 - g_2$, соответствующая эффекту формы, по формуле (17) равна $(g_1 - g_2) \approx 5 \cdot 10^{-3}$, что даже несколько превосходит указанные выше экспериментальные значения всей анизотропии частицы.

Таким образом, экспериментально найденная величина двойного лучепреломления раствора ВТМ вполне может быть приписана эффекту формы, что соответствует результату Лауффера.

Окончательное количественное решение вопроса об анизотропии частиц ВТМ требует дальнейших специальных экспериментов.

2. Б е л к и. Многочисленные исследования динамооптических свойств растворов ряда белковых полимеров можно найти в работах Эдсэлла и его сотрудников^{1, 126, 127}, а также в монографиях^{4, 6}. Результаты интерпретируются в рамках модели жестких эллипсоидов. Они показывают хорошее совпадение геометрических параметров частиц, полученных методом двойного лучепреломления, с данными, найденными другими методами¹²⁸⁻¹³⁰, свидетельствуя в пользу ориентационной природы наблюдаемого двойного лучепреломления. В качестве иллюстрации можно привести результат Бёдкер и Доти¹³¹, исследовавших размеры и форму частиц растворимого коллагена различными методами в растворе, включая и двойное лучепреломление в потоке.

При концентрациях коллагена менее $0,1 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ в буферных растворах удельная величина и ориентация двойного лучепреломления практически не зависят от концентрации. Длина частиц L , вычисленная по углу ориентации в области градиентов от 0 до 5500 см^{-1} , меняется соответственно от $3 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, что указывает на незначительную полидисперсность препарата.

Ход двойного лучепреломления Δn с изменением g соответствует теории ориентации жестких частиц, знак эффекта положительный. Найденная величина удельной анизотропии частиц $g_1 - g_2 = 2,4 \cdot 10^{-3}$. Используя экспериментальные значения инкремента показателя преломления растворов коллагена $dn/dC = 0,187$ и его парциальный удельный объем $v = 0,7$, авторы по (18) находят отношение главных показателей преломления частицы $n_1/n_2 = 0,998$. Отсюда делается заключение, что частицы коллагена оптически изотропны, а наблюдаемое двойное лучепреломление является эффектом формы.

Данные по двойному лучепреломлению сопоставляются с результатами, полученными другими методами. Окончательные результаты приведены в табл. I. Они показывают вполне удовлетворительное согласие между данными, полученными различными методами. Непосредственное определение распределения частиц коллагена по их длинам, выполненное Холлом¹³² методом электронной микроскопии, также подтверждает эти данные. Таким образом, изучение динамооптических свойств растворов

коллагена, с одной стороны, подтверждает справедливость представлений о значительной жесткости, палочкообразной форме и трехспиральной структуре его молекул¹³³, с другой стороны, иллюстрирует применимость уравнений ориентационной теории к подобным системам.

Таблица I

Молекулярный вес M , длина L , диаметр d частиц растворимого коллагена, полученные различными методами (по Бёдкер и Доти¹³¹)

Метод	M	L	d
Оsmотика (M_n)	$3,10 \cdot 10^5$	—	—
Светорассеяние (M_w)	$3,45 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$13,0 \cdot 10^{-8}$
Вязкость и M_w	—	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$13,6 \cdot 10^{-8}$
Седиментация и вязкость	$3,00 \cdot 10^5$	—	$12,8 \cdot 10^{-8}$
Двойное лучепреломление и вязкость	$3,50 \cdot 10^5$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$13,5 \cdot 10^{-8}$

3. Полипептиды. Развитие методов синтеза полипептидных цепей^{134, 135} создало возможность изучения динамооптических свойств на структурах, моделирующих жесткие спиральные конформации нативных белков и в то же время имеющих заданное строение цепей (идентичность повторяющихся звеньев, молекулярный вес, полидисперсность образцов и т. п.).

Среди известных синтетических полипептидов, наиболее полная информация о гидродинамических и морфологических свойствах была получена для поли- γ -бензил-L-глутамата¹³⁴ (ПБГ), конформации молекул которого в растворах изучались методами светорассеяния^{136, 137}, вискозиметрии^{136, 138}, спектроскопии¹³⁹, поляриметрии^{137, 134}, диффузии и седиментации¹⁴⁰, а также методом ориентации в электрическом поле^{141-146, 260}. Все указанные исследования приводят к аналогичным результатам, согласно которым молекулы ПБГ в ряде органических растворителей (например, в *m*-крезоле), будучи скреплены внутримолекулярными водородными связями, могут существовать в виде жестких α -спиралей¹⁴⁷, имеющих «гидродинамическую» форму цилиндра диаметром ~ 15 и длиной 1,5 Å на каждое мономерное звено цепи. Длина цилиндрической частицы, таким образом, равна $L = 1,5 M/M_0$ Å, где M — молекулярный вес цепи, $M_0 = 219$ — мономерного звена. Эти выводы подтверждаются данными, полученными из изучения углового распределения рассеяния рентгеновых лучей¹⁴⁸ ПБГ в твердом состоянии.

Янг¹⁴⁹ исследовал двойное лучепреломление в потоке растворов образца ПБГ ($M_w = 2,08 \cdot 10^5$, $L = 1430$ Å) в крезоле и другого, более высокомолекулярного ($M_w = 3,34 \cdot 10^5$, $L = 2300$ Å) в дихлорэтилене, получив сходные результаты. Зависимость $\Delta n = f(g)$ в *m*-крезоле представлена на рис. 10. Кривые имеют вид обычный для ориентационного эффекта в системе жестких частиц. Начальные наклоны кривых $\Delta n/g$, соответствующие различным концентрациям, приведены в табл. II. Используя данные по вязкости η тех же растворов¹³⁸, можно вычислить характеристические величины двойного лучепреломления $\Delta n/g$ ($\eta - \eta_0$), соответствующие различным концентрациям. Полученные величины (последний столбец таблицы) в пределах погрешности совпадают для всех концентраций. Эта же закономерность иллюстрируется графиками рис. 11¹⁴⁶, где представлена зависимость Δn от g ($\eta - \eta_0$) для образца ПБГ в трех растворителях. Таким

образом, теория концентрационной зависимости двойного лучепреломления по Петерлину (уравнение (43)) оказывается применимой к растворам жестких палочкообразных частиц. Также согласуется с уравнением (42) и концентрационная зависимость угла ориентации. Приведенная к нулевой

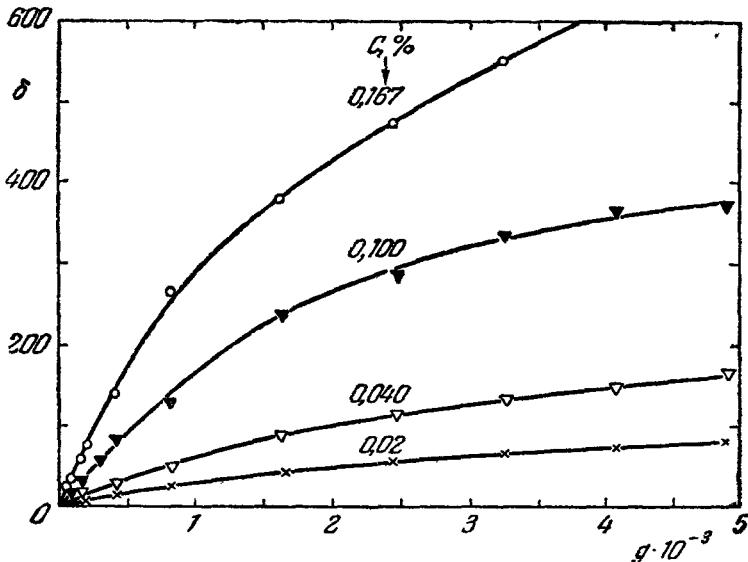


Рис. 10. Двойное лучепреломление поли- γ -бензил-*L*-глутамата в *m*-крезоле 149 ($\delta = 1,39 \cdot 10^{-8} \Delta n$).

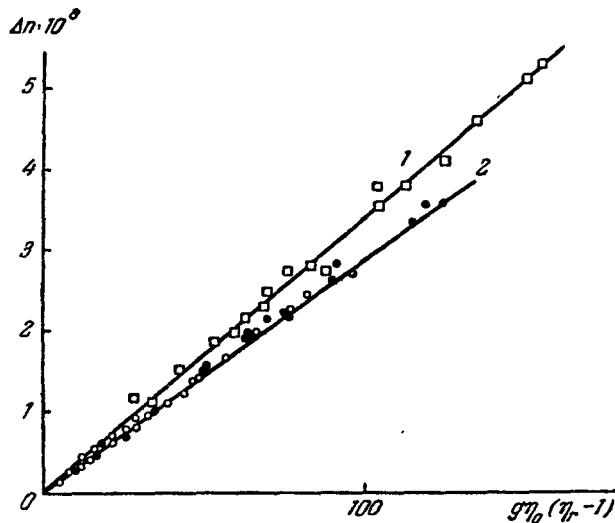


Рис. 11. Зависимость Δn от напряжения сдвига $g (\eta - \eta_0)$ для образца ПБГ ($M = 10^6$) 146 в дихлорэтане (○), диметилформиде (●) и хлороформе (□).

концентрации зависимость $\chi(g)$ в общем соответствует ориентационной теории. Однако длина цилиндрических частиц L для образца табл. II, вычисленная по углам χ , с изменением g от нуля до 5000 сек^{-1} , меняется от 2300 до 1380 Å, что указывает на заметную полимолекулярность образца.

При изучении морфологических свойств молекул ПБГ полезно сочетание методов двойного лучепреломления в потоке и электрического двойного лучепреломления^{146, 261}.

Таблица II
Двойное лучепреломление и вязкость растворов
ПБГ в *m*-крезоле при 25° С¹⁴⁹

$C, \text{ г/100 см}^3$	$(\Delta n/g)g \rightarrow 0 \cdot 10^{12}$	$(\eta - \eta_0) \cdot 10^2$	$\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right] g \rightarrow 0 \times 10^{10}$
0,02	500	0,9	556
0,04	1080	1,84	587
0,10	2600	4,97	525
0,167	5560	9,0	615

В отличие от гибких цепных молекул без вторичной структуры, жесткие спирали ПБГ в растворе обнаруживают большое положительное двойное лучепреломление в электрическом поле¹⁴⁵, что является указанием на высокую упорядоченность их внутренней структуры.

В переменном электрическом поле наблюдается резкая частотная зависимость постоянной Керра, указывающая на дипольный характер процесса ориентации и релаксации. Иллюстрацией служит рис. 12, где представлена зависимость $\Delta n_\omega = f(v)$ для растворов образца рис. 11 в хлороформе¹⁴⁶.

Использование этих кривых и теории² позволяет вычислить время релаксации дипольной ориентации τ_e и коэффициент вращательной диффузии $D_r = 1/2\tau_e$, а отсюда и длину палочкообразной молекулы L (по формуле (10)). Соответствующие данные представлены в табл. III.

Если в качестве исходной молекулярной структуры принять α -спираль (1,5 Å на мономерное звено), то по длине L можно определить молекулярный вес M , значение которого также приведено в табл. III. Оно хорошо согласуется с величиной, полученной из вискозиметрии ($M_\eta \approx 0,95 \cdot 10^5$), что подтверждает правильность предположения о структуре α -спирали.

Во втором и третьем столбцах таблицы представлены данные об оптической анизотропии того же образца, полученные из измерения двойного лучепреломления в потоке. Разность главных поляризумостей молекулы (в вакууме) $\gamma_1 - \gamma_2$ вычислена по формуле (16), куда введен множитель

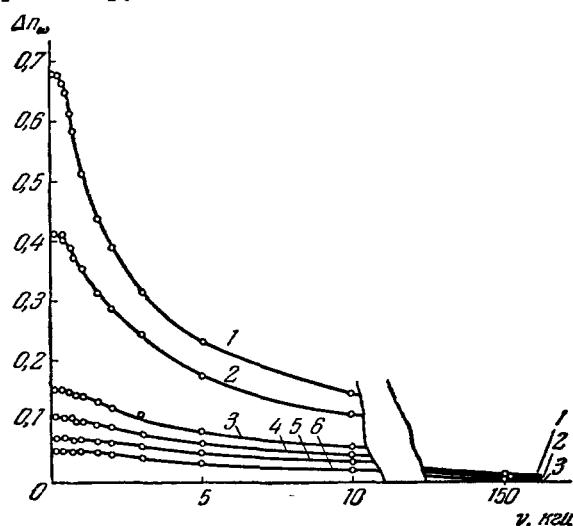


Рис. 12. Зависимость величины электрического двойного лучепреломления (в отн. ед.) растворов П-Л-БГ в хлороформе от частоты $v = \omega/2\pi$ приложенного поля¹⁴⁵.
1 — $C = 1,5\%$; 2 — $C = 1,0\%$; 3 — $C = 0,5\%$; 4 — $C = 0,3\%$; 5 — $C = 0,2\%$; 6 — $C = 0,15\%$.

Лоренца $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ и принято $b_0/F(p) = 1$. В четвертом столбце таблицы приведены экспериментальные значения удельной 150 постоянной Керра K_s ПБГ в стационарном поле.

Таблица III

Динамооптические, электрооптические и морфологические свойства молекул ПБГ в растворе 146

Растворитель	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$	$(\gamma_1 - \gamma_2) \times 10^{25}, \text{см}^3$	$K_s \cdot 10^8$	$\tau \cdot 10^5, \text{сек}$	$D_r \cdot 10^{-3}, \text{сек}^{-1}$	$L, \text{\AA}$	$M \cdot 10^{-5}$	$\mu \cdot 10^{18}$	$\frac{\mu M_0}{M} \cdot 10^{18}$
Дихлорэтан . .	295	3600	7,6	1,0	50	700	1,02	1390	3,0
Хлороформ	342	4200	9,6	1,3	38	880	1,30	1650	2,8

Сопоставление этих значений с величиной $\gamma_1 - \gamma_2$ позволяет вычислить 151 осевую компоненту μ дипольного момента молекулы. Значения μ также приведены в табл. III. В последнем столбце приведена величина $\mu \frac{M_0}{M} = \mu_0 -$ дипольный момент на одно мономерное звено молекулы. Величина μ_0 согласуется с значением, полученным из измерений диэлектрической постоянной растворов ПБГ 144 . Это значит, что направления валентных штрихов N — H и C = O (скрепленных внутримолекулярными водородными связями) близки к оси спирали.

Разность поляризостей $\gamma_1 - \gamma_2$, приведенная в табл. III, включает как собственную анизотропию молекулы, так и эффект формы.

Используя данные Янга (табл. II), полученные в m -крезоле (где $n_k \approx n_s$), можно (по (16)) оценить собственную анизотропию. Для образца $M_w = 2,08 \cdot 10^5$ находим $\gamma_1 - \gamma_2 = 7000 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (в вакууме). Эта величина на два порядка превосходит анизотропию гибких цепных молекул, синтетических полимеров, не имеющих вторичной структуры (см. раздел III, В). Однако анизотропия на одно мономерное звено в главных осях спирали

$$a_{||} - a_{\perp} = (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{M_0}{M} = 7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

совсем невелика.

Для абсолютно жестко построенного мономера ПБГ [(- NH — CHR — CO—O)_n], где R есть —(CH₂)₂—COO—CH₂—C₆H₅] анизотропия $a_{||} - a_{\perp}$ должна быть отрицательной. То обстоятельство, что фактически она имеет небольшое положительное значение, указывает на значительно большую гибкость боковой эфирной группы по сравнению с основной спиральной цепью, скрепленной водородными связями.

Таким образом, сочетание двух указанных методов позволяет получить довольно полную информацию о геометрических, оптических и электрических параметрах молекул ПБГ. Эта информация находится в хорошем согласии со структурой α -спирали.

Данные, полученные в хлороформе, несколько хуже согласуются со свойствами модели α -спирали, нежели результаты, полученные в дихлорэтане. Это обстоятельство может быть вызвано как явлениями ассоциации молекул в хлороформе, так и некоторым изменением конформации молекул при замене одного растворителя другим.

Изучение частотной зависимости электрооптического эффекта показывает, что времена релаксации τ и соответствующие эффективные длины L можно считать независимыми от частоты лишь в первом приближении и только в области достаточно высоких частот v . Напротив, с уменьшением v имеет место заметное возрастание τ и L .

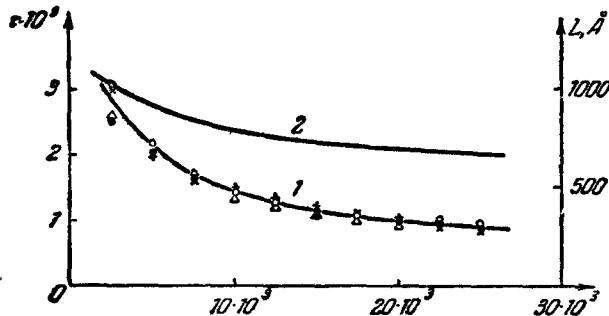


Рис. 13. Зависимость времени релаксации τ эффекта Керра и соответствующей эффективной длины молекулы L от частоты электрического поля v для растворов различной концентрации П-Л-БГ в дихлорэтане¹⁴⁶.
1 — $\tau = \tau(v)$; ○ — 0,3%; ● — 0,25%; + — 0,200%; △ — 0,13%;
× — 0,10%. 2 — $L = L(v)$.

Иллюстрацией служит рис. 13. Это явление сходно с эффектом изменения D_r и L , наблюдаемым при изучении углов ориентации χ (см. рис. 9), и, очевидно, вызвано полидисперсностью образца.

4. Нуклеиновые кислоты. В последнее время большое внимание было привлечено к исследованию строения молекул нуклеиновых кислот¹⁷⁷, дезоксирибонуклеиновой (ДНК) и рибонуклеиновой (РНК), в связи с важными биологическими функциями этих полимеров.

а) ДНК. В ряде работ¹⁵²⁻¹⁷⁴ были исследованы динамооптические свойства растворов ДНК. Во всех случаях был обнаружен большой отрицательный по знаку эффект, величина которого возрастает с ростом градиента скорости в соответствии с теорией ориентации жестких частиц (см. рис. 5).

Большая жесткость растворенных макромолекул проявляется также в ничтожном влиянии ионного состояния раствора на их гидродинамические свойства. На рис. 14¹⁵⁵ представлена зависимость угла ориентации χ от градиента скорости g для водных растворов ДНК при различных ионных силах растворов¹⁵⁵. Точки соответствуют интервалам изменения концентраций ДНК от $8 \cdot 10^{-3}$ до $20 \cdot 10^{-3} \text{ g}/100 \text{ см}^3$ и концентрации соли от $1 \cdot 10^{-3}$ до $10\ 000 \cdot 10^{-3} \text{ g}/100 \text{ см}^3$.

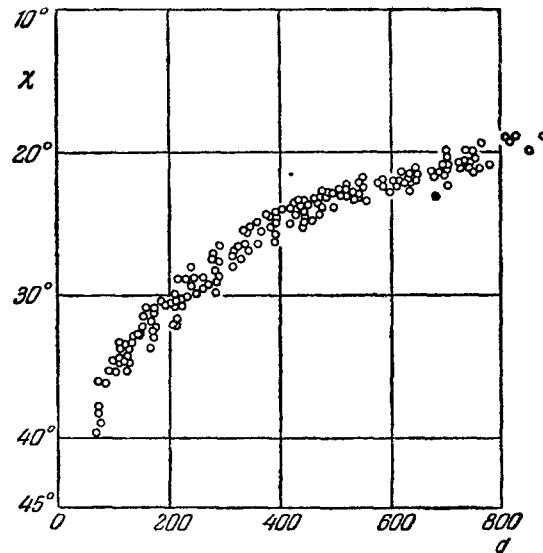


Рис. 14. Зависимость угла ориентации χ от градиента скорости g для водных растворов ДНК при различных ионных силах растворов¹⁵⁵. Точки соответствуют интервалам изменения концентраций ДНК от $8 \cdot 10^{-3}$ до $20 \cdot 10^{-3} \text{ g}/100 \text{ см}^3$ и концентрации соли от $1 \cdot 10^{-3}$ до $10\ 000 \cdot 10^{-3} \text{ g}/100 \text{ см}^3$.

В отличие от поведения растворов гибких полиэлектролитов при изменении ионной силы в 10^4 раз точки группируются около одной кривой, указывая на неизменность в этих условиях размеров молекул ДНК и иллюстрируя этим их значительную жесткость.

