

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1960

### ГЕОМЕТРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

#### VII. ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФОРМУ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

О. Б. Птицын

##### Введение

Как известно, макромолекулы в растворе обладают известной асимметрией формы: их «длина» примерно вдвое больше «поперечника» [1, 2]. Это обстоятельство непосредственно проявляется экспериментально в существовании так называемого «эффекта формы» в динамическом двойном лучепреломлении растворов полимеров, подробно исследованного за последние годы Цветковым и Фрисман [3—5].

Результаты, полученные в работах [1] и [2], непосредственно относятся лишь к цепям, подчиняющимся гауссовой статистике, т. е. к макромолекулам, которые могут быть разбиты на квазинезависимые сегменты. Реальные макромолекулы в растворе удовлетворяют этому условию лишь в идеальном растворителе ( $\theta$ -точке Флори [6]); в неидеальных растворителях существенную роль играют взаимодействия между случайно сблизившимися сегментами цепи (объемные эффекты), которые могут увеличивать средние квадратичные размеры цепи по сравнению с идеальным растворителем в 1,5—2 и более раз.

Теории влияния объемных эффектов на размеры макромолекул посвящено большое число работ (см., например, [6—10]), однако вопрос о влиянии объемных эффектов на форму, т. е. степень вытянутости, макромолекул в растворе до сих пор в литературе не рассматривался. Между тем, строго говоря, форма макромолекул должна зависеть от объемных эффектов, так как влияние последних на размеры макромолекул не сводится к изменению эффективной длины статистического сегмента цепи [9], [11]—макромолекулы в неидеальных растворителях перестают подчиняться гауссовой статистике. Вместе с тем это влияние должно быть невелико, так как объемные эффекты увеличивают средний квадрат расстояния между концами цепи

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 \left( 1 + \frac{4}{3} z - \dots \right) \quad (1)$$

лишь не намного сильнее, чем средний квадрат радиуса инерции цепи [8]:

$$\bar{R}^2 = \bar{R}_0^2 \left( 1 + \frac{134}{105} z - \dots \right). \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) нулевой индекс относится к идеальному растворителю, а

$$z = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{N} \cdot v_0}{a^3} \quad (3)$$

( $N$  — число сегментов цепи;  $v_0$  — эффективный исключенный объем сегмента;  $a$  — эффективная длина звена, соединяющего соседние сегменты).

Целью настоящей работы является строгий учет влияния объемных эффектов на форму макромолекул (для случая, когда объемные эффекты малы) и обсуждение влияния объемных эффектов на эффект формы в динамическом двойном лучепреломлении растворов полимеров.

### Влияние объемных эффектов на степень вытянутости макромолекулы

В теории В. Кунна [1] степень вытянутости макромолекулы в растворе характеризуется отношением среднего квадратичного расстояния между концами цепи ( $\bar{h}^2$ )<sup>1/2</sup> к среднему квадратичному расстоянию середины цепи до линии, соединяющей ее концы ( $\bar{S}^2$ )<sup>1/2</sup>; для гауссовых цепей это отношение равно  $\sqrt{6}$ <sup>1</sup>. В самом деле, средний квадрат расстояния между концами цепи, состоящей из  $N$  свободно сочлененных сегментов длины  $a$ , равен  $\bar{h}_0^2 = Na^2$ . Для подсчета  $\bar{S}_0^2$  вычислим средние квадраты координат сегмента цепи с номером  $N/2$  в системе координат, начало которой находится в начале цепи, а ось  $z$  направлена от начала цепи к ее концу.

