

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СЕГМЕНТАНЯ
АНИЗОТРОПИЯ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

***В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон,
И. К. Некрасов***

Введение

Влияние взаимодействия несоседних звеньев молекулярной цепочки (дальнодействие) на средние размеры макромолекулы в растворе хорошо известно и было предметом большого числа экспериментальных и теоретических исследований.

Методами светорассеяния, вискозиметрии, диффузии и др. неоднократно было показано, что, улучшая качество растворителя (изменением температуры или использованием смеси растворитель — осадитель), можно в значительной мере компенсировать силы внутримолекулярного притяжения в полимерных цепях. При этом средние линейные размеры макромолекул в «хорошем» растворителе (с большим значением второго вириального коэффициента A_2 в осмотическом уравнении) могут на десятки и сотни процентов превышать их «невозмущенные» размеры в идеальном растворителе (где $A_2 = 0$).

Такое «раздувание» молекулярных клубков в растворе с большими «осмотическими» (или объемными) эффектами проявляется тем заметнее, чем выше степень полимеризации полимера. Поэтому в хорошем растворителе средний квадрат расстояния между концами цепи \bar{h}^2 растет быстрее степени полимеризации P , согласно уравнению:

$$\bar{h}^2 = cP^b, \quad (1)$$

где c — постоянна для данной системы полимер—растворитель. В хорошем растворителе $b > 1$. В идеальном растворителе $b = 1$, дальнодействие отсутствует и полимерная цепь принимает конформацию клубка с гауссовым распределением масс.

Указанные методы (светорассеяние, вискозиметрия) позволяют определять средние размеры цепной молекулы, однако они не дают возможности судить детальнее о ее конформации (например, о влиянии дальнодействия на асимметрию ее формы в растворе). Как известно, экспериментально такая возможность появляется при использовании явления двойного лучепреломления в потоке, с раздельным изучением эффекта собственной (сегментной) анизотропии молекулы и эффекта ее формы [1].

В настоящей работе был исследован вопрос о влиянии дальнодействия на сегментную анизотропию цепной молекулы. С этой целью изучалось динамическое двойное лучепреломление растворов полизобутилена (ПИБ) в бензоле и поли-3,4-дихлорстиrola (ПДХС) в тетрабромэтане и бромоформе.

Исследования проводили в температурной области, вблизи θ -точки Флори [2]. Последняя для системы полизобутилен—бензол равна 24° , для системы полидихлорстиrol—тетрабромэтан близка к 40° .

Методика, аппаратура, образцы

Двойное лучепреломление измеряли при помощи аппаратуры, описанной ранее [3,4]. Динамооптиметром служил прибор с внешним ротором длиной 100 м.м., с шириной зазора 0,6 м.м. Величину двойного лучепреломления определяли полутеневым слюдяным компенсатором 0,023 л.

Параллельно с оптическими исследованиями измеряли вязкость тех же растворов в той же области температур. Был использован обычный капиллярный вискозиметр со временем течения бензола 70 сек. при $t = 24^\circ$. Вискозиметрические измерения вели при средних градиентах скорости g от 1000 до 5000 сек $^{-1}$, что соответствует области значений g , используемых в динамооптических измерениях. Поэтому мы не прибегали к экстраполяции значений характеристической вязкости $[\eta]$ на область $g \rightarrow 0$.

Исследованный образец полизобутилена был одной из фракций, полученных дробным осаждением технического полимера (вистанекс) ацетоном из бензина.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ изучаемой фракции в четыреххлористом углероде оказалась равной $9,45 \cdot 100 \text{ см}^3/\text{г}$, что, согласно литературным данным [5], соответствует молекулярному весу $M = 4,6 \cdot 10^6$. Вязкость того же образца в бензole при $t = 24^\circ$ равна $2,4 \cdot 100 \text{ см}^3/\text{г}$, что по данным для этого растворителя [6] дает величину $M = 5,0 \cdot 10^6$.

Образец поли-3,4-дихлорстиrola был полимером, полученным в лаборатории № 1 Института высокомолекулярных соединений¹. Его средний молекулярный вес был оценен по вязкости в бромоформе и оказался порядка $2 \cdot 10^6$.