Исследование жесткости молекул ДНК методом Серфа было проведено в работах Серфа¹⁵⁴ и Лерея^{165, 166, 173}. Окончательные результаты представлены на графике рис. 15¹⁷³, где изображена зависимость характеристического угла ориентации $[\phi/g]$ как функция вязкости растворителя η_0 или как функция параметра $M[\eta]\eta_0$ для трех образцов ДНК (№ 2, 3

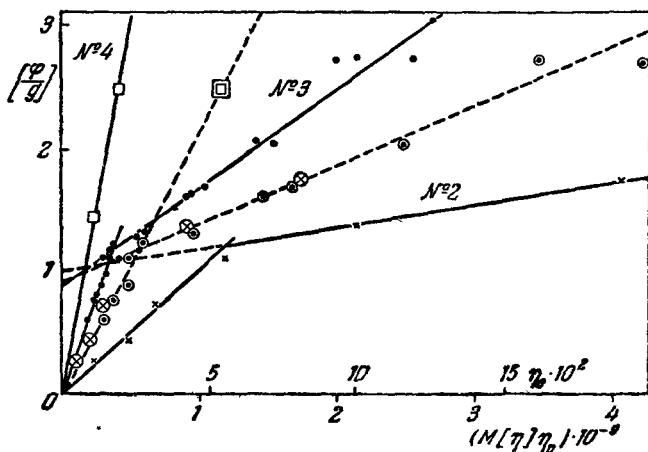


Рис. 15. Зависимость $[\phi/g]$ от вязкости растворителя для трех образцов ДНК¹⁷³.

и 4 табл. IV). Во всех случаях в области небольших η_0 точки ложатся на прямые, проходящие через начало координат. С возрастанием η_0 кривая $[\phi/g] = f(\eta_0)$ для двух образцов терпит резкий изгиб, для третьего образца эта область значений η_0 , по-видимому, не была достигнута.

Подобный ход зависимости, согласно Серфу, соответствует случаю полужестких макромолекул (см. рис. 8), для которых в области малых η_0 наблюдаемое двойное лучепреломление является ориентационным эффектом, а в области больших η_0 — деформационным. В «нормальных» координатах (по оси абсцисс — $M[\eta]\eta_0$) начальные наклоны кривых для всех трех образцов в соответствии с теорией совпадают.

В то же время согласно полученным данным, кинетическая жесткость (внутренняя вязкость) третьего образца (№ 4) должна быть значительно больше, нежели для первых двух, поскольку изгиб прямой для него не наблюдался. При этом большая кинетическая жесткость образца совмещается с его меньшей равновесной жесткостью (при большем молекулярном весе образец № 4 дает практически такую же вязкость, как и образец № 3). Само по себе это обстоятельство заставляет с осторожностью относиться к попыткам количественно интерпретировать приведенные данные, во всяком случае, в смысле установления зависимости между жесткостью и строением молекул различных образцов ДНК. Однако полученные результаты бесспорно показывают, что в области малых градиентов скорости и при не слишком большой вязкости растворителя динамооптический эффект в растворах ДНК может быть описан в рамках теории ориентации жестких частиц.

В табл. IV приведены динамооптические параметры для некоторых образцов ДНК. Здесь $D_0 = D_r\eta_0$, a — численный коэффициент в урав-

нении (33) и (38). Коэффициенты a по порядку величины соответствуют значению, предсказываемому теорией (a мало зависит от модельных свойств частицы), однако довольно сильно различаются для различных образцов ДНК. D_0 систематически (и весьма резко) убывает с увеличением молекулярного веса, что качественно соответствует теории. Говорить о количественном согласии, ввиду недостаточного числа систематических экспериментальных исследований, в настоящее время, по-видимому, преждевременно. Если моделировать молекулу ДНК жестким сплошным эллипсоидом (как это обычно делалось в ранних работах), то использование экспериментальных значений D_r и формул (8)–(10) приводит к длинам, в ряде случаев превосходящим десятки тысяч ангстрем. При этом моделирующий эллипсоид превращается в тонкий прямой прут с огромной степенью асимметрии $p \approx 500$. Устойчивое существование молекул с такой конформацией в растворах мало вероятно, поскольку даже для двойной спирали Уотсона — Крика трудно представить, что такая форма не будет нарушена тепловым движением частей молекулы и дефектами вторичных структур. Кроме того, такая конформация противоречит оптическим свойствам макромолекул.

Таблица IV

Характеристические постоянные двойного лучепреломления некоторых образцов нативной ДНК (тимусной) по данным разных авторов

Автор	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \cdot 10^{-3},$ $\text{см}^{3}/2$	$D_r;$ $\text{см}^{-1}\text{сек}^{-1}$	a	$(g_1 - g_2) \cdot 10^3$	$[\eta] \cdot 10^3$	$M_s \cdot 10^{-3}$	$A, \text{\AA}$
1. Висслер ¹⁵²	—	—	2,03	—	—	—	—	—
2. Швандер и Серф ¹⁵⁴	6	1,5	0,48	0,48	-0,88	-4,3	400	2100
3. Лерей ¹⁷³	6	5,7	0,12	0,49	—	—	—	—
4. Лерей ¹⁷³	11	6,5	0,06	0,47	-0,29	-1,56	144	760
5. Гольдштейн и Райхман ^{162, 163}	6,85 5,9 5,85 3,5 (2,5)	4,8 5,1 5,34 3,07	0,046 0,18 0,21 2,83	1,43 0,38 0,35 0,1	-1,0 -1,5 -1,0 -4,1	-6,7 -2,4 -1,25 -0,8	620 220 116 75	3200 1170 600 400
9. Андреева и Цветков *)	6,5	5,0	0,10	0,62	-0,40	-1,4	130	680
10. Фрисман ¹⁷⁴	5	4,0	—	—	—	-5	460	2400

*) Не опубликовано.

Большой разброс значений $g_1 - g_2$ и $[\eta]/[\eta]$, полученных разными авторами, не может быть отнесен за счет ошибок эксперимента. Он, по-видимому, вызван действительными различиями в морфологических свойствах исследованных образцов, поскольку известно, что изменение морфологии (например, денатурация) оказывает более резкое влияние на оптическую анизотропию, нежели на гидродинамические свойства молекул ДНК¹⁷⁴.

Значения $[\eta]/[\eta]$ (будучи отрицательны по знаку) на два порядка выше величин $[\eta]/[\eta]$, получаемых обычно для гибких цепных полимеров, что указывает на большую степень упорядоченности структурных элементов цепи ДНК.

Эти свойства вполне соответствуют общепринятой молекулярной модели Уотсона и Крика¹⁷⁸, в которой жесткая двухспиральная структура поддерживается водородными связями, скрепляющими пуриновые и пиридиновые основания цепей ДНК. При этом плоскости оптически анизо-

тропных оснований нормальны к оси двойной спирали, что приводит к большой отрицательной анизотропии всей молекулы.

С другой стороны, теоретическая оценка 175 анизотропии мономерного звена (нуклеотидной пары) ДНК в осях спирали дает значение $a_{||} - a_{\perp} \approx -190 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. При такой величине $a_{||} - a_{\perp}$, моделируя молекулу ДНК жестким стержнем для ее анизотропии $\gamma_1 - \gamma_2$ мы получаем величину, в десятки (и даже сотни) раз превосходящую ее экспериментальное значение.

В то же время экспериментальные значения $[n]/[\eta]$ могут быть разумно интерпретированы, если моделировать молекулу ДНК статистическим клубком с большой жесткостью 175 . С учетом того, что для жесткой цепи, подобной ДНК, эффект макроформы $[n]$, составляет ничтожную часть наблюдаемого двойного лучепреломления $[n]$ (см. табл. V), уравнения (29), (30) и (31) могут быть приведены к форме

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} s \left[a_{||} - a_{\perp} + \frac{M_0}{12\pi N_A v} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \right]. \quad (45)$$

В табл. V приведены результаты, полученные при использовании экспериментальных данных табл. IV и соотношения (45) для образца № 9, а в последнем столбце табл. IV — для всех остальных. Они показывают, что для объяснения экспериментальных значений оптической анизотропии молекула ДНК может быть моделирована цепью свободно сочлененных прямолинейных сегментов, молекулярный вес M_s каждого из которых составляет сотни тысяч, а длина A — сотни и тысячи ангстрем.

Таблица V

Двойное лучепреломление и средние размеры упорядоченных участков биспиральной цепи ДНК

Экспериментальные данные					
M	$[\eta]_0$	$[n]$	M_0	dn/dC	v^{176}
$6,5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3$	$-0,71 \cdot 10^{-3}$	660	0,172	0,56
Вычислено					
$[n]_f$	$a_{ } - a_{\perp}$	s	M_s	A	$[n]_{fs}$
$+1 \cdot 10^{-6}$	$-190 \cdot 10^{-25}$	200	$130 \cdot 10^3$	680 Å	$+0,64 \cdot 10^{-3}$

Величина s характеризует среднее число нуклеотидных пар, связанных в упорядоченную биспиральную структуру, а A — среднюю длину такого упорядоченного участка спирали. Таким образом, эти величины дают сведения о размерах областей цепи ДНК, на которые распространяется « дальний порядок » в ориентации плоскостей оснований, ответственных за отрицательную анизотропию цепи и удерживаемый внутримолекулярными водородными связями. Упорядоченные структурные элементы связаны между собою участками, где вторичная структура молекулы (водородные связи оснований) оказывается почему-либо ослабленной, что обеспечивает некоторую гибкость цепи (рис. 16) ²⁵⁸. В то же время динамооптические свойства ДНК явно не соответствуют модели прямого стержня, ибо в этом случае число мономеров в сегменте s просто было бы равно степени

полимеризаций и анизотропия молекулы, например, для образца, представленного в табл. V, соответственно должна была бы в $M/M_s = 50$ раз превосходить величину, найденную экспериментально. Гидродинамические свойства растворов ДНК также лучше согласуются с молекулярной моделью статистического клубка, чем с моделью жесткого стержня¹⁷⁹.

Приведенные значения s и A получены в предположении, что плоскости оснований внутри упорядоченных элементов строго нормальны к оси спирали. Локальные дефекты в биспиральных участках, слабо влияя на общую геометрию цепи, могут заметно уменьшать оптическую анизотропию этих участков, а следовательно, и экспериментальные значения s и A . По-видимому, этим объясняется большое различие в величинах, полученных для разных образцов (табл. IV).

Это обстоятельство показывает, что двойное лучепреломление может быть использовано как чувствительный метод сравнительного анализа образцов ДНК различного происхождения и, в частности, исследования степени упорядоченности их спиральных структур. Фактически этот метод неоднократно применялся, например, при изучении процессов денатурации ДНК^{168-172, 174}.

Сказанное иллюстрируется также тем фактом, что тепловые воздействия и изменения ионной силы раствора слабее влияют на гидродинамические характеристики^{155, 179} (рис. 14) растворов ДНК, нежели на их оптическую анизотропию¹⁷⁴.

б) РНК. Сведения о морфологических свойствах РНК беднее, чем в случае ДНК. Несмотря на большое сходство химических структур этих двух полинуклеотидов, гидродинамические свойства их растворов весьма различны. В случае РНК они соответствуют свойствам обычных гибких полиэлектролитов и сильно зависят от ионной силы, pH и температуры раствора¹⁸⁰⁻¹⁸³.

В то же время наличие гипохромного эффекта (увеличение ультрафиолетового поглощения) при нагревании или уменьшении ионной силы раствора свидетельствует о существовании дефектных спиральных участков в цепи. При разрушении спиральной структуры (тепловыми воздействиями или уменьшением ионной силы) в отличие от ДНК размеры молекул РНК в растворе увеличиваются. Отсюда можно сделать заключение¹⁷⁷, что спиральные участки связаны одиночными молекулярными цепями РНК, имеющими конформации статистически свернутых гибких цепных молекул (рис. 17).

Данные о динамооптических свойствах РНК пока еще весьма скучны^{184, 185}.

На рис. 18 представлены результаты¹⁸⁴, полученные в нейтральном водном растворе образца РНК из *escherichia coli*. Двойное лучепреломление положительно и значительно меньше по величине, чем в растворах ДНК. Кривая зависимости $\Delta n = f(g)$ имеет вогнутость к оси абсцисс, что типично для гибких цепей полиэлектролитов в растворах малой ионной силы²⁵⁷. Увеличение ионной силы раствора приводит к свертыва-

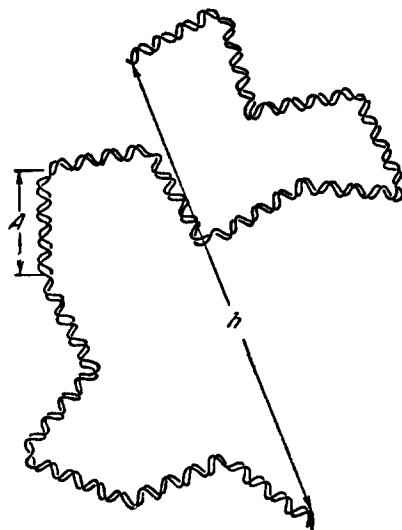


Рис. 16. Оптическая модель молекулы ДНК.

нию гибкой цепи РНК и резко снижает величину двойного лучепреломления.

В работе¹⁸⁵ получены аналогичные результаты с образцами РНК различного происхождения и проведено изучение концентрационной зависимости эффекта при различных (но достаточно малых, не более 0,01) ионных силах раствора. Характер концентрационной зависимости также схож с зависимостью для гибких полиэлектролитов в ионизованном состоянии. При умеренной ($0,01M$ NaCl, буфер) ионной силе для образца из ВТМ значение анизотропии молекулы $\gamma_1 - \gamma_2 = +1100 \cdot 10^{25} \text{ см}^3$. Эта большая (для гибкого цепного полимера) величина, если принять

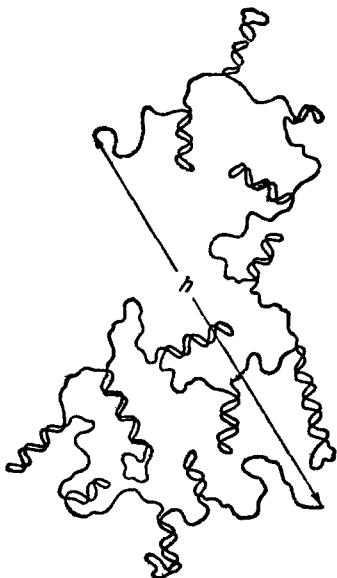


Рис. 17. Модель молекулы РНК (по Доти).

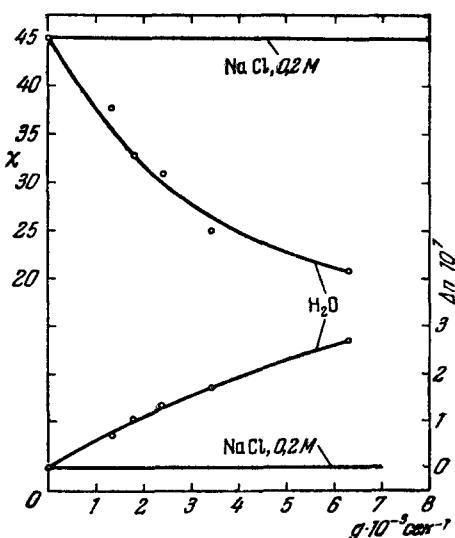


Рис. 18. Угол ориентации и величина двойного лучепреломления растворов РНК.

Концентрация РНК $C = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

модель рис. 17, может слагаться по крайней мере из трех частей: из отрицательной анизотропии одиночных свернутых цепей молекулы (подобных полистиролу или β -винил-нафталину), незначительной (вероятно, положительной) анизотропии, вносимой спиральными участками (оси которых ориентированы практически беспорядочно), и положительной анизотропии формы. При незначительных концентрациях соли (как в обсуждаемых случаях) для гибкой цепи полиэлектролита эффект формы имеет решающее значение^{186, 257} и приводит к положительному суммарному двойному лучепреломлению (сравнить с данными табл. XVII).

Таким образом, известные в настоящее время динамооптические свойства растворов РНК не противоречат модели рис. 17. Однако они не могут служить доказательством ее бесспорности, так как в основном определяются электростатическими взаимодействиями заряженной цепи, затушевывающими влияние вторичной структуры. Для изучения последней необходимо экранировать взаимодействие зарядов увеличением ионной силы раствора. При этом, однако, вследствие сворачивания молекул двойное лучепреломление резко уменьшается, и опыт требует увеличения концентрации растворов, улучшения качества их очистки и повышения чувствительности аппаратуры.

Б. Полимеры с гибкими цепными молекулами

Уже первые систематические исследования зависимости $\Delta n = f(g)$ и $\chi = \chi(g)$ в растворах ряда синтетических полимеров^{187, 79} показали,

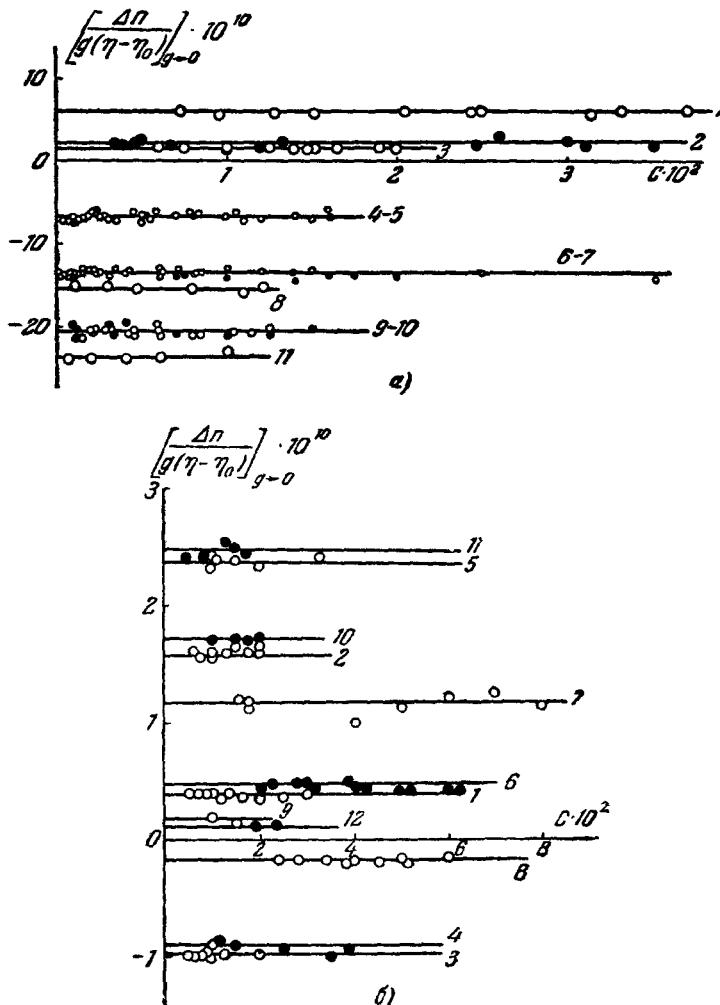


Рис. 19. Анизотропия растворов при различных концентрациях.
 а) 1 — полизтилентерефталат в смеси дихлорэтан-фенол (1 : 1), $M = 3 \cdot 10^4$; 2 — ПММА (атактический) в толуоле, $M = (0,004—4) \cdot 10^6$; 3 — ПМА (полиметилакрилат) в бензиловом спирте; 4 — ● — полипенилпирролидон в бензиловом спирте; 5 — ○ — полипарагретичный бутилфенилметакрилат в бромобензоле, $M = (0,2—20) \cdot 10^6$; 6 — ○ — полистирол (атактический) в бромоформе, $M = (0,2—17) \cdot 10^6$; 7 — ○ — поли-*p*-метилстирол в бромоформе, $M = (0,3—0,7) \cdot 10^5$; 8 — полидиметилстирол-2,5 в бромоформе; 9 — ● — полистирол изотактический в бромоформе; 10 — ○ — полинарахлорстирол в бромоформе, $M = (0,55—9) \cdot 10^6$; 11 — полидихлорстирол-2,5 в бромоформе. б) 1 — полидиметилсиликсая в бензине, $M = (1,8—0,7) \cdot 10^6$; 2 — полиметилметакрилат в толуоле; 3 — полибутилметакрилат в бензоле; 4 — ● — полифенилметакрилат в бромобензоле; 5 — полипропилен в тетрахлорметане; 6 — ● — поливиниллакцетат в бензоле; 7 — поливинилацетат в толуоле; 8 — полидиметилфенилсиликсан в бензине; 9 — полибутилметакрилат третичный (атактический) в бензоле; 10 — полибутилметакрилат третичный (изотактический) в бензоле; 11 — ПММА изотактический в бензоле; 12 — ПММА синдиотактический в бензоле.