Для гауссовой цепи функция распределения координат сегментов  $N/2$  и  $N$  имеет вид

$$f_0(0, N/2, N) = (\mu/\pi)^3 e^{-\mu r_{0, N/2}^2 - \mu r_{N/2, N}^2}, \quad (3')$$

где  $\mu = 3/Na^2$ , а  $r_{pt}$  — расстояние между  $p$ -м и  $t$ -м сегментами. Учитывая, что координаты  $N$ -го сегмента в выбранной нами системе равны  $(0, 0, h)$  (где  $h$  — расстояние между концами цепи), получаем

$$(x_{N/2}^2)_0 = (y_{N/2}^2)_0 = \frac{1}{12} Na^2; \quad (z_{N/2}^2)_0 = \frac{1}{12} Na^2 + \frac{1}{4} h^2, \quad (4)$$

откуда

$$\bar{S}_0^2 = (x_{N/2}^2)_0 + (y_{N/2}^2)_0 = \frac{1}{6} Na^2 \quad (5)$$

и

$$p_0 = (\bar{h}_0^2 / \bar{S}_0^2)^{1/2} = \sqrt{6}.$$

Функция распределения для относительных координат трех сегментов цепи с учетом объемных эффектов была получена нами совместно с Эйзнером ранее [12]. Для сегментов с номерами 0,  $N/2$  и  $N$

$$f(0, N/2, N) = f_0(0, N/2, N) - v_0 \left[ \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{i=0}^{j-1} w_1(i, j) + \right. \\ \left. + \sum_{i=0}^{N/2} \sum_{j=N/2}^N w_2(i, j) + \sum_{j=N/2+i}^N \sum_{i=N/2}^{j-1} w_3(i, j) \right], \quad (6)$$

где

$$w_1(i, j) = \left( \frac{\alpha \xi \mu}{\pi^3} \right)^{3/2} e^{-\xi r_{0, N/2}^2 - \mu r_{N/2, N}^2}, \quad (7)$$

<sup>1</sup> Более точно внешняя форма макромолекулы характеризуется в теории Г. Кунна [2], где показано, что отношение максимальных размеров гауссового клубка в двух взаимно перпендикулярных направлениях равно двум; мы будем считать, что изменение этого отношения под влиянием объемных эффектов пропорционально  $(\bar{h}^2 / \bar{S}^2)^{1/2}$ .

$$\begin{aligned}
 w_2(i, j) &= \left[ \frac{\beta\gamma\zeta\eta}{\pi^3(\beta + \gamma + \zeta + \eta)} \right]^{1/2} e^{-\frac{\beta(\gamma+\zeta)r_0^2, N/2 + \eta(\gamma+\zeta)r_{N/2, N}^2 + \beta\eta r_0^2, N}{\beta + \gamma + \zeta + \eta}}, \\
 w_3(i, j) &= \left( \frac{\alpha\psi\nu}{\pi^3} \right)^{1/2} e^{-\nu r_0^2, N/2 - \psi r_{N/2, N}^2}, \\
 \alpha &= \frac{3}{2a^2|i-i|}; \quad \beta = \frac{3}{2a^2i}; \quad \gamma = \frac{3}{2a^2|i-N/2|}; \\
 \zeta &= \frac{3}{2a^2|j-N/2|}; \quad \eta = \frac{3}{2a^2|N-j|}; \quad \mu = \nu = \frac{3}{Na^2}; \\
 \xi &= \frac{\beta\zeta}{\beta + \zeta} = \frac{3}{2a^2|N/2-j+i|}; \quad \phi = \frac{\gamma\eta}{\gamma + \eta} = \frac{3}{2a^2|N/2-j+i|}.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Из уравнения (6) следует, что с учетом объемных эффектов

$$\bar{x}_{N/2}^2 = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 + (S_1 + S_2 + S_3), \tag{9}$$

где

$$S_p = v_0 \sum_{i,j} \delta_p(\bar{x}_{N/2}^2) \quad (p = 1, 2, 3), \tag{10}$$

а

$$\delta_p(\bar{x}_{N/2}^2) = \frac{1}{f_0(h)} \left\{ (\bar{x}_{N/2}^2)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} w_p(i, j) dx dy dz - \int_{-\infty}^{+\infty} w_p(i, j) x^2 dx dy dz \right\} \tag{11}$$