Результаты измерений

Полизобутилен. На рис. 1 представлена концентрационная зависимость приведенной вязкости $[\eta] = (\eta_r - 1)/c$ растворов полизобутилена в бензole при четырех различных температурах. С повышением

температуры от θ -точки до 50° приведенная вязкость возрастает в несколько раз. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, полученные экстраполяцией кривых рис. 1 к условиям $c \rightarrow 0$ для различных температур, приведены в 3-м столбце табл. 2. Изменение величины $[\eta]$ в исследованном температурном интервале составляет около 2,5 раз.

Растворы исследованного образца в бензole обнаруживают положительное двойное лучепреломление в потоке, величина которого возрастает пропорционально градиенту скорости g . В качестве примера на рис. 2 представлены значения разности двух главных показателей преломления Δn (за вычетом анизотропии чистого бензола, величина которой при-

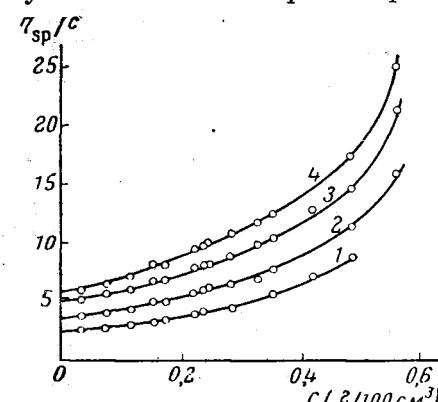


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов полизобутилена в бензоле при различных температурах:

1 — $t = 24^\circ$; 2 — 30° ; 3 — 40° ; 4 — 50°

нята равной $\Delta n/g = 0,4 \cdot 10^{-12}$) в зависимости от градиента скорости для трех различных концентраций. Для каждой концентрации получены четыре прямые, соответствующие четырем температурам опыта: 24, 30, 40, 50°. Как следует из приведенных прямых, величина двойного лучепреломления возрастает с повышением температуры.

¹ Авторы пользуются случаем выразить благодарность М. М. Котону за предоставленный полимер.

Для нахождения характеристических значений двойного лучепреломления

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} [n]^* = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{g\eta_0 c} \right),$$

соответствующих различным температурам, на рис. 3 показана концентрационная зависимость $[n]^* = \Delta n/g\eta_0 c$ (где η_0 — вязкость растворителя

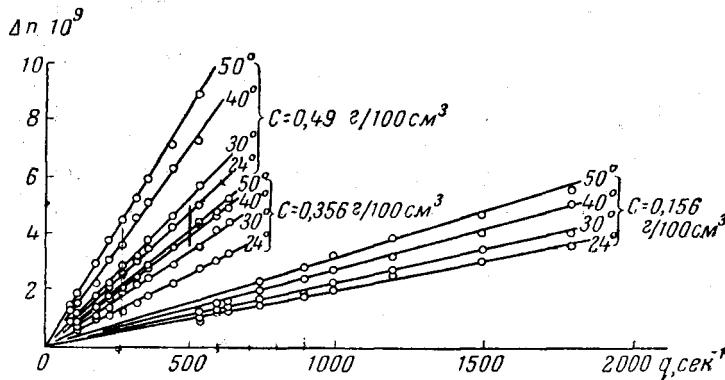


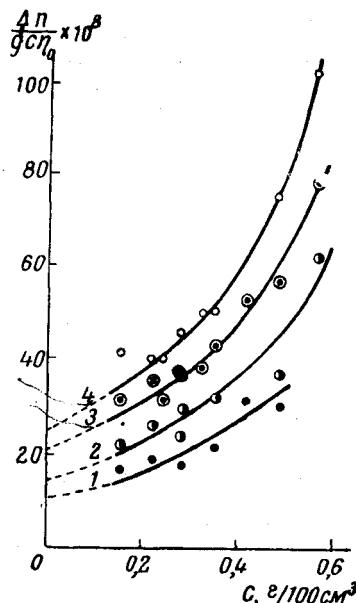
Рис. 2. Зависимость величины двойного лучепреломления от градиента скорости для растворов поливинилбензила в бензоле при различных концентрациях и температурах (в °C)