что основную роль в динамическом двойном лучепреломлении этих систем (по крайней мере при значительных напряжениях сдвига) играет эффект

деформации макромолекул в потоке. Поэтому при количественной интерпретации экспериментальных данных для полимеров с гибкими цепными молекулами следует опираться на теории, учитывающие эту деформацию (раздел II, В).

При сопоставлении теории с экспериментом необходимо учесть влияние концентрационных эффектов, которые для рассматриваемых систем обычно играют весьма существенную роль.

1. Концентрационная зависимость (в отсутствие эффекта формы). Среди предложенных методов 187, 188, 96 экстраполяции экспериментальных данных на нулевую концентрацию наибольшего внимания заслуживает метод Петерлина, основанный на уравнениях (40)–(44). По этому методу экспериментальные данные Δn и χ , полученные для растворов одного и того же полимера, но различной концентрации C следует откладывать в виде зависимости $\Delta n/\Delta \tau = f\left(\frac{\Delta \tau}{C}\right)$

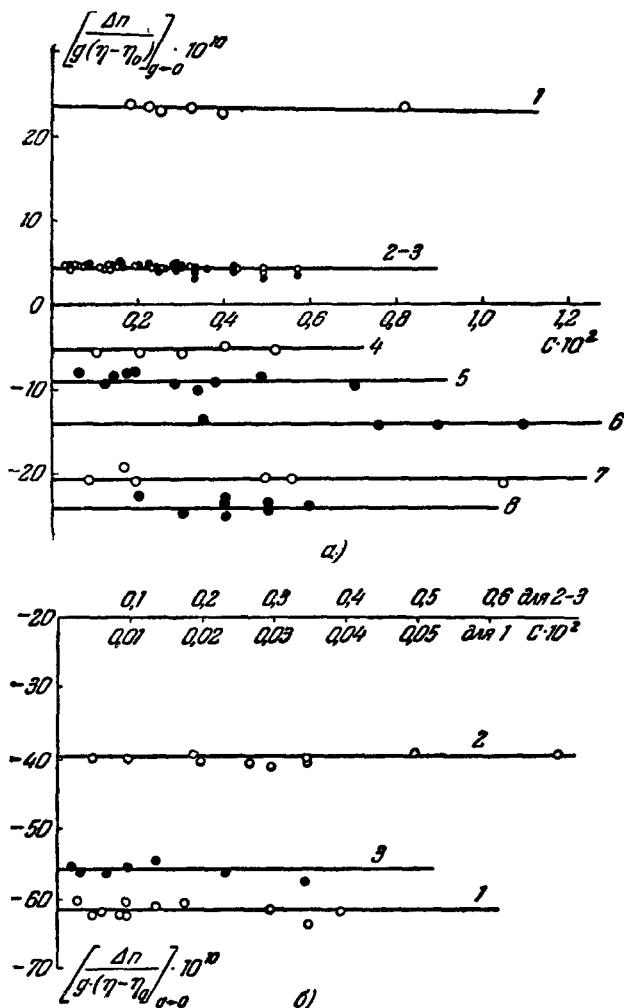
и $\chi = \chi\left(\frac{\Delta \tau}{C}\right)$, где $\Delta \tau = (\eta - \eta_0)g$ означает эффективное напряжение сдвига, а η — вязкость раствора концентрации C при градиенте скорости g . При этом согласно (43) и (42) данные,

Рис. 20. Анизотропия растворов при различных концентрациях.

а) 1 — этилцеллюлоза в тетраброметане, $M = (0,3—1) \cdot 10^4$; 2 — ● — полигиобутилен; в бензole; 3 — ○ — натуральный каучук, $M = (2,6—26) \cdot 10^4$ в бензole; 4 — полинафтилметакрилат в тетраброметане; 5 — полифенилметакриламид в о-толуидине; 6 — хлорфенилметакриламид в о-толуидине; 7 — карбооксифенилметакриламид в о-толуидине; 8 — поли-3,4-дихлорстиrol в тетраброметане; 9 — нитроцеллюлоза ($\nu = 2,8$), масштаб нижний (в циклогексаноне), $M = 1 \cdot 10^6$; 2 — полифенилнафталин в тетраброметане; 3 — трибензоатцеллюлозы в бромбензole.

соответствующие различным концентрациям, должны лежать на одну кривую.

а) Зависимость Δn от C . В области малых напряжений и сдвига ($g \rightarrow 0$) из (43) следует постоянство $\Delta n/\Delta \tau$ для всех концентраций. Этот результат подтверждается обширным экспериментальным материалом и иллюстрируется графиками рис. 19 и 20, где представлена зависимость $(\Delta n/\Delta \tau)_{g \rightarrow 0} = f(C)$ для ряда растворов в условиях $n_k \approx n_s$. Точки для данной системы полимер — растворитель ложатся на одну прямую, параллельную оси концентраций, независимо



не только от концентрации раствора, но и от молекулярного веса растворенного образца и степени его полидисперсности.

Это значит, что двойное лучепреломление во всех исследованных системах не только имеет концентрационную зависимость соответственно уравнению (43), но также изменяется с молекулярным весом M полимера в согласии с теорией Куна.

Таким образом, из измерений величины двойного лучепреломления раствора и его вязкости, выполненных в условиях $g \rightarrow 0$, используя (43), можно надежно определить сегментную анизотропию молекул полимера

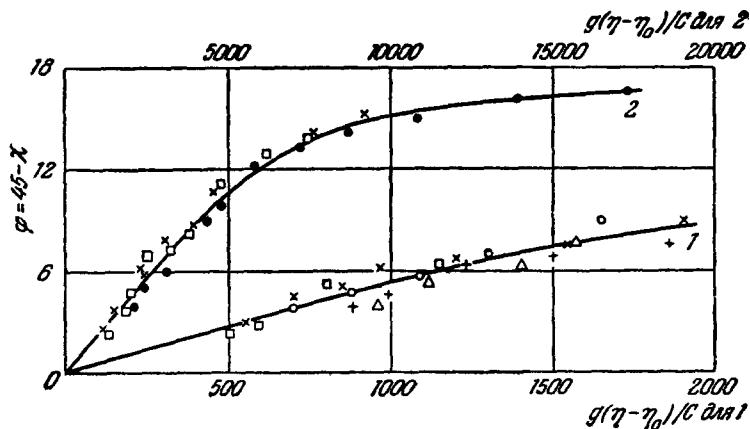


Рис. 21. Зависимость угла ориентации $\phi = \phi(\Delta\tau/C)$ для фракций полиметилметакрилата ($M=2,3 \cdot 10^6$) в двух растворителях¹⁹².
 1 — Растворитель — ацетон, $\eta_0=0,3 \cdot 10^{-2}$; $\times - C=0,98 \cdot 10^{-2}$; $+ - C=0,81 \cdot 10^{-2}$;
 $\circ - C=0,67 \cdot 10^{-2}$; $\Delta - C=0,55 \cdot 10^{-2}$; $\square - C=0,28 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3$; 2 — растворитель — смесь бромоформа и тетрабромэтана, $\eta_0=3 \cdot 10^{-2}$; $\bullet - C=0,23 \cdot 10^{-2}$; $\times - C=0,18 \cdot 10^{-2}$; $\square - C=0,12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$.

$a_1 - a_2$, не прибегая к исследованию концентрационных зависимостей Δn и η . Экспериментальные данные по концентрационной зависимости двойного лучепреломления в области больших напряжений и сдвигов, когда отчетливо проявляется отклонение от пропорциональности между Δn и $\Delta\tau$, значительно менее полны. Поэтому для получения величины $(\Delta n/C)_{C \rightarrow 0}$ в области больших g приходится прибегать к обычной графической экстраполяции экспериментальных данных на нулевую концентрацию.

б) Угол ориентации. Концентрационная зависимость угла ориентации изучалась в ряде работ^{149, 187-193}, результаты которых могут быть резюмированы следующим образом.

При достаточно малых концентрациях растворов в растворителях с малой вязкостью экспериментальные точки, представленные в координатах $\chi = \chi(\Delta\tau/C)$, группируются практически около одной кривой (рис. 21). С возрастанием концентрации наблюдается отклонение от этой закономерности, и в тем большей степени, чем больше градиент скорости и вязкость растворителя (рис. 22). Опыт показывает, что для всякой реальной системы полимер — растворитель может быть выбрана доступная для эксперимента область концентраций и градиентов скорости, в которой концентрационная зависимость угла ориентации близка к (42). Поэтому построение кривых $\chi = \chi(\Delta\tau/C)$ является полезным методом, облегчающим экстраполяцию экспериментальных значений к нулевой концентрации.

2. Зависимость χ и $\Delta\tau$ от напряжения сдвига. Уже в ранних работах⁷⁹ было обнаружено и в последующем подтверждалось^{29, 31, 42, 44, 189-193}, что экспериментальная зависимость $\chi_{C \rightarrow 0} = \chi(g)$ для предельно разбавленного раствора, качественно имея сходство с теоретической (27), (36) или (37), количественно с нею не совпадает.

При совмещении начальных наклонов теоретической и экспериментальной кривых $\chi = \chi(\beta)$ вторая при дальнейшем увеличении β имеет более пологий ход, нежели первая. В качестве иллюстрации приводится рис. 23. По-видимому, одной из основных причин этого расхождения является полидисперсность (см. рис. 9 и 13), практически неизбежная для всякой реальной фракции полимера. Вместе с тем следует принять во внимание также возможное влияние кинетической жесткости молекулярной цепи (не учтенное в уравнениях (27), (36) или (37)).

Рис. 22. Зависимость угла ориентации $\phi = \phi(\Delta\tau/C)$

для фракций полиметилметакрилата ($M=2,3 \cdot 10^6$) в тетрабромэтане ($\eta_0=15,3 \cdot 10^{-2}$) при температуре $7^\circ C$ ¹⁹².

1 — ○ — $C=0,03 \cdot 10^{-2}$; 2 — □ — $C=0,08 \cdot 10^{-2}$; 3 — × — $C=0,12 \cdot 10^{-2}$; 4 — + — $C=0,18 \cdot 10^{-2}$; 5 — ● — $C=0,363 \cdot 10^{-2} g/cm^3$.

В гантельной модели Куна внутренняя вязкость не только увеличивает начальный наклон кривой $\chi(\beta)$, но и приводит к более пологому ходу ее при больших β , приближая, таким образом, теоретическую кривую $\chi(\beta)$ к экспериментальной⁸⁷.

Моделируя молекулу упруго-вязкой сферой, Серф⁹⁷ показал, что при определенных свойствах модели можно получить теоретическую кривую $\chi(\beta)$, близкую к экспериментальной.

Таким образом, тот факт, что теоретическая зависимость $\chi(\beta)$ по уравнениям (36) или (37) лишь качественно соответствует экспериментальной, не представляется парадоксальным, поскольку в теории Зимма не учтен такой важный кинетический фактор, как внутренняя вязкость молекулы.

Аналогичная ситуация имеет место в отношении зависимости величины двойного лучепреломления от напряжения сдвига. Она иллюстрируется рис. 24, где, кроме теоретической кривой (по уравнению (26) при $\theta_f=0$), представлены экспериментальные значения $(\Delta n/C)_{C \rightarrow 0}$ для высокомолекулярной фракции ППТБФМА в зависимости от

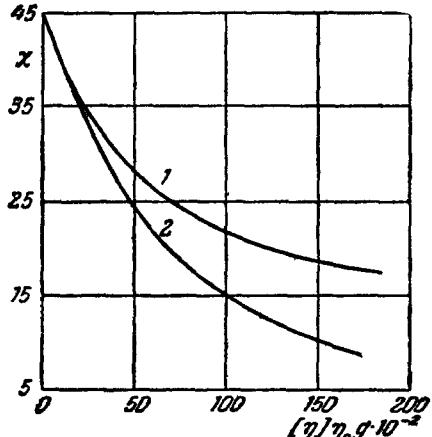
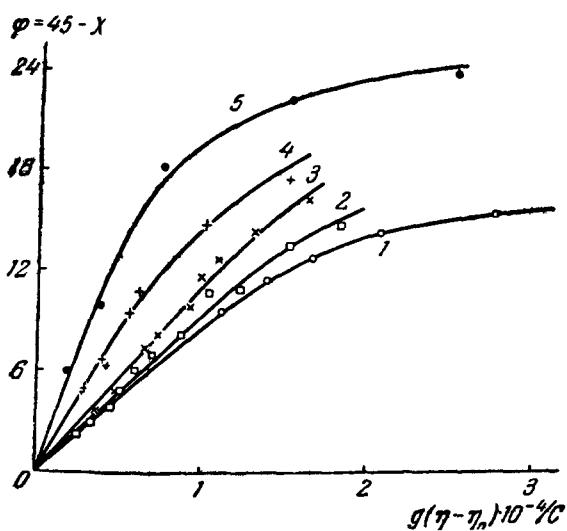


Рис. 23. Зависимость $\chi = \chi(\beta)$.
1 — Экспериментальная кривая для фракции полипаратретичного бутилфенилметакрилата (ППТБФМА, $M=7,4 \cdot 10^6$) в бромбензole^{200, 208}; 2 — по уравнению (27), начальные наклоны кривых совмещены подбором коэффициента в уравнении (27).

β или β_0 . Хотя вид теоретической и экспериментальной кривых качественно схож, однако при больших β экспериментальные кривые поднимаются значительно менее круто, чем теоретическая (при совпадении начальных наклонов).

Учет зависимости $[\eta]$ от напряжений сдвига (кривая 2) приближает экспериментальные данные к теоретическим. На это обстоятельство недавно обратил внимание Петерлин^{194, 195}.

Расхождение теории и эксперимента в области больших β может быть вызвано как неадекватностью гидродинамических параметров модели Кунна, так и неучетом влияния внутренней вязкости. Сравнение опытных данных с уравнением (35), основанным на более совершенной модели, приводит к лучшим результатам, однако не устраняет полностью указанных различий.

Следует указать, что хотя экспериментальные зависимости $\Delta n = f(\beta)$ и $\chi = \chi(\beta)$ каждая в отдельности расходятся с теоретическими (26) и (27), однако непосредственное соотношение между Δn и χ , выраженное уравнением (44), хорошо подтверждается экспериментальными данными в широкой области концентраций и напряжений сдвига^{58, 196-198}. Этот факт указывает на то, что расхождения между теорией и опытом, найденные в ориентации и величине двойного лучепреломления, определяются сходными механизмами. Возможно, что существенная роль в этих механизмах принадлежит кинетической жесткости молекулярных цепей, затрудняющей разворачивание их в потоке.

3. Сравнительная роль ориентации и деформации при малых напряжениях сдвига. Если на основании имеющихся экспериментальных данных можно с уверенностью утверждать, что эффект Максвелла в растворах цепных молекул при больших напряжениях сдвига в основном вызван деформацией макромолекул, то вопрос о сравнительной роли их деформации и ориентации в слабом потоке требует специального обсуждения.

В ряде работ^{96, 173} изучалась зависимость характеристической величины угла ориентации $[\phi/g]$ от вязкости растворителя η_0 . Объектами исследования служили растворы фракций полистирола. Интервал измерения η_0 охватывал область от 0,6 до 4 сантимуаз.

Найденная зависимость $[\phi/g] = f(\eta_0)$ во всех случаях имеет вид наклонной прямой, отсекающей на оси $[\phi/g]$ отрезок конечной длины, т. е. соответствует уравнению (38) или прямой 2 рис. 8. Этот результат показывает, что для исследованных образцов полистирола в указанной области изменения η_0 основную роль в двойном лучепреломлении играет деформация молекул.

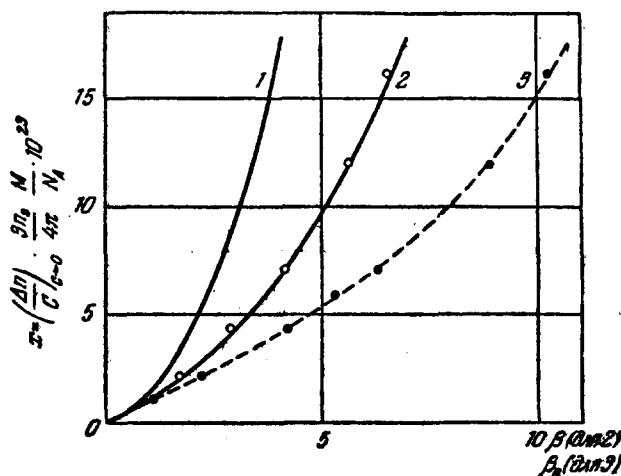


Рис. 24. Зависимость двойного лучепреломления $(\Delta n/C)_{C \rightarrow 0}$ от напряжения сдвига.

1 — По уравнению (26); 2 — экспериментальные данные для фракции ($M=24 \cdot 10^6$) ППТБФМА в бромбензоле 193.200 в зависимости от $\beta=M [\eta]_0 g/RT$; 3 — то же, в зависимости от $\beta=M [\eta]_0 g/RT$, где $[\eta]_0=\lim_{g \leftarrow 0} [\eta]$.

В ряде других работ изучалась зависимость $[\phi/g]$ от M при неизменном η_0 , в растворителях с незначительной вязкостью ($\eta_0 < 2 \cdot 10^{-2}$).

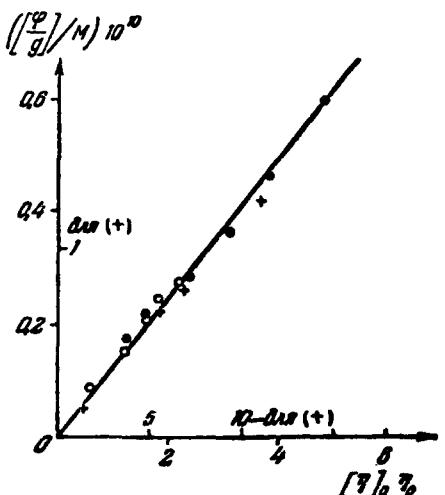


Рис. 25. $[\phi/g]/M$ как функция $[\eta]_0 \eta_0$ для растворов фракций некоторых полимеров.

● — Полистирол в бензole ¹⁸⁹ (M от $0,9 \cdot 10^6$ до $5,2 \cdot 10^6$), $\eta_0 = 0,65 \cdot 10^{-2}$; ○ — полизобутилен в гексане ¹⁹⁰ (M от $1,24 \cdot 10^6$ до $9,8 \cdot 10^6$), $\eta_0 = 0,32 \cdot 10^{-2}$; + — полипаратретицильный бутилфенилметакрилат (ППТБФМА) в бромбензоле ⁹⁹ (M от $1,1 \cdot 10^6$ до $24 \cdot 10^6$), $\eta_0 = 1,13 \cdot 10^{-2}$ (в малом масштабе).

наклонам начальных прямых рис. 25 и 26, приведены в табл. VI. По порядку величины они лежат в пределах, предсказываемых теорией для различных моделей, а также близки к значениям a , приведенным в табл. IV. Недостаток систематического экспериментального материала в настоящее время не позволяет сказать, в какой мере различия в полученных значениях a являются выражением структурных особенностей исследованных систем полимер — растворитель и не связаны с погрешностями опыта.

Однако приведенные данные несомненно показывают, что динамическое двойное лучепреломление раствора цепочного полимера в растворителях с малой вязкостью η_0 в области малых напряжений сдвига Δt является ориентационным эффектом, переходящим в эффект деформационный при возрастиании η_0 или Δt . Это обстоятельство имеет существенное значение,

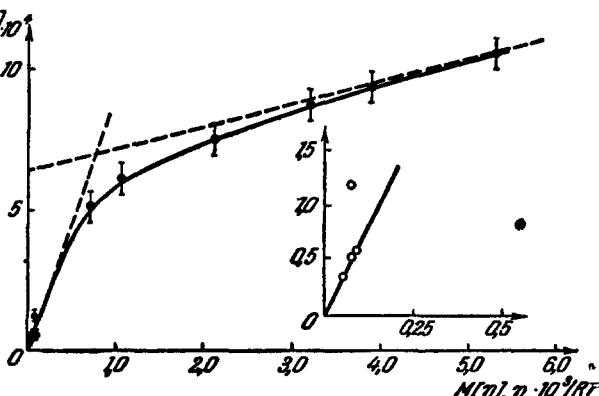


Рис. 26. Зависимость $[\phi/g] = f(M[\eta_0]\eta_0/RT)$ для фракции ПММА ($M = 2,3 \cdot 10^6$). Интервал η_0 от $0,3 \cdot 10^{-2}$ до $15 \cdot 10^{-2}$ нуаз ¹⁹².