— увеличение  $\bar{x}_{N/2}^2$ , обусловленное взаимодействиями  $i$ -го и  $j$ -го сегментов ( $f_0(h)$  — гауссова функция распределения для  $h$ , получающаяся из  $f_0(0, N/2, N)$  путем интегрирования по координатам сегмента  $N/2$ ). Суммирование в уравнениях (10) производится в пределах, указанных в уравнении (6), а черта над  $\delta_p$  означает усреднение по  $h$ . Элементарное интегрирование дает:

$$\begin{aligned}
 \delta_1(\bar{x}_{N/2}^2) &= \frac{1}{f_0(h)} \left[ \frac{\alpha\xi\mu}{\pi^2(\xi + \mu)} \right]^{1/2} e^{-\frac{\xi\mu}{\xi + \mu} h^2} \left[ (\bar{x}_{N/2}^2)_0 - \frac{1}{2(\xi + \mu)} \right]; \\
 \delta_2(\bar{x}_{N/2}^2) &= \frac{1}{f_0(h)} \left[ \frac{1}{\pi^2} \frac{\beta\eta}{\beta + \eta} \frac{\gamma\zeta}{\gamma + \zeta} \right]^{1/2} e^{-\frac{\beta\eta}{\beta + \eta} h^2} \left[ (\bar{x}_{N/2}^2)_0 - \frac{\beta + \eta + \gamma + \zeta}{2(\beta + \eta)(\gamma + \zeta)} \right]; \\
 \delta_3(\bar{x}_{N/2}^2) &= \frac{1}{f_0(h)} \left[ \frac{\alpha\psi\nu}{\pi^2(\psi + \nu)} \right]^{1/2} e^{-\frac{\psi\nu}{\psi + \nu} h^2} \left[ (\bar{x}_{N/2}^2)_0 - \frac{1}{2(\psi + \nu)} \right].
 \end{aligned} \tag{12}$$

Так как  $\xi = \phi$  и  $\mu = \nu$ , то  $\delta_1 = \delta_3$ . Легко видеть, что и  $S_1 = S_3$ , что естественно, так как суммы  $S_1$  и  $S_3$  характеризуют влияние внутренних взаимодействий в двух половинах цепи (сумма  $S_2$  характеризует влияние взаимодействия этих половин друг с другом).

Усредняя  $\delta_p(\bar{x}_{N/2}^2)$  по всем  $h$  с функцией распределения  $f_0(h)$  и пользуясь уравнениями (8), имеем

$$\left. \begin{aligned}
 \delta_1(\bar{x}_{N/2}^2) &= \overline{\delta_3(\bar{x}_{N/2}^2)} = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{1/2} \frac{1}{(j-i)^{1/2}(N-j+i)}, \\
 \delta_2(\bar{x}_{N/2}^2) &= (\bar{x}_{N/2}^2)_0 \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{1/2} \frac{(N-i-j)^2}{(j-i)^{1/2}(N-j+i)}.
 \end{aligned} \right\} \tag{13}$$

Подставляя уравнения (13) в уравнение (10) и заменяя суммирование интегрированием, получаем

$$\begin{aligned} S_1 &= v_0 \sum_{j=2}^{N/2} \sum_{i=1}^{j-1} \overline{\delta_1(\bar{x}_{N/2}^2)} = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{1/2} v_0 \times \\ &\times \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N/2} \frac{N-2k}{k^{1/2}(N-k)} = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 \cdot z \left( \sqrt{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}+1} \right) = 0,53 (\bar{x}_{N/2}^2)_0 z = S_3, \\ S_2 &= (\bar{x}_{N/2}^2)_0 z \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^1 dt \int_0^1 d\tau \frac{(1-t-\tau)^2}{(1-t+\tau)^{1/2}(1+t-\tau)}, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $t = i/(N/2)$  и  $\tau = (j - N/2)/(N/2)$ . Переходя к новым переменным  $s = t + \tau$  и  $\sigma = t - \tau$ , имеем