при температуре опыта) для четырех исследованных температур. Непосредственное сравнение графиков рис. 3 с кривыми рис. 1 иллюстрирует полную аналогию в температурном и концентрационном ходе двойного лучепреломления и вязкости растворов. Однако значительный разброс экспериментальных точек кривых рис. 3 (малость величины Δn в системе ПИБ — бензол и необходимость работать при повышенных температурах заметно снижают точность опыта) не дает возможности надежно экстраполировать их в область $c \rightarrow 0$. Поэтому для получения отношения характеристических значений $[n]/[\eta]$ мы использовали метод Петерлина [7,8], вычисляя для каждой исследованной концентрации непосредственно отношение приведенных значений двойного лучепреломления и вязкости:

$$\frac{[n]^*}{[\eta]^*} = \frac{\Delta n}{g\eta_0 (\eta_r - 1)}.$$

Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/(g\eta_0 c)$, полученная для растворов поливинилбензила в бензоле при различных температурах:

1 — $t = 24^\circ$; 2 — 30° ; 3 — 40° ; 4 — 50°



Значения $[n]^*/[\eta]^*$, полученные для всех концентраций и температур, приведены в табл. 1. Мы видим, что эта величина как при увеличении концентрации, так и при росте температуры не испытывает систематических изменений, колеблясь около некоторого среднего значения. Средние значения по концентрациям для каждой температуры приведены в последнем столбце табл. 1. Эти же величины представлены в 5-м столбце табл. 2, как отношение характеристических величин $[n]/[\eta]$ для соответствующих

Таблица 1

Отношение приведенных значений двойного лучепреломления и вязкости $\Delta n/g\eta_0(\eta_r - 1) \cdot 10^{10}$ для растворов полизобутилена в бензole при различных концентрациях и температурах

t°	С в/100 см ³										Среднее
	0,156	0,224	0,246	0,284	0,286	0,330	0,356	0,421	0,490	0,570	
24	5,2	4,8			4,0		3,9	4,5	3,5		4,3±0,5
30	4,5	4,6		3,8	4,7	3,2	4,2		3,2	3,8	4,0±0,5
40	4,7	4,6	3,95	4,3	4,3	3,9	4,2	4,2	3,9	3,6	4,2±0,2
50	5,1	4,3	4,12	4,3		4,3	4,1		4,3	4,0	4,3±0,2
Среднее	4,9±0,3	4,6±0,4	4,03±0,08	4,1±0,2	4,3±0,2	3,8±0,4	4,1±0,1	4,3±0,1	3,7±0,4	3,8±0,1	4,2±0,3

температуру. Характеристические значения $[n]$, помещенные в 4-м столбце табл. 2, получены переумножением данных 3-го и 5-го столбцов той же таблицы для каждой температуры.

Таблица 2

Характеристические, гидродинамические и оптические постоянные полизобутилена в бензole при различных температурах

t°	$\eta_0 \cdot 10^2$	$[\eta] \cdot 10^{-1}$	$[n] \cdot 10^6$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{48}$
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

Таким образом, данные табл. 1 и 2 показывают, что при изменении дальнодействия в системе полизобутилен—бензол характеристическое значение двойного лучепреломления $[n]$ изменяется пропорционально характеристической вязкости раствора.

Полидихлорстирол (ПДХС). Аналогичные результаты были получены при исследовании ПДХС в тетрабромэтане и бромоформе.

Данные вискоизометрических измерений графически представлены на рис. 4, где изображена концентрационная зависимость $[\eta]^* = f(c)$, полученная для рас-

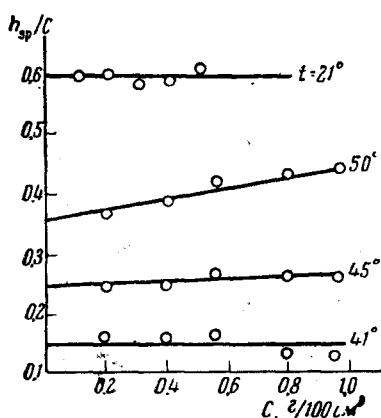


Рис. 4. Зависимость η_{sp}/c от концентрации для растворов поли-3,4-дихлорстирола в тетрабромэтане при 50, 45 и 41° и в бромоформе при 21°

творов в тетрабромэтане при 50, 45 и 41° и в бромоформе при 21°. Соответствующие значения $[\eta]$ представлены в 3-м столбце табл. 4.

Двойное лучепреломление Δn ПДХС в тетрабромэтане и бромоформе отрицательно и в исследованном интервале градиентов g пропорционально g . Как пример на рис. 5 приводятся графики соответствующих зависимостей $\Delta n = f(g)$ для некоторых температур и концентраций (величины Δn даны за вычетом анизотропии чистого тетрабромэтана).