так как позволяет в условиях малых η_0 и g применять к растворам цепных макромолекул теорию ориентации жестких частиц, а также использовать экспериментальные значения $[\phi/g]$ для определения коэффициентов вращательной диффузии молекул, получая таким образом информацию об их размерах в растворе. Кроме того, в ряде случаев эти данные

Таблица VI

Величина коэффициента a в уравнении (33) для некоторых полимеров в растворе

Полимер	Растворитель	$\eta_0 \cdot 10^2$	$M \cdot 10^{-6}$	a
Полистирол ^{42,44}	Толуол	0,60		0,85
	Метилэтилкетон	0,40	{ } 0,45—1,9	1,0
Полистирол ¹⁸⁹	Бензол	0,65	0,9—5,2	0,33
Полистирол ¹⁹¹	Бромоформ	2,0	0,57—4,3	0,32
ППТБФМА ⁹⁹	Бромбензол	1,13	1,1—24	0,3
Полизобутилен ¹⁹⁰	n -Гексан	0,32	1,2—9,8	0,34
Нитроцеллюлоза ²⁰⁰	Этилацетат	0,45		2,0
	Бутилацетат	0,22	{ } 0,15—1,0	1,0
	Циклогексанон	2,15		0,85
Каучук (ruber) ¹⁹⁹	Бензол	0,65		0,30
Полиметилметакрилат ¹⁹²	Ацетон	0,30		0,60
	Метилэтилкетон	0,40	{ } 2,3	0,60
	Бутилацетат	0,72		0,60
	Бромоформ	2,0		0,70

могут быть использованы для определения молекулярного веса. Что касается количественного согласия теории внутренней вязкости цепных молекул с данными опыта, в частности зависимости второго члена уравнения (38) от молекулярных параметров M и $[\eta]$, то этот вопрос требует еще дальнейшего изучения.

4. Характеристическая величина двойного лучепреломления и оптическая анизотропия макромолекул. В табл. VII приведены величины сегментной анизотропии $a_1 - a_2$ для ряда полимеров, вычисленные по экспериментальным значениям $(\Delta n / \Delta t)_{g \rightarrow 0}$ или $[n] / [\eta]_0$ (полученным в условиях $n_k = n_s$, см. рис. 19 и 20) с использованием формул (43) или (30). Величина $a_1 - a_2$ является важной характеристикой микроструктуры цепи и не зависит от ее длины (если последняя достаточно велика). Вопрос о влиянии качества растворителя на измеряемую величину $[n] / [\eta]$, а следовательно, и $a_1 - a_2$, рассматривался в работе ²⁰¹. Была исследована температурная зависимость растворов полизобутилена ($M = 5 \cdot 10^6$) в бензole (θ - растворитель при $24^\circ C$) и поли-3,4-дихлорстиrolа ($M = 2 \cdot 10^5$) в тетрабромэтане (θ -растворитель при $41^\circ C$). В обоих случаях инкремент dn/dC в системе не превышал 0,003, и следовательно, влияние эффекта формы было исключено.

Полученные результаты приведены в табл. VIII.

Увеличение $[\eta]$ более чем вдвое с повышением температуры в обоих случаях сопровождается пропорциональным возрастанием $[n]$. При этом $[n] / [\eta]$ и сегментная анизотропия $a_1 - a_2$ в пределах погрешности опыта остаются неизменными.

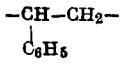
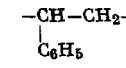
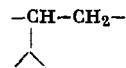
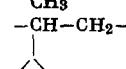
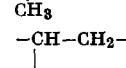
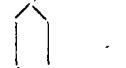
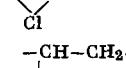
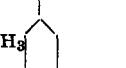
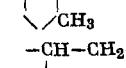
Этот результат показывает, что величина $a_1 - a_2$ в первом приближении не зависит от термодинамического взаимодействия молекулярной цепи с растворителем. Он означает, что процесс набухания молекулярного клубка в хорошем растворителе в первом приближении следует

Таблица VII
макромолекул

Анизотропия сегмента $a_1 - a_2$ и мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$
некоторых полимеров

Полимер	Формула	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \times 10^{25} \text{ см}^3$
1. Полиэтилен (ПЭТ)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Ксиол	+50	+7
2. Полипропилен (ПП) (атактик и изотактический)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3 CH_3 $-\text{C}-\text{CH}_2-$ CH_3	Тетрахлорметан	+30	+3,5
3. Полизобутилен (ПИБ)		Бензол	+50	+8,2
4. Полибутадиен (ПБ)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Бензол	+30	+4,3
5. Натуральный каучук (НК)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{G} & = & \text{C} \\ / & & \backslash \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & & \end{array}$	Бензол, толуол	+50	
6. Гуттаперча (ГУТ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ / & \backslash \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & & \\ & & \text{C} \\ & & / & \backslash \\ & & \text{H} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & & \text{C} & \text{C} \\ & & / & \backslash \\ & & \text{H} & \text{CH}_2 \end{array}$	Бензол	+85	
7. Полиэтилен-терефталат (ТЭН)	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{--C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	Дихлорэтан-фенол 1 : 1	+70	
8. Поли-1,4-диизопропенилбензол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	Бромоформ	+78	
9. Поли-4,4'-диизопропенилдифенилэтан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Бромоформ	+142	
10. Полидиметилсилоксан (ПДМС)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Бензин	+4,7	+0,96
11. Полиметилфенилсилоксан (ПФМС)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Бензин	-66	-13,5
12. Полиакрилонитрил (ПАН)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{C} \equiv \text{N}$	Диметилформамид	-23	-1,8
13. Поливинилпирролидон (ПВП)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ N $\text{H}_2\text{C} \quad \text{C=O}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2$	Бензиловый спирт	-75	-10

Продолжение таблицы VII

Полимер	Формула	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \times 10^{25} \text{ см}^3$
14. Полистирол атактический (ПС)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бромоформ	-145	-18
15. Полистирол изотактический (ПСИ)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бромоформ	-224	-23
16. Поли- <i>p</i> -метилстирол атактический (П <i>p</i> МС)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бромоформ	-147	-20
17. Поли- <i>p</i> -метилстирол изотактический (П <i>p</i> МСИ)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бромоформ	-140	-19
18. Поли-пара-хлорстирол (ПХС)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бромоформ	-230	-35
19. Поли-2,5-диметилстирол (П-2,5-ДМС)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бромоформ	-180	-25
20. Поли-2,5-дихлорстирол (П-2,5-ДХС)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бромоформ	-265	-30
21. Поли-3,4-дихлорстирол (П-3,4-ДХС)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Тетрабромэтан	-300	-25
22. Поли- β -ванилилнафталин (П β ВН)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Тетрабромэтан	-430	-30
23. Поливинил-акетат (ПВА)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бензол Толуол	+5,4 +13,5	+0,8 +2,0
24. Полиметилакрилат (ПМА)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Бензол Толуол	+17 +26	+2,5 +3,6

Продолжение таблицы VII

Полимер	Формула	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \times 10^{25} \text{ см}^3$
25. Поли- <i>n</i> -бутилакрилат (П <i>n</i> БА)	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	Бензол Толуол	-11 -6,5	-1,5 -0,87
26. Полиметилметакрилат (ПММА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	Бензол	+2	+0,3
27. Полиметилметакрилат изотактический (ПММАИ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	Бензол	+25	+3,5
28. Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат атактический (П <i>n</i> БМА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	Бензол	-14	-2,1
29. Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат изотактический (П <i>n</i> БМАИ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	Бензол	-2	-0,3
30. Полибутилметакрилат третичный (ПтБМА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Бензол	+2,1	+0,3
31. Полибутилметакрилат третичный изотактический (ПтБМАИ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Бензол	+19,8	+3,0
32. Полифенилметакрилат (ПФМА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Бромбензол	-10,5	-1,5
33. Поли-паратретичный бутилфенилметакрилат (ППТБФМА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \end{array}$	Бромбензол	-90	-7,5
34. Поли-β-нафтилметакрилат (ПβНМ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Тетрабромэтан	-60	-8,5
35. Полифенилметакриламид (ПФМАМ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<i>o</i> -Толуидин	-403	-13
36. Полихлорфенилметакриламид (ПХФМАМ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$	<i>o</i> -Толуидин	-160	-20

Продолжение таблицы VII

Полимер	Формула	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \times 10^{25} \text{ см}^3$
37. Карбоэтокси-фенилметакриламид (КЭФМАМ)		o-Толуидин	-230	-23
38. Этилцеллюлоза (ЭЦ)		Тетрахлорметан	+430	+21
39. Нитроцеллюлоза (НЦ)		Циклогексанон	-300	-18
40. Трибензоатцеллюлозы (ТБЦ)		Бромбензол	-914	-90

Таблица VIII

Характеристические, гидродинамические и оптические постоянные полимеров при различных температурах²⁰¹

$t^\circ, \text{ С}$	$\eta_0 \cdot 10^2$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[n] \cdot 10^8$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$
Поли-3,4-дихлорстирол в тетраброметане						
41	6,35	0,15	-3,9	-24,9	1,6265	-304
45	5,79	0,25	-6,6	-25,2	1,6241	-312
50	5,20	0,36	-9,6	-26,5	1,6221	-321
Полизобутилен в бензole						
24	0,625	2,4	10,3	4,3	1,499	51
30	0,562	3,5	14,0	4,0	1,494	52
40	0,492	4,9	20,6	4,2	1,488	54
50	0,437	5,6	24,1	4,3	1,480	56

моделировать не увеличением длины сегмента, но изменением характера распределения сегментов — от гауссова до негауссова. Величина же сегмента и его оптическая анизотропия при этом остаются практически неизменными, определяясь близкодействием, т. е. скелетной жесткостью молекулярной цепи. Следует, однако, заметить, что известны случаи специфического взаимодействия растворителя с молекулярной цепью, которое, не меняя заметным образом ее конформационных свойств (равновесной гибкости), приводит к весьма значительным изменениям анизотропии мономерного звена, а следовательно, и анизотропии сегмента.

5. Эффект макроформы. а) Зависимость от показателя преломления растворителя n_s . Параболическая зависимость двойного лучепреломления от показателя преломления растворителя была экспериментально установлена для ряда полимеров^{81, 79, 187, 29, 202-204, 219, 220}. В качестве иллюстрирующих примеров на рис. 27 приводятся кривые

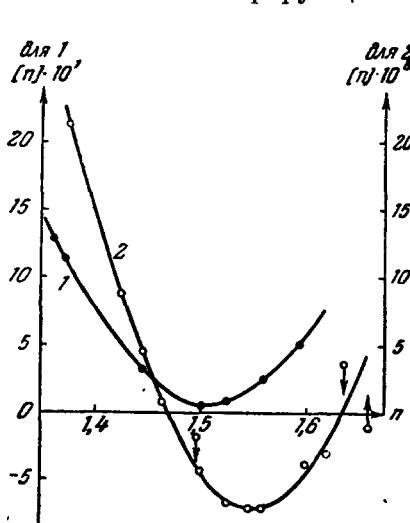


Рис. 27. Зависимость $[n] = f(n_s)$:
1 — для ППТБФМА²⁰³ ($M=0,57 \cdot 10^6$,
 $n_k=1,55$); 2 — для ПММА²⁰² ($M=4,2 \cdot 10^6$,
 $n_k=1,50$).

$[n] = f(n_s)$ для полиметилметакрилата (собственная анизотропия положительна) и ППТБФМА (собственная анизотропия отрицательна). В согласии с уравнениями (29), (31) и (32), на обоих графиках минимум параболы соответствует условию $n_k = n_s$. Наблюдаемый иногда разброс экспериментальных точек связан не только с погрешностями опыта, но и может быть вызван различным характером взаимодействия полимера с разными растворителями (ср. раздел III, Б, 9, ж). По этой причине не следует применять смеси двух растворителей с разными n_s ⁷⁹. Величина $[n]$, (см. (32)) определяется по экспериментальным значениям $[n]$ и $[n]_k$ с помощью выражения²⁰²

$$[n]_f = [n] - [n]_k \frac{[\eta]}{[\eta]_k} \frac{n_k}{n_s} \left(\frac{n_s^2 + 2}{n_k^2 + 2} \right)^2, \quad (46)$$

где величины с индексом k относятся к растворителю, в котором отсутствует эффект формы.

В табл. IX представлены результаты для фракций ПММА. Осевые отношения p молекулярных клубков и коэффициенты Флори Φ вычислены по экспериментальным данным с применением уравнений (39) и (32) соответственно. Полученная асимметрия формы макромолекул находится в хорошем согласии с вычислением ($p \approx 2$), предсказываемой статистической теорией цепных молекул³, а величина коэффициента Φ соответствует значениям, получаемым обычно методом светорассеяния.

Таблица IX

Асимметрия формы молекулярного клубка p и коэффициент Флори Φ , вычисленные по экспериментальным значениям двойного лучепреломления формы $[n]_f$ для фракций полиметилметакрилата ($M=4,2 \cdot 10^6$) в различных растворителях²⁰² (функция $f(p) = b_0 f_0 (L_2 - L_1)$ входит в (39))

Растворитель	n_s	$\eta_0 \cdot 10^2$	$[\eta], \frac{см^3}{г}$	$[n] \cdot 10^7$	$[n]_f \cdot 10^7$	$f(p)$	p	$\Phi \cdot 10^{-23}$
Ацетон	1,359	0,35	370	13,0	12,5	27	2,4	2,6
Этилацетат . . .	1,372	0,51	445	11,5	11,0	27	2,4	2,6
Хлороформ . . .	1,450	0,59	845	3,34	2,3	31	2,5	3,0
Толуол	1,498	0,59	387	0,48	0	—	—	—
Хлорбензол . . .	1,523	0,80	595	0,87	0,11	13	1,9	1,3
Бромбензол . . .	1,560	1,17	565	2,55	1,81	21	2,2	2,0
Бромоформ . . .	1,598	2,08	592	5,00	4,22	18	2,0	1,8

б) Зависимость от молекулярного веса. Характерной особенностью эффекта макроформы является его зависимость от молекулярного веса, которая отличается от соответствующей зависимости эффекта собствен-

ной анизотропии. Если суммарную величину $[n]/[\eta]$, определяемую экспериментально для ряда фракций одного и того же полимера в определенном растворителе, построить графически как функцию $M/[\eta]$, то в соответствии с уравнениями (29)–(32) и (39) точки должны лежать на прямую, наклон которой позволяет определить Φ или $p = H/Q$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — сегментную анизотропию (включая и анизотропию микроформы). Иллюстрацией служит рис. 28, где приведены соответствующие зависимости для некоторых полимеров. Существенно, что наличие наклона прямой $[n]/[\eta] = f(M/[\eta])$ является прямым указанием на заметную роль эффекта макроформы в наблюдаемом двойном лучепреломлении, так как не только собственная анизотропия, но и эффект микроформы приводят к зависимости $[n]/[\eta]$ от M (или от $M/[\eta]$) в виде прямой, параллельной оси абсцисс (см. (31)). Это обстоятельство может быть практически использовано для выделения эффекта макроформы из суммарного двойного лучепреломления. Горизонтальными пунктирными прямыми на рис. 28 изображена соответствующая зависимость, полученная для тех же полимеров в растворителях, где отсутствует эффект формы. Наклонные и соответствующие им горизонтальные прямые пересекают ось ординат практически в одной точке. Это значит, что эффект формы, наблюдаемый в растворах гибких цепных полимеров, молекулярный вес которых выше 10^5 , можно практически считать эффектом макроформы $[n]_f$, не принимая во внимание значительно уступающий ему по величине эффект микроформы $[n]_{fs}$.

В табл. X приведены значения фактора асимметрии p и коэффициентов Флори Φ , вычисленные для некоторых полимеров по наклонам прямых рис. 28.

Разброс полученных величин Φ довольно значителен. Однако гораздо существеннее то, что абсолютное значение этих величин близко к $2 \cdot 10^{23}$ — наиболее вероятному значению Φ . Это обстоятельство показывает, что гидродинамические и оптические свойства молекулярной модели, положенной в основу уравнений (32) и (39), адекватно отражают поведение цепных молекул полимеров в растворах.

в) *Зависимость от концентрации.* Концентрационная зависимость двойного лучепреломления формы особенно специфична.

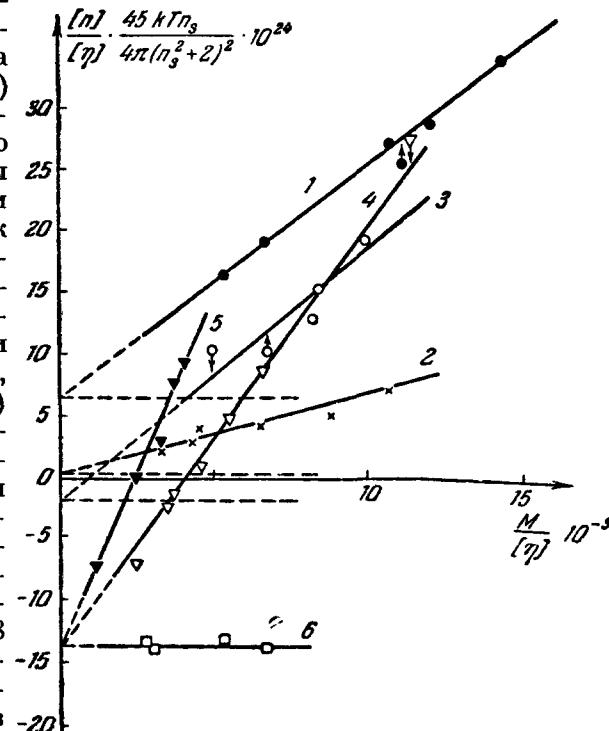


Рис. 28. Зависимость $([n]/[\eta]) = [45kTn_s/4\pi(n_s^2+2)^2]$.
 1 — ● — ПИБ в гексане 190; 2 — × — ПДМС в толуоле 205;
 3 — ○ — ПБМА в этилацетате 207; 4 — ▽ — полистирол 210;
 5 — ▽ — в диоксане, $n_h - n_s = 0,18$; 6 — — в бутаноне
 $n_h - n_s = 0,22$; 6 — — в бромоформе, $n_h - n_s \approx 0$.

Если увеличение гидродинамического взаимодействия макромолекул при возрастании концентрации учесть, по Петерлину, заменой β на β^* (равенство (41)), то в области $\beta \rightarrow 0$ вместо (26) получим

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_{g \rightarrow 0} = \left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0} = \frac{4\pi}{3n_s kT} \left(\theta_i^* + \theta_{fs}^* + \frac{9}{4} \theta_f^* \right), \quad (47)$$

где знак * указывает на то, что соответствующая величина получена для раствора конечной концентрации. $\theta_i^* = \theta_i$ от концентрации не зависит (см. раздел III, Б, 1). При концентрациях $C < 10\%$ концентрационной

Таблица X

Асимметрия формы молекулярного клубка $p = H/Q$ и коэффициент Флори Φ , вычисленные по экспериментальной величине эффекта макроформы

Полимер	$M \cdot 10^{-6}$	Растворитель	p	$\Phi \cdot 10^{-23}$
Полидиметилсиликсан ²⁰⁵	0,15—3,0	Толуол	1,6	0,9
Полизобутилен ¹⁹⁰	0,6—9,8	Гексан	2,0	1,6
Полистирол ^{81, 211}	0,45—1,92	Толуол, бутанон	2,1	1,8
		Бутанон	1,9	1,5
Полиметилметакрилат ^{202, 81, 206}	См. таблицу IX		2,2	2,1
н-Полибутилметакрилат ²⁰⁷	0,96—2,2	Этилацетат	2,0	1,6
Полисарратретичный бутил-фенилметакрилат ²⁰⁸	0,2—9,3	Четыреххлористый углерод	2,3	2,5
Полифенилметакриламид ²⁰⁹	0,16—1,6	Этилацетат	2,1	1,8
Полипаракарбօօтօքիֆենիլ-метакриламид ²⁰⁹	0,22—1,14	Этилацетат	2,2	2,0

зависимостью θ_{fs}^* практически также можно пренебречь, положив $\theta_{fs}^* \approx \theta_{fs}$. Напротив, θ_f^* с увеличением C быстро убывает от значения $\theta_f^* = \theta_f$ (при $C \rightarrow 0$) до нуля (при достаточно больших C). Этот эффект является совершенно общим^{203, 209—214, 190} для всех систем полимер — растворитель. Для полимеров с отрицательной собственной анизотропией он может сопровождаться переменой знака двойного лучепреломления при увеличении C ^{210, 212}. Наблюдаемое уменьшение θ_f^* объясняется²¹⁰ заполнением объема раствора молекулярными клубками, их взаимным проникновением и связанным с этим уменьшением оптической неоднородности системы при увеличении C . Наблюдаемый эффект определяется величиною $[\eta]C$, характеризующей долю объема, занятого клубками в растворе, и может быть выражен равенством

$$\theta_f^* = \theta_f (1 - k_1 [\eta] C + k_2 [\eta]^2 C^2 + \dots), \quad (48)$$

где k_1 и k_2 — постоянные коэффициенты.