$$\begin{aligned} S_2 &= (\bar{x}_{N/2}^2)_0 z \frac{1}{2\sqrt{2}} \int_{-1}^1 \frac{d\sigma}{(1-\sigma)^{1/2}(1+\sigma)} \int_{|\sigma|}^{2-|\sigma|} (1-s)^2 ds = \\ &= (\bar{x}_{N/2}^2)_0 \cdot z \frac{1}{3\sqrt{2}} \left( \frac{16\sqrt{2}-28}{3} - \sqrt{2} \ln \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}+1} \right) = 0,17 (\bar{x}_{N/2}^2)_0 z. \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя уравнения (14) и (15) в уравнение (10), получаем

$$\bar{x}_{N/2}^2 = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 \left[ 1 + \frac{4}{3} z \left( \frac{4+\sqrt{2}}{3} + \frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}+1} \right) \right] = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 (1 + 1,23z). \quad (16)$$

Так как, очевидно,  $\bar{y}_{N/2}^2 = \bar{x}_{N/2}^2$ , то

$$\bar{S}^2 = \bar{x}_{N/2}^2 + \bar{y}_{N/2}^2 = \bar{S}_0^2 (1 + 1,23z), \quad (17)$$

где  $\bar{S}_0^2$  определяется уравнением (5). Сравнение уравнения (17) с уравнением (1) показывает, что объемные эффекты увеличивают «шоперечник» макромолекулы в растворе несколько слабее, чем ее длину. Другими словами, степень вытянутости макромолекулы

$$p = \left( \frac{\bar{h}^2}{\bar{S}^2} \right)^{1/2} = p_0 (1 + 0,05z) \quad (18)$$

слегка возрастает с ростом объемных эффектов, т. е. с улучшением растворителя. Следует, однако, подчеркнуть, что этот эффект ничтожно мал (увеличение степени вытянутости составляет всего 7,5% от увеличения средней квадратичной длины).

### Влияние объемных эффектов на эффект формы в динамическом двойном лучепреломлении растворов полимеров

Теория динамического двойного лучепреломления гибких макромолекул в растворе, развитая Зиммом [13] и Серфом [14], приводит к следующему выражению для динамооптической постоянной<sup>1</sup>:

$$[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ q \rightarrow 0}} \left( \frac{\Delta n}{\eta_0 q c} \right) = \frac{4\pi}{27} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)}{kT} [\eta], \quad (19)$$

где  $\Delta n$  — двойное лучепреломление раствора;  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $q$  — градиент скорости потока,  $c$  — концентрация раствора;  $n_s$  —

<sup>1</sup> В работе Серфа [14] уравнение (19) получено непосредственно, из работы Зимма [13] оно легко получается, если учесть в явном виде фигурирующие в ней оптические факторы.

показатель преломления растворителя,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость;  $\gamma_1 - \gamma_2$  — средняя оптическая анизотропия макромолекулы (в отсутствие эффекта формы  $\gamma_1 - \gamma_2 = (3/5)$  ( $a_1 - a_2$ ), где  $a_1 - a_2$  — оптическая анизотропия сегмента цепи [15]). Уравнение [19] совпадает с хорошо известным уравнением, полученным в теории В. Куна и Г. Куна [16], в которой макромолекула моделировалась гантелью, вращающейся в плоскости потока. Отметим, что это совпадение свидетельствует о недостаточности более поздних попыток В. Куна и Г. Куна усовершенствовать свою модель при помощи некоторых грубых допущений [17], [18], так как указанные попытки привели к появлению в правой части уравнения [19] дополнительного множителя, равного 0,70.