Концентрационные зависимости приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/(g\eta_0 c)$ для растворов в тетрабромэтане при различных температурах и в бромоформе при 21° представлены на графиках рис. 6. Соответствующие значения характеристического двойного лучепреломления $[n]$, полученные экстраполяцией прямых рис. 6 на бесконечное разведение, при-

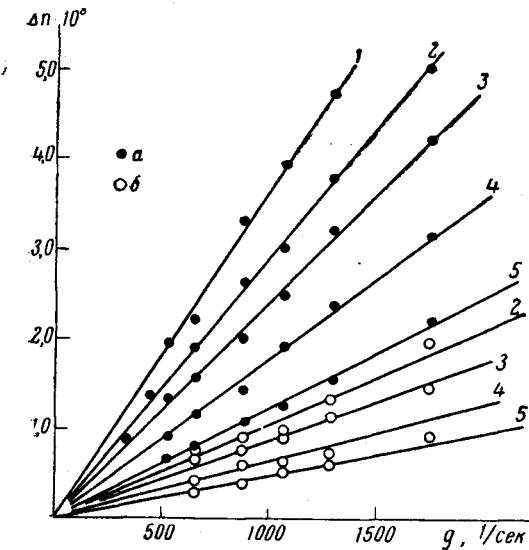


Рис. 5

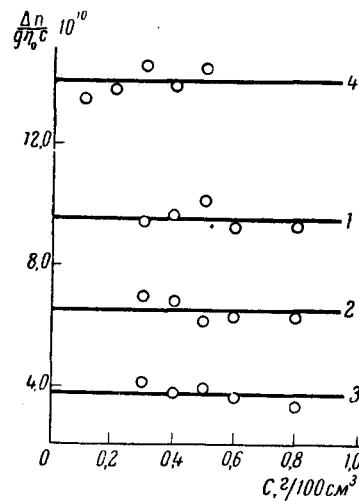


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость величины динамического двойного лучепреломления растворов поли-3,4-дихлорстирола в тетрабромэтане от градиента скорости при различных концентрациях ($\epsilon/100 \text{ см}^3$) при 50 и 41°

$a - t = 50^\circ; b - 41^\circ; 1 - C = 0,8; 2 - C = 0,6; 3 - C = 0,5; 4 - C = 0,4; 5 - C = 0,3$

Рис. 6. Концентрационная зависимость величины двойного лучепреломления в потоке растворов поли-3,4-дихлорстирола в тетрабромэтане при 50 , 45 и 41° и в бромоформе при 21°

$1 - t = 50^\circ; 2 - 45^\circ; 3 - 41^\circ; 4 - 21^\circ$

ведены в 4-м столбце табл. 4. 5-й столбец этой таблицы содержит отношение $[n]/[\eta]$. В пределах погрешности опыта эта величина остается постоянной при изменении качества растворителя, хотя значения $[n]$ и $[\eta]$ в отдельности меняются при этом в несколько раз. О том же говорят и данные табл. 3, где даны отношения приведенных значений двойного лучепреломления и вязкости $\Delta n/[g\eta_0(\eta_r - 1)]$ для всех концентраций и температур.

Таблица 3

Отношение приведенных значений двойного лучепреломления и вязкости $\Delta n/g\eta_0 (\eta_r - 1) \cdot 10^{10}$ для растворов поли-3,4-дихлорстирола при различных концентрациях и температурах

t°	$C \cdot \epsilon/100 \text{ см}^3$						Среднее
	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3		
В тетрабромэтане							
50	2,11	2,18	2,45	2,51	2,55	2,4+0,2	
45	1,91	2,38	2,28	2,63	2,63	2,4+0,2	
41	2,00	2,19	2,34	2,28	2,49	2,3+0,2	
Среднее	$2,0 \pm 0,1$	$2,25 \pm 0,08$	$2,34 \pm 0,06$	$2,5 \pm 0,2$	$2,55 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,2$	
В бромоформе							
21	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	Среднее	
	2,36	2,34	2,46	2,27	2,06		$2,3 \pm 0,2$