Справедливость (48) была показана экспериментально для ряда полимеров. Иллюстрацией служит рис. 29, где представлена зависимость θ_f^*/θ_f от $[\eta]C$ для ряда фракций ПКЭФМА в этилацетате²⁰⁹ и полизобутилена в гексане¹⁹⁰. Точки, соответствующие образцам с молекулярными весами, покрывающими интервал от $0,2 \cdot 10^6$ до $10 \cdot 10^6$, группируются около одной кривой. Для многих исследованных систем найденные значения k_1 лежат в пределах от 0,3 до 0,4.

Для определения анизотропии формы в области больших концентраций оказывается полезным метод фотоупругости в применении к полимеру, набухшему в растворителях с разными показателями преломления²¹⁵. При этом анизотропия формы отчетливо выявляется даже в системах, где

концентрация полимера достигает 50% и более. Можно показать²¹⁵, что в этих условиях практически она сводится к эффекту микроформы.

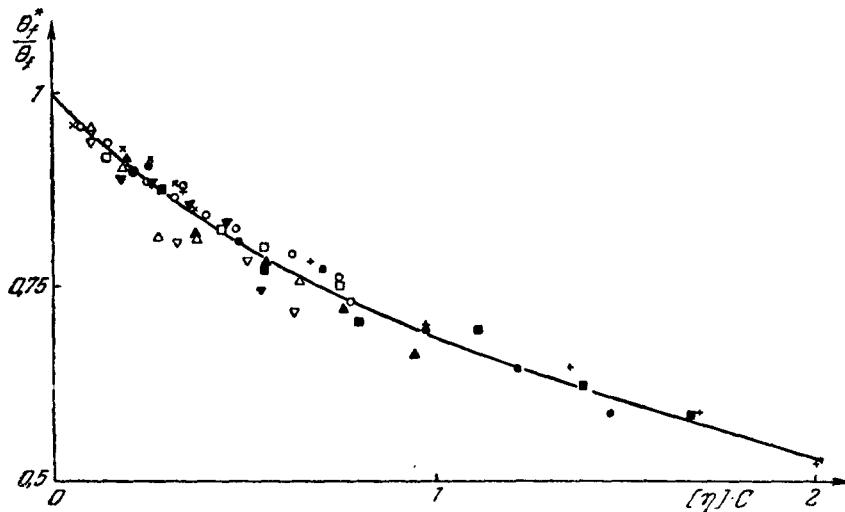


Рис. 29. Концентрационная зависимость относительной анизотропии формы θ_f^*/θ_f для фракций ПИБ в гексане¹⁹⁰ и ПКЭФМА в этилацетате²⁰⁹.

ПИБ: + — $M = 9 \cdot 10^6$, $[\eta] = 680 \text{ см}^3/\text{г}$; ■ — $M = 6,9 \cdot 10^6$, $[\eta] = 590 \text{ см}^3/\text{г}$; ▲ — $M = 5,3 \cdot 10^6$, $[\eta] = 490 \text{ см}^3/\text{г}$; ▲ — $M = 4,3 \cdot 10^6$, $[\eta] = 380 \text{ см}^3/\text{г}$; ▽ — $M = 1,2 \cdot 10^6$, $[\eta] = 180 \text{ см}^3/\text{г}$. ПКЭФМА: □ — $M = 1,136 \cdot 10^6$, $[\eta] = 1,09 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$; × — $M = 1,045 \cdot 10^6$, $[\eta] = 1,02 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$; ○ — $M = 0,760 \cdot 10^6$, $[\eta] = 0,79 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$; Δ — $M = 0,539 \cdot 10^6$, $[\eta] = 0,60 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$; ▽ — $M = 0,226 \cdot 10^6$, $[\eta] = 0,30 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$.

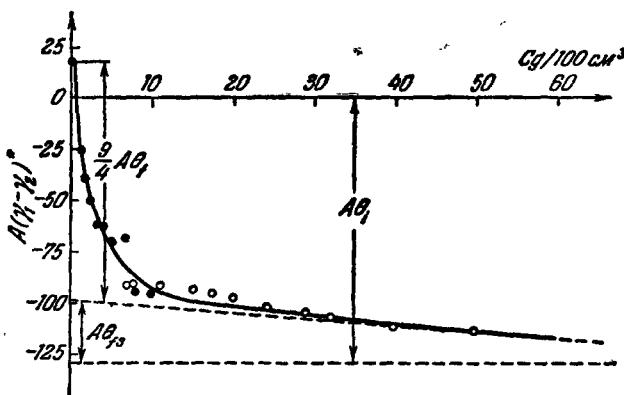


Рис. 30. Концентрационная зависимость анизотропии формы полистирола в диоксане,

$$A(\gamma_1 - \gamma_2)^* = \frac{3nkT}{4\pi} \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right), A = \frac{5}{3} \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot 10^{25}.$$

- — двойное лучепреломление в потоке²¹², $M = 0,7 \cdot 10^6$;
- — фотоэластический эффект в набухшем полимере²¹⁵.

На рис. 30 представлена полная эффективная анизотропия макромолекулы полистирола ($M = 0,7 \cdot 10^6$)

$$(\gamma_1 - \gamma_2)^* = \frac{3nkT}{4\pi} \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_{g \rightarrow 0}$$

в диоксане при различных концентрациях раствора, по данным двойного лучепреломления в потоке и фотоупругости геля. Уже при концентрациях

$C > 10\%$ наблюдаемый эффект формы практически вызывается только микроформой цепи.

г) *Зависимость от качества растворителя.* Если улучшение термодинамического качества растворителя вызывает параллельное увеличение собственного двойного лучепреломления $[n]_f$ и вязкости $[\eta]$ раствора (см. табл. VIII), то в отношении эффекта формы получается совершенно другой результат.

Иллюстрацией служит табл. XI, где представлены результаты измерений характеристической вязкости и двойного лучепреломления фракций полибутилметакрилата в изопропаноле²⁶² (θ -растворитель при $t = 21,5^\circ \text{C}$). Объемные эффекты, резко изменяя размеры молекулярных клубков в растворе (т. е. $[\eta]$), мало сказываются на величине двойного лучепреломления формы $[n]_f$.

Этот результат соответствует уравнению (39), согласно которому $[n]_f$ с улучшением качества растворителя может изменяться лишь постолько, поскольку меняется функция асимметрии формы $b_0 f_0 (L_2 - L_1)$. Значения p , вычисленные по (39) с использованием экспериментальных величин $[n]_f$, показывают, что объемные эффекты, сильно увеличивая размеры макромолекул, лишь весьма незначительно изменяют асимметрию их формы. Теоретический расчет подтверждает этот вывод²¹⁶.

Таблица XI

Характеристическая вязкость $[\eta]$, двойное лучепреломление формы $[n]_f$, асимметрия p и анизотропия формы θ_f макромолекул полибутилметакрилата в изопропаноле при различных температурах t (см. ²⁶²)

Фракция	$t, ^\circ\text{C}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	$[n]_f \cdot 10^8$	p	$\theta_f \cdot 10^{25} \text{ см}^3$
1. $M = 6,4 \cdot 10^6$	45	2,72	55	2,06	152
	30	1,68	50	2,00	223
	25	1,17	45	1,95	288
	21,5	0,74	44	1,90	405
2. $M = 2,2 \cdot 10^6$	45	1,51	27	2,30	134
	30	0,98	24	2,20	184
	25	0,76	22	2,15	217
	21,5	0,54	20	2,10	278
3. $M = 2,0 \cdot 10^5$	52	0,29	1,82	2,10	47
	25	0,174	1,69	2,00	73
	21	0,151	1,77	2,06	88

Таким образом, разбухание молекулярного клубка в растворе за счет сил дальнодействия происходит практически изотропно как в смысле неизменности сегментной анизотропии макромолекулы, так и в отношении ее геометрической формы. При этом разбухание макромолекулы сопровождается уменьшением ее анизотропии макроформы θ_f (см. формулу (47) и табл. XI), как это предсказывает уравнение (22).

6. Эффект микроформы и жесткость цепи. Рис. 30 наглядно иллюстрирует, что в разбавленных растворах ($C \rightarrow 0$) даже для полимера сравнительно невысокого молекулярного веса ($M = 7 \times 10^4$) отношение θ_{fs}/θ_f не более 20%. Для образцов более высокого моле-

кулярного веса оно еще меньше, и при M порядка нескольких сот тысяч для гибкой цепи ролью микроформы в общем эффекте формы практически можно пренебречь.

Ситуация коренным образом меняется для жесткой цепи. Сравнение (22) с (24) или (31) с (32) показывает, что увеличение размеров макромолекулы (т. е. увеличение v , s и $[\eta]_0$) при неизменном M сопровождается возрастанием относительного значения θ_{fs} и $[n]_{fs}$ по сравнению с θ_f и $[n]_f$. Поэтому для цепей с большой равновесной жесткостью двойное лучепреломление формы практически определяется эффектом микроформы, тогда как эффектом макроформы можно пренебречь.

Примером таких полимеров являются производные целлюлозы.

На рис. 31 кривыми 1—6 представлена величина $(\Delta n/\Delta t)g \rightarrow 0$ для фракций нитроцеллюлозы в бутилацетате ($n_k - n_s = 0,10$) как функция $[\eta]C$. Пунктирные прямые изображают ту же зависимость и для тех же образцов в растворителе, где эффект формы отсутствует (циклогексанон) ^{200, 208}. В отличие от графиков, приведенных на рис. 29 и 30, анизотропия формы для нитроцеллюлозы практически не зависит от концентрации и поэтому должна быть приписана эффекту микроформы.

В этом же убеждают результаты применения формул (30), (31), (32) и (39) к полученным экспериментальным данным. Если предположить, что экспериментально определяемая анизотропия формы вызвана эффектом макроформы $[n]_f$, то значения p , вычисленные по (39), оказываются в десятки, а значения Φ (вычисленные по (32)) в сотни раз превышающими величины, соответствующие гауссовым клубкам, что совершенно исключает правильность сделанного предположения.

Таблица XII

Анизотропия формы и параметр термодинамической жесткости (s) для фракций нитроцеллюлозы в бутилацетате

$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \times 10^{-2}$	$[n] \cdot 10^8$	$[n]_f \times 10^8$	$[n]_{fs} \times 10^8$	$s^*)$	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \times 10^{-2}$	$[n] \cdot 10^8$	$[n]_f \times 10^8$	$[n]_{fs} \times 10^8$	$s^*)$
1,03	37	-1160	6,1	1170	32	0,525	21,3	-500	3,1	430	20
0,814	28,9	-750	4,8	680	24	0,425	13,0	-270	2,5	280	22
0,778	27,6	-650	4,6	580	21	0,453	5,75	-413	0,9	100	18

*) Число мономерных единиц (длиною 10,3 Å) в сегменте.

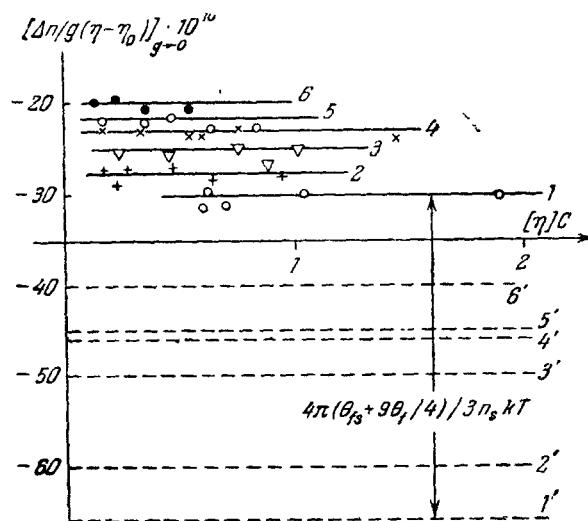


Рис. 31. Зависимость $(\Delta n/\Delta t)$ для фракций нитроцеллюлозы в бутилацетате ^{200, 208}.

1 — $M = 1,03 \cdot 10^6$; 2 — $M = 8,14 \cdot 10^5$; 3 — $M = 7,78 \cdot 10^5$;
4 — $M = 5,2 \cdot 10^5$; 5 — $M = 4,25 \cdot 10^5$; 6 — $M = 1,53 \cdot 10^5$.

Напротив, предположение, что весь наблюдаемый эффект формы практически является эффектом микроформы $[n]_{fs}$, приводит (по формуле (31)) к совершенно разумным значениям s (см. табл. XII), согласующимся с результатами других методов^{217, 218}.

При этом величина $[n]_f$ (вычисленная по (32) со значением $\Phi = 2 \cdot 10^{23}$) оказывается на два порядка меньшее величины $[n]_{fs}$. Аналогичные результаты были получены для этилцеллюлозы²⁰⁴ и трибензоатцеллюлозы²⁰⁰, а также для ДНК^{174, 175}. Систематическое увеличение эффективной длины сегмента с возрастанием M указывает на отклонение молекулярной конфигурации от конформации идеальной гауссовой цепи.

Аналогичные результаты были получены для этилцеллюлозы²⁰⁴ и трибензоатцеллюлозы²⁰⁰, а также для ДНК^{174, 175}. Систематическое увеличение эффективной длины сегмента с возрастанием M указывает на отклонение молекулярной конфигурации от конформации идеальной гауссовой цепи.

Таким образом, анизотропия микроформы зависит от равновесной жесткости цепи и может быть использована для ее характеристики.

7. Эффект формы при больших напряжениях сдвига. Результаты теории этих явлений рассмотрены в разделе II, Б, З, а, 1 и представлены уравнениями (26) и (28). В чистом виде двойное лучепреломление формы можно наблюдать в полимере, собственная анизотропия которого ничтожно мала, как, например, у полиметилметакрилата ($a_1 - a_2 = 2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$). В этом случае в соответствующем растворителе кривая $\Delta n = f(\beta)$ (рис. 32) имеет форму^{29, 192}, качественно соответствующую теоретической зависимости (26) или кривой I рис. 7, чем резко отличается от экспериментальной зависимости $\Delta n = f(\beta)$, наблюдавшейся в отсутствие эффекта формы (например, рис. 24).

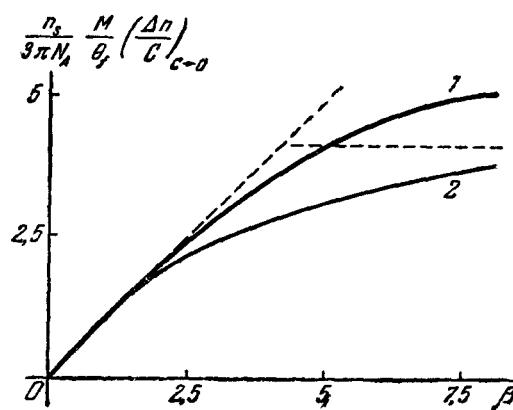


Рис. 32. Зависимость двойного лучепреломления формы от напряжения сдвига.
1 — Экспериментальная кривая для образца ПММ ($M = 2.5 \cdot 10^6$) в тетрабромэтане¹⁹²; 2 — теоретическая зависимость по уравнениям (26) (соответствующая кривой 1 рис. 7).

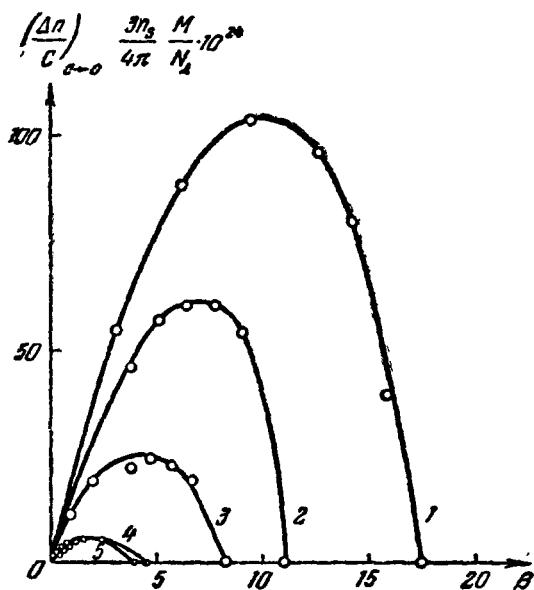


Рис. 33. Зависимость двойного лучепреломления от β для фракций ППТБФМА в тетрахлорметане^{193, 208}.
1 — $M = 13.2 \cdot 10^6$; 2 — $M = 7.4 \cdot 10^6$; 3 — $M = 6.0 \cdot 10^6$; 4 — $M = 2.2 \cdot 10^6$; 5 — $M = 1.67 \cdot 10^6$.

В системе полимер — растворитель с отрицательной собственной анизотропией и значительным эффектом формы зависимость $\Delta n = f(\beta)$ может сопровождаться переменой знака Δn ^{221, 193}. Иллюстрацией служит рис. 33, где представлены соответствующие кривые для ряда фракций ППТБФМА в тетрахлорметане^{193, 208}. Общий ход экспериментальных кри-

вых соответствует теоретической зависимости (26) или кривой 5 рис. 7. Однако количественное согласие теории и опыта имеет место лишь в области малых β . Дальнейшее искривление экспериментальных кривых и пересечение ими оси абсцисс происходит при значительно больших сдвиговых напряжениях (больших β), чем это предсказывает теория.

Это обстоятельство может быть связано как с несовершенством гидродинамической модели молекулы (упругая гантель), так и с проявлением внутренней вязкости, которая не учтена в уравнении (26). Поэтому можно

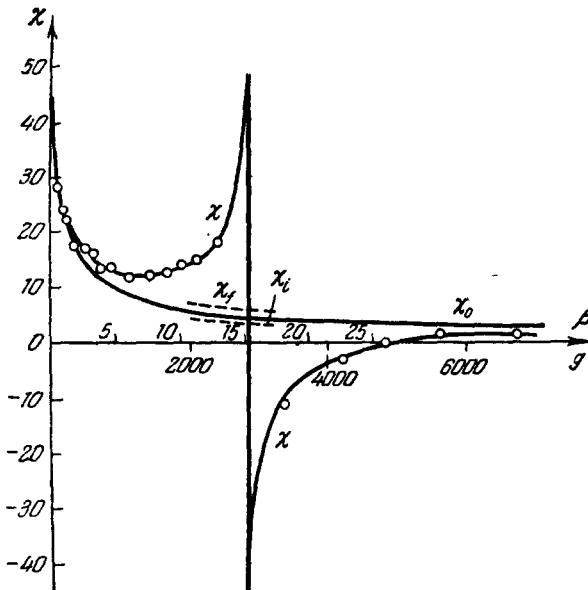


Рис. 34. Зависимость угла ориентации χ от g (или β) для растворов фракции ($M=7,4 \cdot 10^6$) ППТБФМА в траххлорметане.

Кружки — данные эксперимента ¹⁹³; кривые вычислены по (28), где принято $\delta=2,2^\circ$.

думать, что дальнейшие экспериментальные исследования эффекта инверсии знака Δn при больших β окажутся полезными в расширении наших сведений о кинетической жесткости и динамике макромолекул в растворе.

Инверсия знака Δn сопровождается «аномальной» зависимостью угла гашения от градиента скорости ^{222, 193, 99}. Это явление может быть объяснено влиянием полидисперсности формы макромолекулы и описано уравнением (28). В качестве иллюстрации приводится рис. 34, где кружки представляют экспериментальные данные, а кривые вычислены по (28).

Эти результаты показывают, что в растворах, где отрицательная анизотропия молекулы компенсируется положительным эффектом формы, весьма незначительная «естественная» полидисперсность по конформациям цепей может приводить к резким аномалиям в экспериментальных данных по углам ориентации.

Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании экспериментальных значений χ для характеристики гидродинамических свойств макромолекул.

8. Оптическая анизотропия и равновесная жесткость молекуллярной цепи. Как иллюстрируют данные табл. VII, сегментная анизотропия для различных полимеров

может изменяться в очень широких пределах и быть различной по знаку. Это значит, что анизотропия молекулярной цепи чувствительна к ее строению. Основными параметрами, определяющими разность поляризуемостей сегмента, являются анизотропия мономерного звена и равновесная жесткость цепи.

Последняя характеризуется длиной сегмента A (или числом мономерных единиц в сегменте s) и экспериментально определяется из статистических размеров цепи в θ -растворителе (т. е. среднеквадратичного состояния между ее концами $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$) по формуле

$$A = s\lambda = \frac{\bar{h}_\theta^2}{L}, \quad (49)$$

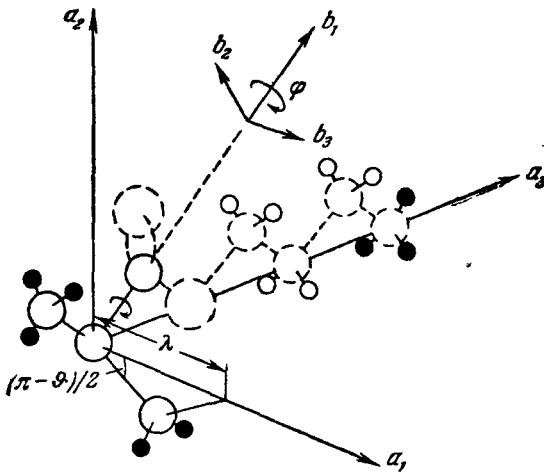


Рис. 35. Мономерное звено поли-*n*-бутилметакрилата.

где L — длина полностью растянутой цепи, λ — длина мономерного звена в направлении L .

Для простейшего случая цепи, состоящей из валентных связей одинаковой длины, соединенных между собой под валентным углом v :

$$s = \frac{\bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_0^2}{v \cos^2 \frac{\pi - \theta}{2}}, \quad (50)$$

где \bar{h}_0^2 — средний квадрат статистической длины при полной свободе вращения вокруг связей, а v — число связей на мономерное звено.

Поляризуемость мономерного звена в главных осях 1, 2 и 3 полностью растянутой *транс*-цепи можно характеризовать тремя составляющими в направлениях этих осей: a_1 , a_2 , a_3 (рис. 35). Хотя эти величины могут оказаться и не главными поляризуемостями мономера (в осях 1, 2, 3 тензор поляризуемостей мономера может быть недиагональным), однако именно они имеют основное значение для анизотропии всей цепи. Мерою анизотропии мономерного звена служит разность его поляризуемостей в направлениях, параллельном ($a_{||} = a_1$) и перпендикулярном ($a_{\perp} = (a_2 + a_3)/2$) цепи: $a_{||} - a_{\perp}$. По определению сегмента

$$a_1 - a_2 = s'(a_{||} - a_{\perp}) = \frac{A(a_{||} - a_{\perp})}{\lambda}, \quad (51)$$

или с учетом (49)

$$a_{||} - a_{\perp} = \frac{\lambda L (a_1 - a_2)}{\bar{h}_\theta^2}. \quad (52)$$

В ряде теоретических работ ²²³⁻²³³ были произведены расчеты анизотропии и статистических размеров цепных молекул с использованием моделей, более адекватных, чем сегментная модель Куна. Эти расчеты показали, что для всех моделей соотношение между размерами цепи и ее анизотропией практически сохраняет форму простого выражения (52), основанного на статистике Куна.

Значения $a_{||} - a_{\perp}$, вычисленные по (52) из экспериментальных данных ($a_1 - a_2$, \bar{h}_θ^2 и L), приведены в табл. VII. Они являются характери-

стикой структуры мономерного звена цепи и в отличие от $a_1 - a_2$ не зависит от ее жесткости. Так, например, большая сегментная анизотропия этилцеллюлозы по сравнению с другими полимерами есть следствие ее жесткости, тогда как полученная для нее величина $a_{\parallel} - a_{\perp} = 21 \cdot 10^{-25}$ близка к анизотропии мономерных звеньев ряда других цепных молекул. По положительному знаку и порядку величины она соответствует значению, которое можно ожидать на основе теоретической оценки (анизотропия пары жестко скрепленных циклогексановых колец близка к $50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$).

Сказанное относится также к нитроцеллюлозе, некоторые результаты исследований которой представлены в табл. XIII.

Таблица XIII

Геометрические и оптические параметры молекул нитроцеллюлозы
(постоянная степень замещения 2,75; 13,4% азота)
по вискозиметрическим и динамооптическим данным²⁰⁸

$M \cdot 10^{-5}$	$\frac{\bar{h}^2}{\times 10^{11}}$	$A, \text{ \AA}$	$(a_1 - a_2) \times \frac{1}{\times 10^{25}}$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times \frac{1}{\times 10^{25}}$	$M \cdot 10^{-5}$	$\frac{\bar{h}^2}{\times 10^{11}}$	$A, \text{ \AA}$	$(a_1 - a_2) \times \frac{1}{\times 10^{25}}$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times \frac{1}{\times 10^{25}}$
10,32	77,1	426	-824	-19,6	4,25	23,8	320	-556	-47,9
8,14	61,4	430	-647	-15,5	2,85	14,3	290	-541	-19,3
7,78	55,2	405	-583	-14,9	2,45	9,8	260	-491	-21,6
5,50	33,6	350	-620	-18,0	1,53	6,2	230	-490	-19,4
5,25	33,9	368	-573	-16,0	1,47	5,9	230	-498	-22,3

В отличие от всех других линейных полимеров с гибкими цепями, сегментная анизотропия нитроцеллюлозы несколько растет с молекулярным весом, что иллюстрирует отклонение ее свойств от свойств гауссовых цепей. В то же время этот рост сопровождается пропорциональным увеличением эффективной длины сегмента, вычисленной по данным вискозиметрии и светорассеяния. В результате такой корреляции гидродинамических и оптических свойств молекулы, анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$, вычисленная по (52) (в пределах погрешности опыта), сохраняет свое значение при изменении молекулярного веса.

9. Оптическая анизотропия и структура цепи. Опыт показывает, что анизотропия мономерного звена цепи является чувствительным индикатором его строения и потому нередко может быть использована для анализа этой структуры.

В этом аспекте некоторые общие замечания могут быть сделаны при рассмотрении данных табл. VII.

Молекулы карбоцепных полимеров, не содержащих больших боковых групп, обычно имеют положительную анизотропию, как, например, № 1—6.

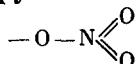
Введение в основную цепь циклических структур, в особенности ароматических, увеличивает положительную анизотропию цепи, поскольку поляризуемость бензольного кольца минимальна в направлении нормали к нему (№ 7—9). Это свойство может оказаться полезным при решении вопроса о расположении бензольных колец в исследуемых цепях^{234, 235}.

Полисилоксановая цепь (№ 10) весьма слабо анизотропна, что объясняется близкими значениями анизотропии связей SiO и SiC²⁰⁵.

а) Влияние боковых групп. Увеличение длины боковых радикалов приводит к уменьшению положительной анизотропии цепи, перемене знака и увеличению ее отрицательного значения (№ 1, 2, 12, 13 или 23—25, или 26, 28). Особенно сильно сказывается на отрицательной анизотропии введение в боковые радикалы

анизотропно поляризующихся связей и атомных групп, например циклов с сопряженными связями (№ 10, 11 или 14—22, или 26, 32—34, или 35—37, или 38—40).

Рис. 36 иллюстрирует²⁰⁸ влияние числа боковых нитрогрупп в глюкозном кольце на среднюю анизотропию мономерного звена нитроцеллюлозы. С возрастанием содержания азота (степени нитрования), отрицательная анизотропия мономера $a_{\parallel} - a_{\perp}$ увеличивается в соответствии с бóльшей поляризуемостью группы



в направлении ее оси симметрии. Эти результаты позволяют оценить заторможенность вращения нитрогруппы вокруг ее валентной связи с основной цепью. Они могут быть также использованы для определения степени нитрования целлюлозы.

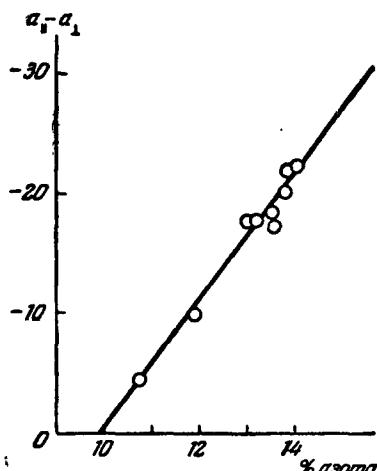


Рис. 36. Зависимость анизотропии мономерного звена нитроцеллюлозы от степени нитрования $(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$.

лии (№ 22), хотя для анизотропии как той, так и другой молекулы решающую роль играет поляризуемость нафталинового цикла. Это обстоятельство, очевидно, можно использовать для изучения гибкости боковой цепи.

Если рассматривать боковую группу как жесткую цепь (ароматический цикл или жесткая *транс*-цепь), имеющую известную свободу вращения вокруг ее валентной связи с основной цепью (ось b_1 на рис. 35), то легко получить выражение^{205, 206}

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_0 + b_2 - \frac{1}{2} [b_1 + b_3 + 3(b_3 - b_2) \sin^2 \phi], \quad (53)$$

связывающее анизотропию мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ с углом ϕ между плоскостью группы и направлением главной цепи. Здесь $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0$ — часть анизотропии мономера, вызванная всеми его связями, за исключением боковой группы; b_1 , b_2 и b_3 — главные поляризуемости боковой группы в осях вращающейся системы координат. $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0$, b_1 , b_2 и b_3 обычно можно вычислить по известным поляризуемостям связей, составляющих мономерное звено. Тогда экспериментальное значение $a_{\parallel} - a_{\perp}$ позволяет определить угол ϕ . Отличие угла ϕ от значения $\pi/2$ характеризует отклонение плоскости боковой группы от положения, соответствующего жесткой *транс*-конфигурации.

В качестве примера применения (53) в табл. XIV приведены данные для некоторых полимеров с ароматическим боковым радикалом. При вычислении значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$ взяты из табл. VII, поляризуемости связей приняты по Денбаю²³⁷. Полученные результаты показывают, что во всех рассмотренных случаях вращение фенильных циклов заторможено довольно слабо (свободному вращению соответствует $\phi = 45^\circ$) и в ряде случаев (за исключением № 16, 17, 11, 15 и 20) мало изменяется при введении в цикл заместителей. Большая заторможенность бензольного кольца в № 20, по-видимому вызвана близостью одного из замещающих атомов хлора к основной цепи. В № 15 причиной этого является стереорегулярность цепи. Ослабленное торможение в № 11 объясняется большими расстояниями между фенильными кольцами в цепи фенилметилсилоксана.

в) Влияние изомерии. Оптическая анизотропия цепи чувствительна также и к *цик- и транс-*-изомерии. Так, например, *транс*-конфигурации полизопрена (№ 6) соответствует большая анизотропия, чем у *цик*-формы № 5.

Таблица XIV

Угол, образуемый плоскостью боковой группы
с направлением молекулярной цепи

№ по таб- лице VII	Полимер	ϕ°	№ по таб- лице VII	Полимер	ϕ°
14	ПС (атактический)	52	20	П-2,5-ДХС	58
15	ПС (изотактический)	59	21	П-3,4-ДХС	52
16	ПрМС (атактический)	45,5	19	П-2,5-ДМС	51
17	ПрМС (изотактичес- кий)	44,7	22	ПВВН	50
18	ПрХС	53	11	ПМФС	45

Переход от линейной структуры боковой группы (№ 28) к разветвленному третичному изомеру (№ 30) сопровождается уменьшением положительной анизотропии боковой цепи (в ее координатных осях), что вызывает уменьшение отрицательной анизотропии молекулы (в координатных осях основной цепи) и приводит к перемене знака $a_{\parallel} - a_{\perp}$ с отрицательного на положительный.

г) Деформация валентных углов. В случае № 3 табл. VII опытные данные расходятся с общим правилом уменьшения положительной анизотропии цепи с ростом ее боковых групп. Замена боковой связи СН на более анизотропную группу СН₃ при переходе от полипропилена (№ 2) к полизобутилену (№ 3) увеличивает анизотропию $a_1 - a_2$. Более того, наличие значительной анизотропии у полизобутилена вообще парадоксально, если принять во внимание тетраэдрическую симметрию его структуры.

Эти отклонения от общего правила могут быть приписаны частично неаддитивности разных связей (анизотропия связи С — С в цепи больше анизотропии той же связи в боковой группе), но, вероятно, в большей степени деформации валентного угла основной цепи полимера^{201, 190} в результате взаимодействия боковых метильных групп. Аналогичное явление, по-видимому, имеет место в цепях полиметакрилового ряда²⁰⁶.

д) Графтолимеризация и анизотропия цепи. Увеличение отрицательной анизотропии молекулы при удлинении ее боковых групп вызвано тем, что длинная боковая группа сама имеет положительную анизотропию (т. е. максимум поляризуемости в направ-

лении с в о е й цепи). Однако может иметь место и другая ситуация, которая была реализована прививкой полистирольных цепей на цепи полиметилметакрилата²⁴¹ или полибутилметакрилата. В этом случае прививаемая боковая цепь оптически отрицательно анизотропна (№ 14, табл. VII), т. е. имеет максимум поляризуемости в направлении нормали к боковой цепи или в направлении, параллельном основной цепи. Поэтому полученный граffтполимер имеет очень большую по ложит и ну анизотропию²⁴², хотя его основная цепь сама по себе оптически почти изотропна (№ 26, табл. VII), а цепи полистирола, составляющие девять десятых его массы, отрицательно анизотропны.

Иллюстрацией служит табл. XV.

Таблица XV

Состав и сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ граffтполимеров ПММА-ПС²⁴²

Молекулярный вес основной цепи ПММА	Молекулярный вес прививаемых цепей ПС	Среднее число прививок на молекулу	Число привитых цепей на 100 мономеров основной цепи	% (по массе) стирола в полимере	Молекулярный вес граffтполимера	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$
$7 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	315	45	90	$7 \cdot 10^5$	+870
$58 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	1850	32	86	$41,5 \cdot 10^5$	+750
$58 \cdot 10^4$	$10 \cdot 10^3$	420	7	88	$48 \cdot 10^5$	+7000

Эти результаты показывают, что оптическая анизотропия может быть использована как метод изучения структуры привитых полимеров, а также разветвленных макромолекул.

Огромная положительная величина $\alpha_1 - \alpha_2$, наблюданная для граffтполимера, свидетельствует о большей жесткости его цепей, чем жесткость цепей сополимеризуемых компонент.

е) Стереорегулярность и оптическая анизотропия молекул^{243, 244}. Опыт показывает, что стереорегулярность молекулярных цепей практически не влияет на их статистические размеры в растворе^{245 – 247}. Поэтому изучение геометрических и гидродинамических свойств растворенных макромолекул не может дать сведения об их микротактичности.

Напротив, оптическая анизотропия цепных молекул в ряде случаев оказывается весьма чувствительной к их стереорегулярности. Соответствующие примеры приведены в табл. VII (№ 14 и 15 или 26 и 27, или 28 и 29, или 30 и 31).

Во всех исследованных случаях анизотропия атактического и синдиотактического стереоизомеров оказалась практически совпадающей, что свидетельствует о близости структур этих двух изомеров.

Напротив, анизотропия изотактического образца по абсолютной величине может быть как значительно больше (полистирол, ПММА, П-трет-БМА), так и значительно меньше (ПнБМА) анизотропии атактика.

Разница в анизотропии мономерного звена стереоизомеров вызвана различным характером вращения в их боковых группах.

При этом приближение плоскости боковой группы к направлению основной цепи увеличивает положительную анизотропию мономера и всей цепи (или уменьшает их отрицательную анизотропию). Этот случай имеет место у всех исследованных полимеров метакрилового ряда. В табл. XVI приведены соответствующие значения φ , вычисленные по экспериментальным значениям $a_{||} - a_{\perp}$ с использованием формулы (53).

В случае полистирола имеет место обратная картина — для изотактического полимера ϕ больше, чем для атактического (см. табл. XIV).

Таблица XVI

Полимер	В растворе (двойное лучепреломление в потоке) ϕ°	В массе (фотоупругость)				
		T, °C	$\varepsilon \cdot 10^{12}$, см ² /dyn	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$ см ³	ϕ°	Кристаллизуемость
ПММА атактик . .	52,5 (бензол)	110	от -3,0 до +4,8	от -1,0 до +1,8	от 53,5 до 52,5	Аморфный
ПММА изотактик . .	45 (бензол)	50	14,6	4,0	52	Кристаллический
ПнБМА атактик . .	50,5 (бензол)	30	-10	-2,6	49	Аморфный
ПнБМА изотактик . .	49 (бензол)	15	30	8,0	47,8	»
ПнБМА атактик . .	52,5 (бензол)	118	14	4,1	52	»
ПнБМА изотактик . .	46 (бензол)	70	77	14	48	»

Уменьшение ϕ с увеличением микротактичности, наблюдаемое у полиметакрилатов, означает уменьшение жесткости боковых групп при перестройке структуры цепи из атактической в стереорегулярную. Приведенные данные согласуются с результатами изучения фотоупругости тех же образцов ^{238, 248}, представленными в табл. XVI.

Стереорегулярность не только понижает температуру стеклования T_0 , т. е. размягчает цепи полимера, но также изменяет величину фотоэластического коэффициента ε и соответствующие значения $\alpha_1 - \alpha_2$ и ϕ в том же направлении, что и для молекул в растворе.

Исследование временной зависимости фотоупругости позволяет также обнаруживать небольшие следы стереоблочной структуры (микрокристаллитов), не поддающиеся обнаружению методом рентгеноструктурного анализа.

Большая чувствительность молекулярной анизотропии к стереорегулярности, по-видимому, является общим свойством эфиров полиметакрилового ряда. В их молекулах положительная анизотропия основной цепи в значительной мере компенсирована отрицательной анизотропией боковых групп. Поэтому незначительные вариации в гибкости боковых групп и соответствующие изменения в их анизотропии могут резко сместить это компенсационное равновесие в молекуле и привести к изменению величины и знака ее анизотропии.

В то же время изменение стереорегулярности в цепи полипропилена, имеющего симметричную боковую группу CH_3 , не меняет оптической анизотропии макромолекулы, поскольку характер вращения этой группы не может влиять на разность поляризумостей цепи. Также ослабляет влияние стереорегулярности на анизотропию введение метильной группы в параположении в фенильный цикл полистирола (табл. VII и XIV, № 16 и 17).

Найденная зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ от микротактичности цепи не связана со способностью полимера к кристаллизации и может иметь место как у аморфных, так и кристаллизующихся образцов (см. табл. XVI).

ж) Влияние окружающей среды. Выше (III, Б, 4) было показано, что сегментная анизотропия цепи является характеристикой ее микроструктуры и не зависит от термодинамического качества растворителя.

Опыт показывает также, что для полимеров с достаточно большой собственной анизотропией (полистирол и его галоидзамещенные, ППТБФМА, ПИБ, полиэтилен, каучук и др.) сегментная анизотропия цепи $\alpha_1 - \alpha_2$, найденная по двойному лучепреломлению в растворах (см. табл. VII), близка к значению $\alpha_1 - \alpha_2$, получаемому из измерения фотоупругости тех же образцов ^{227, 228, 240, 199, 81, 250}. Таким образом, в этих случаях замена среды низкомолекулярного растворителя средой самого полимера не вносит значительных изменений в анизотропию цепи.

Точно так же набухание каучука или полистирола в соответствующих растворителях ($n_k = n_s$) практически не меняет сегментную анизотропию этих полимеров ^{251, 215}.

Однако известны случаи, когда вариация окружающей среды влечет за собой значительные изменения величины, а иногда и знака собственной анизотропии макромолекулы.

Так, например, у полимеров табл. VII № 23—25 перемена растворителя с бензола на толуол вдвое увеличивает положительную (или уменьшает отрицательную) анизотропию цепи. А для образцов № 23, 24 и 29 анизотропия в растворе и в блоке различна даже по знаку (ср. табл. XVI).