Обсуждение результатов

Сегментная анизотропия и структура молекул. Как известно, величина динамического двойного лучепреломления $[n]$, наблюдаемого в растворе полимера, является суммой двух эффектов:

$$[n] = [n]_e + [n]_f$$

— эффекта сегментной анизотропии макромолекул $[n]_e$ и эффекта их геометрической формы $[n]_f$. Эффект формы пропорционален квадрату разности показателей преломления полимера n_k и растворителя n_s и исчезает при $n_k = n_s$. Практически последнее условие осуществляется в исследованных нами системах. Так, в системе ПИБ — бензол инкремент $n_k - n_s = 0,002$; для раствора ПДХС — тетрабромэтан $n_k - n_s = 0,003$; для ПДХС — бромоформ эта разность равна 0,02. Пользуясь этими значениями инкремента, можно показать, что во всех рассмотренных случаях эффект формы не мог превышать 1% от всей наблюдаемой величины $[n]$ и, следовательно, практически не должен приниматься во внимание. Таким образом, измеренное значение $[n]$ практически совпадает с $[n]_e$ и непосредственно характеризует сегментную анизотропию макромолекулы. В этом случае теория [9] дает:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi (n_s^2 + 2)^2}{45 k T n_s} (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (2)$$

где $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность двух главных поляризумостей каждого из свободно сочлененных сегментов, составляющих молекулярную цепь. Величины $\alpha_1 - \alpha_2$, вычисленные при помощи уравнения (2) по экспериментальным значениям $[n]/[\eta]$, приведены в последнем столбце табл. 2 для ПИБ и в табл. 4 для ПДХС. В пределах погрешности опыта следует разности $\alpha_1 - \alpha_2$ для каждого из двух полимеров считать совпадающими для разных температур и растворителей. Их средние значения приведены в 1-м столбце табл. 5.

Таблица 4

Характеристические, гидродинамические и оптические постоянные поли-3,4-дихлорстиrolа при различных температурах

$t, {}^\circ\text{C}$	$\eta_0 \cdot 10^2$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[n] \cdot 10^8$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{24}$
В тетрабромомэтане						
50	5,20	0,36	9,6	2,65	1,6221	-321
45	5,79	0,25	6,6	2,52	1,6241	-312
41	6,35	0,15	3,9	2,49	1,6265	-304
В бромоформе						
21	2,03	0,6	14,1	2,35	1,5990	-270

Как было показано в ряде работ [10—12], анализ экспериментальных значений $\alpha_1 - \alpha_2$ позволяет делать некоторые суждения о строении молекулярной цепи полимера. С этой целью сегментную анизотропию $\alpha_1 - \alpha_2$ надлежит сравнить с анизотропией мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ цепной молекулы. При этом величины $a_{||}$ и a_{\perp} являются теоретическими значениями поляризумости мономера в направлении, параллельном цепи ($a_{||}$) и перпендикулярном (a_{\perp}) ей. Они получаются из равенств:

$$(a_{||}) = a_1 \quad a_{\perp} = \frac{1}{2} (a_2 + a_3), \quad (3)$$

где a_1 , a_2 и a_3 — главные поляризумости мономера в прямоугольной системе координат, связанной с поливиниловой трансцепочкой. Ось a_1

Таблица 5

Анизотропия сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ и мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ полистирола, ПДХС и ПИБ

Экспериментальное значение $\alpha_1 - \alpha_2$	Теоретическое значение $a_{\parallel} - a_{\perp}$
Полистирол	
$-135 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$	$-53,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (плоскость бензольного кольца перпендикулярна цепи) $-9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (свободное вращение кольца вокруг связи С—С)
Поли-3,4-дихлорстиrol	
$-300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$	$-72 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (плоскость бензольного кольца перпендикулярна цепи) $-18,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (свободное вращение кольца вокруг связи С—С)
Полизобутилен	
$50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$	0 (тетраэдрический угол между С—С связями в цепи) $5 \cdot 10^{-25} \text{ см}$ угол между С—С-связями в цепи 130°)

параллельна продольному направлению цепи, a_2 лежит в ее плоскости.

Значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$, вычисленные по схеме тензорной аддитивности поляризуемостей связей [10] для изучаемых полимеров, представлены в табл. 5. В основу вычислений, кроме обычной таблицы поляризуемостей по Денбаю [13], положены значения главных поляризуемостей *o*-дихлорбензола [13]:

$$b_1 = 152,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3, b_2 = 88,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3, b_3 = 179,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

В этой же табл. для сравнения с ПДХС приведены аналогичные данные для полистирола (ПС).