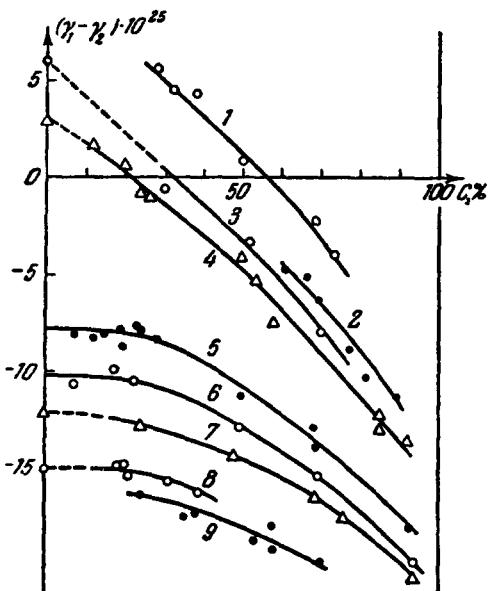
Рис. 37. Зависимость анизотропии ПВА, набухшего в различных растворителях, от степени набухания (по фотоупругости гелей) ²¹⁵.

1 — Бромбензол; 2 — ксиол; 3 — толуол; 4 — бензол; 5 — бромоформ; 6 — хлороформ; 7 — ацетон; 8 — тетраброметан; 9 — четыреххлористый углерод.

Чувствительность анизотропии ПВА к изменению среды иллюстрирует также рис. 37, где представлены значения $\gamma_1 - \gamma_2 = 3/5 (\alpha_1 - \alpha_2)$ (полученные из измерений фотоупругости гелей) как функция степени набухания в различных растворителях ²¹⁵. Точки на оси ординат соответствуют данным в разбавленных растворах (двойное лучепреломление в потоке) ^{252, 224}. Столь сильная зависимость анизотропии от свойств окружающей среды является спецификой молекул поликарилового и метакарилового рядов и, вероятно, вызвана (так же как в случае влияния стереорегулярности) изменением вращения в боковых группах при изменении взаимодействия с окружающей средой. При этом, как указывалось выше (см. табл. XVI), весьма незначительные различия в углах ϕ могут приводить к большим изменениям анизотропии, наблюдаемым на опыте.

Очевидно, эти явления могут быть использованы как чувствительный метод изучения взаимодействий в системе полимер — растворитель.

10. Полиэлектролиты. Проблема динамического двойного лучепреломления в растворах гибких цепных полионов наиболее сложна и наименее разработана.

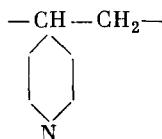


Трудность задачи вызвана не столько гидродинамической ее частью, сколько оптической. Так как полиэлектролиты растворимы практически только в водной среде, применение растворителей, различающихся показателем преломления, невозможно. Поэтому экспериментальное разделение эффектов формы и собственной анизотропии прямыми методами, применяемыми к растворам не электролитических полимеров, в данном случае исключено. Это обстоятельство весьма затрудняет количественную интерпретацию результатов. В ряде работ исследовались динамооптические свойства некоторых полиэлектролитов: полиметакриловой^{253, 263} и полиакриловой^{255, 257} кислот, поли-4-винил-*n*-бутилпиридинбромида^{254, 256}, альгината натрия²⁵⁶, поли-4-винилпиридинхлорида¹⁸⁶.

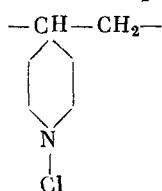
Увеличение степени ионизации и уменьшение ионной силы буферного раствора, приводящее к разворачиванию цепи и увеличению размеров полииона, резко уменьшает угол ориентации и увеличивает величину двойного лучепреломления. Уменьшение углов ориентации качественно соответствует наблюдаемому при этом увеличению вязкости раствора.

Для всех исследованных полиэлектролитов при достаточно малых ионных силах раствора (когда молекулярный клубок достаточно развернут), двойное лучепреломление положительно. Этот факт имеет фундаментальное значение, так как показывает, что анизотропия достаточно развернутой цепи полииона определяется эффектом формы.

Это наглядно иллюстрирует табл. XVII, где приведена анизотропия поливинилпиридина



в этаноле (не полиэлектролит) и его четвертичной соли



в водном растворе (полиэлектролит)^{256, 186}.

Таблица XVII

Анизотропия поливинилпиридина в этаноле и его четвертичной соли в водном растворе^{176, 256}

Поливинилпиридин	Поливинилпиридинхлорид, $-\text{CH}-\text{CH}_2-$					
	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$	$C \cdot 10^2, \text{г/мл}$	$\left(\frac{\Delta n}{g}\right) \cdot 10^{10}, g \rightarrow 0$	$(n_{sp})_{g \rightarrow 0}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$
+ 630						
	1,05	29,1	25	115	1820	
	0,63	21,2	17,8	123	1860	
	0,08	7,4	3,35	221	3450	
	0,01	1,2	0,45	265	4120	

Собственная, отрицательная, анизотропия молекулы поливинилпиридина (сравнить, например, № 14 табл. VII), очевидно, перекомпенсирована эффектом формы, и эффективная разность поляризуемостей сегмента $a_1 - a_2$ (вычислена по (30)) имеет большое положительное значение. Собственная анизотропия четвертичной соли должна иметь еще большее отрицательное значение (сравнить № 14 и 18 табл. VII). Между тем в водном растворе (где полиэлектролитные эффекты велики) ее эффективная анизотропия положительна и весьма велика.

Таким образом, разворачивание полиионной цепи под действием электростатических сил отталкивания заряженных групп сопровождается резким увеличением положительного эффекта формы, затушевывающего роль собственной (отрицательной) анизотропии молекулы. Уменьшение концентрации раствора влечет за собой уменьшение его ионной

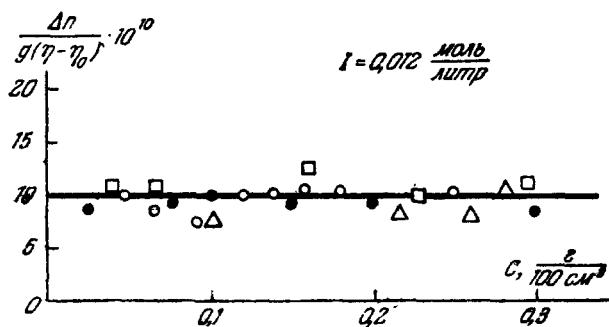


Рис. 38. Зависимость $\Delta n/g$ ($\eta - \eta_0$) от концентрации²⁶³ для фракций ПМК в буферном растворе ($I = 0,012$ моль/литр) (разбавление изоионное).

● — $M = 8,3 \cdot 10^5$; □ — $M = 5,0 \cdot 10^5$; ○ — $M = 2,3 \cdot 10^5$;

△ — $M = 0,6 \cdot 10^5$.

силы (неизоионное разбавление), ослабление экранирующего действия противоионов и еще большее разворачивание молекул. Последнее приводит к увеличению приведенной вязкости η_{sp}/C и анизотропии $a_1 - a_2$ (см. табл. XVII), а также уменьшению углов ориентации с разбавлением.

Использование методики изоионного разбавления²⁵⁹ позволяет ослабить влияние концентрационных эффектов на форму полиионных молекул и получать данные, более адекватно отражающие их оптические свойства.

Это иллюстрирует рис. 38, где представлена зависимость $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ от концентрации для растворов нескольких фракций полиметакриловой кислоты (ПМК) (0,012 мол. NaCl)²⁶³. Приведенная анизотропия весьма слабо зависит от концентрации полимера, что указывает на превалирующую роль эффекта микроформы в двойном лучепреломлении (сравнить с кривыми рис. 29 и 31).

Большая величина эффекта микроформы при малых ионных силах раствора соответствует уравнениям (22) и (24), предсказывающим уменьшение относительного значения величины θ_f (по сравнению с θ_{fs}) при увеличении объема v молекулярного клубка.

О том же говорят данные табл. XVIII. При постоянной ионной силе I величина $[n]/[\eta]$ практически не зависит от молекулярного веса, что указывает на сегментный характер наблюдаемой анизотропии. При переходе от незаряженного к ионизованному состоянию на первых стадиях ионизации происходит некоторое уменьшение $[n]/[\eta]$, что может быть

объяснено уменьшением относительной роли эффекта макроформы при разворачивании клубка (сравнить табл. XI). Дальнейшее увеличение размеров молекулы (при ионной силе 0,0012 мол. NaCl) сопровождается возрастанием $[n]/[\eta]$ за счет увеличения эффективной длины сегмента и соответственно анизотропии микроформы.

Таблица XVIII

Динамооптические данные растворов фракций ПМК в неионизованном и ионизированном состояниях (α —степень ионизации)²⁶³

$M \cdot 10^{-5}$	0,002 M HCl		$M \cdot 10^{-5}$	$\alpha = 0,6, I = 0,012 M$		$\alpha = 0,6, I = 0,0012 M$	
	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$		$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$
7,2	0,51	15,8	8,3	19	9,5	40	34
4,4	0,44	15,0	5,0	10	10,0	—	—
2,0	0,30	14,2	2,3	7,0	11,4	20	34
1,0	0,21	13,6	0,6	2,8	10,0	5	36
0,4	0,07	11,0	0,13	0,65	12,3	—	—

Дальнейший анализ экспериментальных данных²⁶³ показывает, что динамооптические свойства растворов ПМК осложняются влиянием водородных связей и их частичным разрывом при ионизации молекулы.

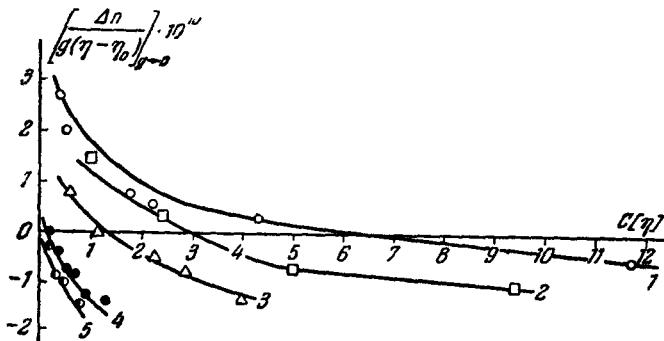


Рис. 39. Зависимость $\Delta n/g$ ($\eta - \eta_0$) от концентрации (как функция $[\eta]/C$) для фракций ПАК в буферном растворе ($I = 0,012$ липр/мол²⁵⁷, разбавление изоионное).
 1 — $M = 1,8 \cdot 10^6$; 2 — $M = 1,3 \cdot 10^6$; 3 — $M = 0,53 \cdot 10^6$; 4 — $M = 0,16 \cdot 10^6$; 5 — $M = 0,38 \cdot 10^6$.

Если в растворах ионизированной ПМК суммарное действие собственной (положительной) анизотропии и эффектов макро- и микроформы приводит к большому положительному двойному лучепреломлению, то в растворах поликарболовой кислоты (ПАК) суммарный эффект оказывается значительно меньше (рис. 39)²⁵⁷.

По-видимому, здесь имеет место взаимная компенсация отрицательной собственной анизотропии цепи и положительного эффекта формы.

С увеличением концентрации раствора относительная роль эффекта формы падает и двойное лучепреломление меняет знак с положительного на отрицательный^{255, 257}. Таким образом, в ионизированном состоянии при достаточно больших концентрациях раствора молекула ПАК имеет отрицательную собственную анизотропию. Однако это не значит, что в неионизированном состоянии (или в среде другого растворителя) эта анизотропия также будет отрицательной. Растворы в диоксане (табл. XIX) дают

положительную анизотропию, однако резко убывающую с уменьшением молекулярного веса (эффект макроформы).

Для ПМК, так же как для ее эфиров (см. раздел III, Б, 9, ж) следует ожидать большой чувствительности собственной анизотропии цепи к взаимодействию с окружающей средой (и тем более к электростатическим взаимодействиям), поскольку незначительные изменения вращений в боковых группах для полимеров этого класса приводят к весьма заметным различиям в оптических свойствах мономерного звена. Поэтому наблюдаемые изменения величины и знака двойного лучепреломления растворов ПАК при вариации их ионной силы, степени ионизации и концентрации могут быть вызваны не только конформационными изменениями цепи, но и непосредственным влиянием электростатических взаимодействий на анизотропию ее мономерного звена.

Таблица XIX

Динамооптические свойства растворов фракций ПАК в диоксане (нейонизованное состояние), $T = 30^\circ\text{C}$

$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$
13	0,97	2,68
8,3	0,77	1,93
5,3	0,62	1,88
1,56	0,34	0,89

Представляется вероятным, что для изучения общих динамооптических свойств, характерных для широкого класса полиэлектролитов, может быть выбрана более удобная модель, чем ПАК, например четвертичные соли поливинилциридина и его производных. К сожалению, экспериментальный материал, полученный для этого класса полимеров, пока еще недостаточен. Во всяком случае, первой задачей, которую необходимо решать в исследованиях такого рода, является надежное разделение эффектов собственной анизотропии и (макро- и микро-) формы.

Зависимость величины двойного лучепреломления от градиента скорости $\Delta n = f(g)$ в растворах полигоналов при достаточно малых ионных силах обычно выражается кривой, вогнутой к оси абсцисс, подобно кривым рис. 5^{255-257,283}. Это показывает, что электростатическое отталкивание заряженных групп макромолекулы не только развертывает молекулярную цепь, но и заметно увеличивает ее кинетическую жесткость. Поэтому двойное лучепреломление в этих условиях является в значительной степени ориентационным эффектом.

В то же время эффективные значения анизотропии цепи по данным табл. XVII и XVIII хотя и велики, однако во много раз меньше величин, которые можно было бы получить при развертывании молекулярной цепи до формы, близкой к прямому стержню. Поэтому для описания гидродинамических и оптических свойств цепного полигона в растворе конформация слабо свернутого жесткого статистического клубка является гораздо лучшей моделью, нежели модель в виде палочкообразной частицы.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A — длина сегмента,
- D_r — коэффициент вращательной диффузии частиц,
- $D_0^2 = D_r \eta$,
- F — коэффициент, характеризующий внутреннюю вязкость,
- L — продольная ось частицы, длина полностью растянутой молекулярной цепи,
- L_1, L_2 — оптический фактор формы — функции осевого отношения r клубка,
- M_0 — молекулярный вес мономерного звена,
- M_s — молекулярный вес сегмента,
- M — молекулярный вес полимера,
- M_n — среднечисленный молекулярный вес,
- M_w — средневесовой молекулярный вес,
- N — число частиц в 1 см^3 ,
- N_A — число Авогадро,

- R — универсальная газовая постоянная,
 R — среднее значение радиуса цилиндра динамооптиметра,
 ΔR — ширина зазора в динамооптиметре,
 s — число мономерных звеньев в сегменте,
 T — абсолютная температура,
 T_g — температура стеклования,
 Φ — коэффициент Флори,
 θ_i — собственная анизотропия цепи,
 θ_f — анизотропия макроформы,
 θ_{fs} — анизотропия микроформы,
 a — коэффициент пропорциональности,
 $a_{||} - a_{\perp}$ — разность поляризумостей мономерного звена,
 b_0 — функция p ,
 C — концентрация раствора в $\text{г}/\text{см}^3$,
 C_p — объемная концентрация раствора,
 d — поперечная ось частицы,
 f_0 — функция p ,
 $f(\sigma, p)$ — механический фактор (функция ориентации),
 g — градиент скорости потока,
 g_k — критический градиент скорости,
 $g_1 - g_2 = (\gamma_1 - \gamma_2)/v$ — удельная анизотропия вещества частицы,
 h — расстояние между концами макромолекулы,
 \bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи,
 \bar{h}_θ^2 — тоже в θ -растворителе,
 \bar{h}_θ^2 — то же при свободном вращении вокруг валентных связей,
 k — константа Больцмана,
 $[n]$ — характеристическая величина двойного лучепреломления,
 $[n]_i$ — характеристическая величина собственного двойного лучепреломления,
 $[n]_{fs}$ — характеристическая величина двойного лучепреломления микроформы,
 $[n]_f$ — характеристическая величина двойного лучепреломления макроформы,
 $n_1 - n_2 = \Delta n$ — разность двух главных показателей преломления жидкости,
 n_s — показатель преломления растворителя,
 n_k — показатель преломления сухого полимера,
 p — отношение осей частицы,
 u — скорость потока,
 v — объем частицы,
 v_0 — гидродинамический объем частицы,
 v — парциальный объем растворенного вещества,
 $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность поляризумостей сегмента,
 $\beta = M [\eta] \eta_0 \log RT$ — параметр,
 $\gamma_1 - \gamma_2$ — разность двух главных поляризумостей частицы,
 δ — разность фаз, создаваемая раствором,
 δ_0 — разность фаз, создаваемая компенсатором,
 ε — коэффициент фотоупругости,
 η, η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно,
 $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера,
 $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость полимера, экстраполированная к нулевому градиенту скорости,
 $[\eta]_i$ — внутренняя вязкость молекулы,
 $[\eta]^*$ — приведенная вязкость раствора,
 λ — длина волны света, длина мономерного звена в направлении оси цепной молекулы,
 n — число связей на мономерное звено,
 ρ — плотность полимера,
 $\sigma = g/D_r$ — фактор ориентации,
 τ — время релаксации,
 $\Delta \tau = (\eta - \eta_0) g$ — эффективное напряжение сдвига,
 $\left[\frac{\Phi}{g} \right]$ — характеристическое значение угла ориентации,
 Φ — угол между плоскостью боковой группы и направлением цепи в макромолекуле,
 χ — угол гашения,
 ω — частота колебаний (циклическая).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Edsall, *Advances Colloid Sci.* 1, 269 (1942).
2. A. Peterlin and H. A. Stuart, *Hand. u. Jahrb. chem. Phys.*, Bd. 8(1), 1 (1943).
3. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, *Ergeb. exakt. Naturwiss.* 25, 1 (1951).
4. R. Cerf and H. A. Scheraga, *Chem. Rev.* 51, 185 (1952).
5. A. Peterlin und H. A. Stuart, *Physik d. Hochpolymeren* (H. A. Stuart, Red.), 2, 569 (1953).
6. H. A. Scheraga, R. Signer, *Physical Methods Organ. Chem.* (A. Weissberger, ed.) vol. 1, part 3, chap. 34.
7. A. Peterlin, *Rheology* (F. Eirich, ed.), Acad. Press, New York, vol. 1, 615 (1956).
8. R. Cerf, *Fortschr. hochpolym. Forsch.* 1, 382 (1959), Springer-Verlag, Berlin, 1959.
9. H. G. Jerrard, *Chem. Rev.* 59, 345 (1959).
10. J. T. Edsall, *Fortschr. chem. Forsch.* 1, 119 (1949).
11. G. I. Taylor, *Phil. Trans. (Lond.)* A223, 289 (1923); *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* A157, 546, 565 (1936); A146, 501 (1934).
12. H. G. Jerrard, *J. Appl. Phys.* 21, 1007 (1950).
13. C. Sadron, *J. phys. radium* 7, 263 (1936).
14. C. Sadron, *Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Tech.* 3, 8 (1937).
15. W. Buchheim, H. A. Stuart und H. Menz, *Zs. Phys.* 112, 407 (1939).
16. G. Boehm, *Handb. biol. Arbeitsmeth.* 24, 3939 (1939).
17. I. W. Mehl, *Biol. Bull.* 79, 488 (1940).
18. O. Snellman und Y. Björnstahl, *Koll. Beihefte* 52, 403 (1941).
19. H. Nitschmann and H. Guggisberg, *Helv. Chim. Acta* 24, 434 (1941).
20. A. I. de Rosset, *J. Chem. Phys.* 9, 766 (1941).
21. M. Gerendas, *Enzymologia* 9, 123 (1941).
22. E. Winkler, *Zs. Phys.* 118, 232 (1941).
23. B. H. Цветков и А. И. Петрова, *ЖТФ* 12, 423 (1942).
24. J. T. Edsall, G. G. Gordon, I. W. Mehl, H. Scheinberg and D. W. Mann, *Rev. Sci. Instr.* 15, 243 (1944).
25. A. S. C. Lawrence, I. Needham and S. C. Shen, *J. Gen. Physiol.* 27, 201 (1944).
26. E. Fredericq et V. Desreux, *Bull. Soc. chim. Belges* 56, 223 (1947).
27. J. T. Edsall, *Fortschr. chem. Forsch.* 1, 119 (1949).
28. V. R. Gray and A. E. Alexander, *J. Phys. Coll. Chem.* 53, 9 (1949).
29. B. Цветков и А. Петрова, *ЖФХ* 23, 368 (1949).
30. B. Цветков, М. Сосинский, *ЖЭТФ* 19, 543 (1949).
31. B. H. Цветков, А. И. Петрова, И. Я. Поддубный, *ЖФХ* 24, 994 (1950).
32. N. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 19, 983 (1951).
33. J. T. Edsall, A. Eich and M. Goldstein, *Rev. Sci. Instr.* 23, 846 (1952).
34. A. G. Ogston and J. E. Stainer, *Biochem. J.* 53, 4 (1953).
35. W. Kuhn, H. Oswald, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* 36, 1209 (1953).
36. B. H. Цветков, С. Я. Магарик, *Вестн. ЛГУ* 8, 163 (1954).
37. W. Philippoff and F. H. Gaskins, *Ind. Eng. Chem.* 51, 871 (1959).
38. W. Philippoff and F. N. Gaskins, *J. Appl. Polymer Sci.* 2, 143 (1959).
39. J. Legeray, *J. chim. phys.* 58, 316 (1961).
40. E. Winkler und W. Kast, *Naturwiss.* 29, 288 (1941).
41. B. H. Цветков и Н. А. Кильбардица, *ДАН СССР*, 62, 223 (1948).
42. E. B. Фрисман и В. Н. Цветков, *ЖЭТФ* 23, 690 (1952).
43. V. N. Тsvetkov, *Intern. Symposium on Macromol. Chem.*, Milan, 1954.
44. E. B. Фрисман и В. Н. Цветков, *ЖТФ* 25, 448 (1955).
45. Y. Björnstahl, *Zs. Phys.* 119, 245 (1942).
46. J. Legeray, *J. chim. phys.* 52, 755 (1955).
47. E. B. Фрисман, Сюй Мао, *Высокомол. соед.* 3, 276 (1961).
48. G. Szivessy, *Handb. d. Phys.*, Berlin, 19, 917 (1928).
49. D. B. Brace, *Phys. Rev.* 18, 70 (1904); 19, 218 (1904).
50. Y. Björnstahl, *J. Opt. Soc. Am.* 29, 201 (1939).
51. G. Szivessy und A. Dierkesmann, *Ann. d. Phys.* 11, 949 (1931).
52. R. Cerf, *Rev. optique* 29, 200 (1950).
53. B. H. Zimm, *Rev. Scient. Instr.* 29, 260 (1958).