Результат вычислений для ПДХС (и полистирола) зависит от сделанных предположений о степени заторможенности вращения фенильного кольца вокруг С—С связи. Данные табл. 5 относятся к двум крайним случаям — жесткому закреплению плоскости кольца нормально к цепи и его свободному вращению. В обоих случаях $a_{\parallel} - a_{\perp}$ совпадает по знаку с $\alpha_1 - \alpha_2$ (отрицательно), однако по абсолютной величине во втором случае значительно меньше. Как и в предыдущих работах [10—12], мы делаем допущение, что отношение $(\alpha_1 - \alpha_2)/(a_{\parallel} - a_{\perp})$ может служить мерой жесткости полимерной цепи, т. е. пропорционально числу мономерных звеньев в геометрическом сегменте Куна [9]. Опыт показывает [14], что введение даже весьма больших заместителей в боковые группы лишь незначительно влияет на степень свернутости (гибкость) основной цепи полимера. Поэтому можно думать, что величины $\delta \approx (\alpha_1 - \alpha_2)/(a_{\parallel} - a_{\perp})$ для полистирола и ПДХС должны иметь близкое значение. Так как $\alpha_1 - \alpha_2$ для ПДХС в 2,2 раза превышает анизотропию полистирола, то таким же должно быть и отношение величин $a_{\parallel} - a_{\perp}$ для этих полимеров. Как показывают данные табл. 5, более чем двухкратное возрастание анизотропии мономера при переходе от ПС к ПДХС несовместимо с представлением о жестком закреплении бензольного кольца. Такому увеличению $a_{\parallel} - a_{\perp}$ соответствует гипотеза свободного вращения кольца (см. табл. 5). Однако при этом величина сегмента для обоих полимеров оказывается слишком большой ($\delta = 16$), что противоречит другим данным для полимеров винилового ряда [11]. Наиболее разумным выводом из рассмотрения табл. 5 нам кажется представление о наличии частично затор-

моженного вращения бензольного кольца со степенью торможения, возрастающей при введении атомов хлора в фенильную группу молекулы.

Обращаясь к интерпретации данных, полученных для ПИБ, мы сразу же сталкиваемся с парадоксальным результатом: эксперимент обнаруживает значительную сегментную анизотропию полимера, тогда как принятие модели плоской трансцепочки с тетраэдрическим валентным углом дает анизотропию, равную нулю. Из этих данных можно сделать лишь два альтернативных вывода: либо валентно-оптическая схема вычисления поляризуемостей в принципе может давать неверные результаты, либо модель плоского зигзага с валентным углом 110° для полизобутилена неверна. Первая альтернатива весьма сомнительна, так как противоречит большому экспериментальному материалу. Более вероятна вторая. Так, например, допущение о раскрытии валентного угла при атомах углерода в основной цепи до величины 130° (например, за счет взаимного отталкивания боковых CH_3 -групп), приводит к значению $a_{\parallel} - a_{\perp} = 5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, т. е. к величине $\gamma = 10$, что можно считать разумным для полимеров винилового ряда.

Сегментная анизотропия и дальнодействие. Полученные результаты позволяют также сделать некоторые замечания о влиянии дальнодействия на сегментную статистику полимерных цепей.

Разбивая, согласно Кууну, полимерную цепь гидродинамической длины L на N свободно сочлененных сегментов, каждый длиной A (причем $L = NA$), в идеальном растворителе будем иметь:

$$\bar{h}^2 = NA^2. \quad (3)$$

В реальном растворителе вследствие дальнодействия статистическая длина \bar{h} возрастает, это можно рассматривать двумя способами.

Можно допустить, что дальнодействие увеличивает длину сегмента A (т. е. число v мономерных звеньев, входящих в сегмент), и тем в большей степени, чем выше молекулярный вес (степень полимеризации P) цепи. При этом, очевидно, будет выполняться оправдываемое опытом уравнение (1), согласно которому \bar{h}^2 растет быстрее P . Однако для каждой полимерной цепи средний квадрат расстояния между любыми двумя ее звеньями остается пропорционален числу сегментов между этими звеньями в соответствии с уравнением (3); таким образом молекулярный клубок остается гауссовым (в смысле распределения в нем масс).

Другая альтернатива состоит в предположении, что дальнодействие не влияет на размеры сегмента A , которые определяются «скелетными» свойствами цепи, но изменяет характер распределения сегментов в клубке, делая его не гауссовым, в соответствии с уравнением:

$$\bar{h}^2 = N^{1+\epsilon} \cdot A^2 \quad (4)$$

где $\epsilon > 0$.

При этом, очевидно, тоже будет выполняться уравнение (1). Полученные нами результаты позволяют сделать выбор между этими двумя способами рассмотрения.

Данные табл. 2 и 4 показывают, что как для ПИБ, так и для ПДХС изменение дальнодействия в молекуле, приводящее к значительному возрастанию ее размеров (характеристической вязкости), практически не влияет на оптическую анизотропию ее сегментов $a_1 - a_2$, а следовательно, и на их геометрическую длину (число мономерных звеньев v).

Таким образом, описанные здесь опыты и их результаты являются непосредственной иллюстрацией влияния объемных эффектов на характер распределения сегментов в молекулярном клубке. Это влияние приводит к переходу от гауссова к негауссовому распределению масс [уравнение (4)] в макромолекуле.

Напротив, размеры и анизотропия сегмента—величины, непосредственно зависящие от взаимного расположения и взаимодействия соседних атомов и их групп (ближкодействие) в молекулярной цепи.

Выводы

1. Исследовано двойное лучепреломление в потоке растворов полизобутилена (ПИБ) в бензоле и поли-3,4-дихлорстирола (ПДХС) в тетрабромэтане в области температур вблизи θ точки Флори.

Во всех случаях обнаружено резкое возрастание характеристического двойного лучепреломления $[n]$ с ростом температуры.

2. Параллельное исследование вязкости тех же растворов показывает, что наблюдаемое увеличение $[n]$ сопровождается пропорциональным увеличением характеристической вязкости $[\eta]$ раствора, так что отношение $[n]/[\eta]$ для каждого из исследованных полимеров остается постоянным.

3. Вычислена сегментная анизотропия ПДХС и ПИБ, которая оказалась соответственно равной $-300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

4. Сравнение анизотропии ПДХС с соответствующей величиной для полистирола приводит к выводу о большей заторможенности вращения фенильного кольца в молекуле ПДХС по сравнению с полистиролом.

5. Значительная положительная величина анизотропии молекул ПИБ указывает на возможное искажение валентных углов в углеродной цепи этого полимера.

6. Во всей исследованной области температур разность поляризумостей сегмента оказывается неизменной (как для ПИБ, так и для ПДХС).

Этот результат означает, что дальнодействие (объемные эффекты) в молекуле, изменяя характер распределения в ней сегментов, практически не влияет на оптическую анизотропию и геометрическую длину сегмента.

Институт высокомолекулярных соединений

Поступила в редакцию

8 VII 1959

АН СССР

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
2. P. J. Flory, Principles of the Polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., **23**, 690, 1952.
4. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теор. физ., **25**, 447, 1955.
5. F. Fox, P. Flory, J. Phys. Coll. Chem., **53**, 194, 1949.
6. W. R. Krigbaum, P. J. Flory, J. Polymer Sci., **11**, 37, 1953.
7. A. Peterlin, Bl. Acad. Yougosl., **1**, 39, 1953.
8. E. V. Friesman, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., **30**, 297, 1958.
9. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 1935, 1943.
10. Н. П. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физ., **28**, 97, 1958.
11. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, **33**, 835, 1959.
12. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Ж. высокомолек. соед., **1**, 857, 1959.
13. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, **1**, 447, 1952.
14. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., **28**, 1019, 1958.

MOLECULAR INTERACTION AND SEGMENT ANISOTROPY OF CHAIN MOLECULES IN SOLUTION

V. N. Tsvetkov, V. E. Bychkova, S. M. Savvon, I. K. Nekrasov

Summary

The double refraction and viscosity of polyisobutylene(PIB) solutions in benzene and of poly(3,4)dichlorostyrene (PDCS) in tetrabromethane in the vicinity of the Flory Θ point have been investigated.

The experiments have shown that long range interaction leading to considerable augmentation of macromolecular dimensions in solution has practically no effect on their segment anisotropy and hence change in the distribution function of the segments does not affect the length of the macromolecules.

The value obtained for the segment anisotropy for PIB and PDCS permits of a number of inferences as to the geometry and flexibility of the molecular chains.