54. J. Leray, G. Scheibling, Compt. rend. 251, 349 (1960).
 55. C. H. Пеньков, В. З. Степаненко, Опт. и спектр. 14, 156 (1963).
 56. C. Sadron, J. phys. 9, 381, 384 (1938).
 57. B. Цветков и Е. Фрисман, ЖФХ 21, 261 (1947).
 58. W. Philippoff, Trans. Soc. Rheol. 4, 159 (1960).
 59. J. Leray et Scheibling, J. chim. phys. 58, 797 (1961).
 60. W. Haller, Kolloid Zs. 61, 26 (1932).
 61. P. Boeder, Zs. Phys., 75, 258 (1932).
 62. W. Kuhn, Zs. phys. Chem. 161A (1), 427 (1932).
 63. W. Kuhn, Kolloid Zs. 62, 269 (1933).
 64. C. Sadron, J. phys. 8, 481 (1937).
 65. A. Peterlin und H. A. Stuart, Zs. Phys. 112 (1), 129; 113, 663 (1939).
 66. D. Edwards, Quart. J. Math. 26, 70 (1893).
 67. I. M. Burgers, Second Report on Viscosity and Plasticity, Acad. Sci. (Amsterdam), vol. 16, chap. 3 (1938).
 68. H. A. Scheraga, I. T. Edsall, I. O. Gadd, J. Chem. Phys. 18, 1101 (1951).
 69. H. G. Jerrard, J. Opt. Soc. Am. 88, 35 (1948).
 70. H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 19, 983 (1951).
 71. M. Goldstein, J. Chem. Phys. 20, 677 (1952).
 72. R. Simha, J. Phys. Chem. 44, 25 (1940).
 73. F. Perrin, J. phys. 5 (7), 487 (1934).
 74. C. G. Le Feuvre and R. I. W. Le Feuvre, Phys. Methods of Org. Chem. (ed. A. Weissbergeg), vol. 1, part 3, chap. 37.
 75. W. Kuhn, Kolloid Zs. 68, 2 (1934).
 76. H. Kuhn, Experientia 1, 28 (1945).
 77. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 31, 1677 (1948).
 78. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid Zs. 101, 248 (1942).
 79. B. Н. Цветков, Е. В. Фрисман, Acta Physicochimica USSR 20, 363 (1945).
 80. B. Н. Цветков, Е. В. Фрисман, ДАН СССР, 97, 647 (1954).
 81. V. N. Tsvetkov, J. Polym. Sci. 23, 151 (1957).
 82. B. Цветков, Е. Фрисман, О. Птицын, С. Котляр, ЖТФ 28, 1428 (1958).
 83. M. Сорић, Intern. Sympos. on Macromol. Chem., Milan, 1954.
 84. M. Сорић, J. Chem. Phys. 26, 1382 (1957).
 85. B. Н. Цветков, Высокомол. соед. 5, 740 (1963).
 86. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. Acta 26, 1394 (1943).
 87. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. Acta 28, 1533 (1945); 29, 39, 71, 830 (1946).
 88. W. Kuhn, H. Kuhn, J. Coll. Sci. 3, 11 (1948).
 89. B. Н. Zimm, J. Chem. Phys. 24, 269 (1956).
 90. R. Cernf, Compt. rend. 240, 531 (1955); 241, 496, 1458 (1955); 243, 1875 (1956).
 91. R. Cernf, J. Polym. Sci. 20, 216 (1956); 23, 125 (1957); 25, 247 (1957).
 92. R. Cernf, J. phys. 19, 122 (1958).
 93. B. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ЖФХ 23, 563 (1948).
 94. P. E. Rouse, J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953).
 95. J. G. Kirkwood and J. Riesenman, J. Chem. Phys. 16, 565 (1948).
 96. R. Cernf, J. chim. phys. 48, 59, 85 (1951); 52, 53 (1955).
 97. R. Cernf, J. phys. 13, 458 (1952); 15, 145 (1954).
 98. R. Cernf, J. Polym. Sci. 12, 35 (1954).
 99. B. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомол. соед. 5, (1963).
 100. R. Koymata, J. Phys. Soc. Japan 16, 1366 (1961).
 101. A. Peterlin, Bull. Sci. Youg. 1, 40 (1953).
 102. A. Peterlin, J. Polym. Sci. 12, 45 (1954).
 103. A. S. Lodge, Nature 176, 838 (1955).
 104. A. S. Lodge, Trans. Far. Soc. 52, 120 (1956);
 105. R. E. Franklin, A. Klug, K. Holmes, The Nature of Viruses, Boston, Mass., 1957.
 106. M. Lauffer, J. Am. Chem. Soc. 66, 1188 (1944).
 107. G. Schramm a. G. Bergold, Zs. Naturforsch 2B, 108 (1947).
 108. H. Schachman, J. Am. Chem. Soc. 73, 4808 (1951).
 109. I. Watanabe and Y. Kawade, Bull. Chem. Soc. Japan 26, 294 (1953).
 110. I. Rowena W. Ginoza, Biochim. Biophys. Acta 21, 416 (1956).
 111. H. Boedeker and N. Simmonds, J. Am. Chem. Soc. 80, 2550 (1958).
 112. J. Bernal and I. Fankuchen, J. Gen. Physiol. 25, 111, 147 (1941).
 113. D. Caspar, Nature 177, 457 (1956).
 114. R. Franklin a. A. Klug, Biochim. Biophys. Acta 19, 403 (1956).
 115. G. Oster, J. Gen. Physiol. 33, 445 (1950).

116. R. Williams and R. Steere, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2057 (1951).
117. G. Schramm u. M. Wiedemann, *Z. Naturforsch.* **66**, 379, (1951).
118. C. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2556 (1958).
119. I. Donnet *Compt. rend.* **229**, 189 (1949).
120. J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1316 (1961).
121. M. Joly, *Trans. Far. Soc.* **48**, 279 (1952).
122. M. Joly, *Rheologica Acta* **185**, 180 (1958).
123. A. Holtzer and B. Zimm, *Nature*, **184**, 265 (1959).
124. S. Broersma, *J. Chem. Phys.* **32**, 1626 (1960).
125. M. Lauffer, *J. Phys. Chem.* **42**, 935 (1938).
126. I. T. Edsall, *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 119 (1949).
127. I. T. Edsall, G. A. Gibbert, H. A. Scheraga, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 157 (1955).
128. C. Hall, *J. Biol. Chem.* **179**, 857 (1949).
129. R. Steiner and Laki, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 882 (1951).
130. C. Hocking, M. Laskowski, H. Scheraga, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 775 (1952).
131. H. Boedtke, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4267 (1956).
132. C. Hall, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1269 (1958).
133. A. Rich, *Revs. Mod. Phys.* **31**, 65 (1959).
134. E. Blout, R. Karlson, P. Doty, B. Hargitay, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4492 4493 (1954).
135. P. Doty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **42**, 791 (1956).
136. P. Doty, I. Bradbury, A. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 947 (1956).
137. J. Yang, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 498 (1956).
138. J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1783 (1958).
139. V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **3**, 566 (1961).
140. L. Freund, *Theses (Strasbourg, 1961)*.
141. M. Wallach, H. Benoit, *J. Polimer. Sci.* **57**, 41 (1962).
142. C. O'Konski, K. Yoshioka, W. Orttung, *J. Phys. Chem.* **63**, 1558 (1959).
143. C. O'Konski, A. Haltner, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3604 (1959).
144. A. Wada, *J. Chem. Phys.* **31**, 495 (1959).
145. I. Tinocco, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4336 (1957).
146. B. Н. Цветков, Ю. В. Митин, В. Р. Глущенкова, А. Е. Грищенко, Н. Н. Бойцова, С. Я. Любина, Высокомол. соед. **5**, 453 (1963).
147. L. Pauling, R. Corey and H. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **37**, 205, 235 (1951).
148. U. Arndt, D. Riley, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **247A**, 409 (1955).
149. J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5138 (1958).
150. A. Weissberger, *Phys. Methods of Org. Chem.*, part III, Intersc. Pub., 1960, стр. 2481.
151. B. Н. Цветков, В. А. Маринин, *ЖЭТФ* **18**, 641 (1948).
152. A. Wissler, *Dissertation (Bern, 1940)*.
153. O. Snellman, G. Widström, *Arkiv Kemi, Mineral., Geol.* **19A**, Nr. 31 (1945).
154. H. Schwander, R. Cerf, *Helv. Chim. Acta* **32**, 2356 (1949); **34**, 436 (1951).
155. H. Schwander, R. Signer, *Helv. Chim. Acta* **34**, 1344 (1951).
156. J. Edsall, H. Scheraga, A. Rich, 119 Meeting Amer. Chem. Soc., 1951.
157. J. Leray, *J. Polym. Sci.* **9**, 530 (1952).
158. R. F. Steiner, *Trans. Far. Soc.* **48**, 1185 (1952).
159. J. W. Rowen, *Biochim. Biophys. Acta* **10**, 391 (1953).
160. M. E. Reichmann, B. A. Bunce, P. Doty, *J. Polym. Sci.* **10**, 109 (1953).
161. I. W. Rowen, A. Norman, *Arch. Biochem. Biophys.* **51**, 524 (1954).
162. M. E. Reichmann, S. A. Rice, C. A. Thomas, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3047 (1954).
163. M. Goldstein, M. E. Reichmann, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3337 (1954).
164. L. R. Rey, *J. chim. phys.* **51**, 85 (1954).
165. J. Leray, *Compt. rend.* **241**, 1741 (1955).
166. J. Leray, *J. Polym. Sci.* **23**, 167 (1957).
167. A. R. Nathieson, S. Matty, *J. Polym. Sci.* **23**, 747 (1957).
168. E. Barbu, M. Joly, *Bull. Soc. chim. Belg.* **65**, 17 (1956).
169. E. Barbu, M. Joly, *Trans. Far. Soc.* **53**, 249 (1957).
170. E. Barbu, I. Basset, M. Joly, R. Wahl, *J. Polym. Sci.* **23**, 717 (1957).

171. E. Bargu, M. Joly, *J. chim. phys.* **53**, 951 (1956); **54**, 700 (1957); **55**, 799 (1958).
172. M. Joly, *J. Polym. Sci.* **29**, 77 (1958).
173. I. Leger, *J. chim. phys.* **37**, 323 (1960).
174. Е. В. Фрисман, В. Ю. Воробьев, Л. В. Шагина, Н. К. Яновская, Высокомол. соед. **4**, 762 (1962); **5** (1963).
175. В. Н. Цветков, Высокомол. соед. **5**, 752 (1963).
176. H. Kahler, *J. Phys. Chem.* **52**, 676 (1948).
177. P. Doty, *J. Polym. Sci.* **55**, 1 (1961).
178. I. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953).
179. H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.* **25**, 257 (1957).
180. P. Doty, H. Boedtke, I. R. Fresco, R. Haselkorn, M. Litt, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **45**, 482 (1959).
181. H. Boedtke, *Biochim. Biophys. Acta* **32**, 519 (1959).
182. I. R. Fresco, B. M. Alberts, P. Doty, *Nature* **188**, 98 (1960).
183. A. R. Cox, U. Z. Littauer, *J. Mol. Biol.* **2**, 166 (1960).
184. U. Z. Littauer, H. Eisenberg, *Biochim. Biophys. Acta* **32**, 320 (1959).
185. Е. В. Фрисман, В. И. Воробьев, Н. К. Яновская, Л. В. Шагина, *Биохимия* **28**, 137 (1963).
186. D. O. Jordan and T. Kigashev, *Polymer*. **J.** **1**, 202 (1960).
187. В. Н. Цветков, А. Петрова, *ЖТФ* **14**, 289 (1944).
188. B. Schmidli, *Dissertation* (Zürich, 1952).
189. В. Н. Цветков, С. М. Саввон, *ЖТФ* **26**, 349 (1956).
190. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, *Вест. ЛГУ* **4**, 59 (1962).
191. С. Я. Магарик, П. П. Баранов, Высокомол. соед. **5** (1963).
192. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомол. соед. **5** (1963).
193. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомол. соед. **2**, 640 (1960).
194. A. Peterlin, *J. Phys.* **22**, 407 (1961).
195. A. Peterlin, *Polymer*. **J.** **2**, 257 (1961).
196. W. Philipoff, *J. Appl. Phys.* **27**, 984 (1956).
197. W. Philipoff, *Trans. Soc. Rheology*, **1**, 95, 109 (1957).
198. W. Philipoff, *J. Polym. Sci.* **57**, 141 (1962).
199. С. М. Саввон, Гау-Ю-щ у, Высокомол. соед. **5** (1963).
200. И. Н. Штеникова, Диссертация (Ленинград, 1963).
201. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. Н. Некрасов, Высокомол. соед. **1**, 1407 (1959).
202. В. Н. Цветков, Е. В. Фрисман, Л. Н. Мухина, *ЖЭТФ* **30**, 649 (1956).
203. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, *ЖТФ* **29**, 885 (1959).
204. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомол. соед. **2**, 808 (1960).
205. В. Н. Цветков, Е. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомол. соед. **2**, 1001 (1960).
206. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомол. соед. **2**, 1176 (1960).
207. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомол. соед. **1**, 857 (1959).
208. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомол. соед. **5** (1963).
209. В. Е. Бычкова, Высокомол. соед. **5** (1963).
210. E. V. Frisman, V. N. Tsverkov, *J. Polym. Sci.* **30**, 297 (1958).
211. Е. В. Фрисман, Т. И. Гармонова, В. Е. Бычкова, *ЖТФ* **29**, 198 (1959).
212. Е. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомол. соед. **1**, 597 (1959).
213. Н. Jeneschitz-Kriegl, *Macromol. Chem.* **33**, 55 (1959); **40**, 120 (1960).
214. Е. В. Фрисман, Н. К. Яновская, В. П. Будтов, Высокомол. соед. **4**, 560 (1962).
215. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомол. соед. **5** (1963).
216. О. Б. Птицын, Высокомол. соед. **3**, 390 (1961).
217. G. Meueghoff, *J. Polym. Sci.* **29**, 399 (1958).
218. A. Münster und H. Dineger, *Symposium Makromol.*, Wiesbaden, A11, 2 (1959).
219. R. Sigmeg, *Zs. phys. Chem.* **A50**, 257 (1930).
220. R. Sigmeg, *Trans. Far. Soc.* **32**, 296 (1936).
221. Е. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *ДАН СССР* **108**, 42 (1956).
222. Е. В. Фрисман, *ДАН СССР*, **118**, 72 (1958).
223. М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей.
224. H. Eyring, *Phys. Rev.* **39**, 746 (1932).
225. W. Taylor, *J. Chem. Phys.* **15**, 412 (1947).
226. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan.* **2**, 84 (1947).
227. R. S. Stein, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* **11**, 285 (1953).

228. D. Saunders, *Trans. Far. Soc.* 52, 1425 (1956); 53, 37 (1957).
229. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Е. К. Бютнер, ДАН СССР 99, 935 (1954).
230. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, *ЖФХ* 28, 213 (1954).
231. Ю. Я. Готлиб, *ЖТФ* 27, 707 (1957); 28, 801 (1958).
232. Т. М. Бирштейн, Высокомол. соед. 1, 748 (1959).
233. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Высокомол. соед. 4, 670 (1962).
234. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, ДАН СССР 115, 911 (1957).
235. Ю. В. Митин, Н. А. Глухов, ДАН СССР 115, 1 (1957).
236. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомол. соед. 4, 577 (1962).
237. K. G. Denbigh, *Trans. Far. Soc.* 36, 936 (1940).
238. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, ДАН, 127, 840 (1959).
239. Е. В. Фрисман, А. М. Марциновский, Н. А. Домничева, Высокомол. соед. 2, 1148 (1960).
240. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, *ЖТФ* 28, 97 (1956).
241. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомол. соед. 4, 1366 (1962).
242. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Ескин, Высокомол. соед. 5, 3 (1963).
243. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Н. Н. Бойцова, М. Г. Окунева, *J. Polym. Sci.* 54, 635 (1961).
244. V. N. Tsvetkov, *J. Polym. Sci.* 57, 727 (1962).
245. F. Danusso and G. Mogaglio, *J. Polym. Sci.* 24, 161 (1957).
246. F. Danusso und G. Mogaglio, *Macromol. Chem.* 28, 250 (1958).
247. В. Н. Цветков, В. С. Сказка и Н. М. Криворучко, Высокомол. соед. 2, 1045 (1960).
248. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомол. соед. 3, 1600 (1961).
249. R. S. Stein, F. Holmes, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* 14, 443 (1954).
250. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, Н. Д. Розенштейн, *ЖТФ* 26, 1430 (1956).
251. W. Kuhn, R. Pasternak, *Helv. Chim. Acta* 30, 1705 (1947); 31, 340 (1948).
252. Е. В. Фрисман, В. Андрейченко, Высокомол. соед. 4, 1559 (1962).
253. W. Kuhn, O. Künzle, A. Katchalsky, *Helv. Chim. Acta* 31, 1944 (1948).
254. R. M. Fuoss, R. Signer, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5872 (1951).
255. W. Kuhn, H. Oswald, H. Kuhn, *Helv. chim. Acta* 36, 1209 (1953).
256. D. O. Jordan, A. R. Mathieson, M. R. Porter, *J. Polym. Sci.* 21, 463, 483 (1956).
257. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Барская, Высокомол. соед. 5 (1963).
258. Ch. Sadron, *J. chim. phys.* 58, 877 (1961).
259. D. Pals, I. Hermans, *J. Polym. Sci.* 5, 733 (1950).
260. G. Boeckel, J. C. Gensing, G. Well, H. Benoit, *J. chim. phys.* 59, 999 (1962).
261. Y. Mikohata, S. Ikeda, T. Jsemiga, *J. Mol. Biol.* 5, 570 (1962).
262. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомол. соед. 2, 75 (1960).
263. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, С. И. Болевский, Высокомол. соед. 5 (1963).