Уравнение [19] получено в работах [13] и [14] в предположении о том, что макромолекула в растворе подчиняется гауссовой статистике, однако при соблюдении указанного условия оно, как это следует из его вывода, верно независимо от размеров макромолекулы и степени ее проницаемости для растворителя. Такие факторы, как объемные эффекты, свободные заряды или жесткость цепи, могут, следовательно, влиять на отношение  $[n]/[\eta]$  лишь в той мере, в какой они изменяют вид функции распределения. Отметим, что теории, учитывающие влияние объемных эффектов или жесткости цепи на свойства макромолекул в растворе, как правило, не учитывают изменения вида функции распределения, ограничиваясь учетом изменения средних значений различных геометрических характеристик цепи [11].

В настоящий момент мы не располагаем теорией влияния объемных эффектов и других факторов, нарушающих гауссовость цепи, на динамическое двойное лучепреломление. Однако из изложенного выше следует, что их влияние на отношение  $[n]/[\eta]$  должно в основном определяться изменением формы макромолекулы (так как от размеров молекул и степени их проницаемости для растворителя  $[n]/[\eta]$  не зависит). Для приближенной оценки влияния формы макромолекул на эффект формы в динамическом двойном лучепреломлении естественно воспользоваться уравнением, описывающим соответствующую зависимость для эллипсоидов вращения, как это было предложено Цветковым и Фрисман [19].

Уравнение для эллипсоидов имеет вид [17] (если опустить лоренцов фактор  $((n_s^2 + 2)/3)^2$ , введение которого несовместимо с принятым макроскопическим подходом):

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{5n_s} \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{kT} \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \frac{1}{F(p)}, \quad (20)$$

где  $\gamma_1 - \gamma_2$  — оптическая анизотропия эллипсоида;  $p$  — степень его вытянутости (отношение осей),

$$F(p) = F_0(p) F_1(p), \quad (21)$$

$$F_0(p) = \frac{3}{2} \frac{p^2}{p^4 - 1} \left[ -1 + \frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right], \quad (22)$$

$$F_1(p) \approx 2,5 + 0,4075 (p - 1)^{1,508} \quad (1 < p < 15). \quad (23)$$

Пользуясь уравнением Максвелла [20, 21] для анизотропии формы эллипсоидов и моделируя макромолекулу в оптическом отношении эллипсоидом, состоящим из сегментов полимерной цепи и иммобилизованного растворителя, Цветков и Фрисман получают для анизотропии формы макромолекулы выражение [19]:

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = \frac{1}{16\pi^2 p^2 N_A^2} \frac{n_k^2 - n_s^2}{n_s^2} (L_2 - L_1) \frac{M^2}{v}. \quad (24)$$

Здесь  $\rho$  — плотность сухого полимера,  $N_A$  — число Авогадро,  $n_k$  и  $n_s$  — показатели преломления сухого полимера и растворителя,  $M$  — молекулярный вес полимера,  $v$  — объем моделирующего макромолекулу эллипсоида, а

$$L_2 - L_1 = \frac{\pi}{p^2 - 1} \left( 2p^2 + 4 - \frac{3p}{V p^2 - 1} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right). \quad (25)$$

Подставляя уравнения (21) и (24) в уравнение (20) и учитывая, что для эллипсоидов  $[\eta]/v = N_A F_1(p)/M$ , получаем:

$$[n]_f = \frac{M}{20\pi p^2 RT} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \frac{1}{F_0(p)} (L_2 - L_1). \quad (26)$$

Это уравнение совпадает с уравнением (15) работы [19] (где  $f_0 = 6/F_0(p)$ ), но отличается от результатов более поздней теории [22], где макромолекула моделировалась эллипсоидом лишь в оптическом, а не в гидродинамическом отношении.

Раскладывая гидродинамический и оптический факторы в ряд по  $p$ , вокруг точки  $p = 2$ , соответствующей степени вытянутости гауссового статистического клубка, имеем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \frac{1}{F_0(p)} &= 0,904 [1 + (p - p_0)], \\ L_2 - L_1 &= 3,02 [1 + 0,58 (p - p_0)], \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

откуда

$$[n]_f = [n]_f^0 [1 + 1,58 (p - p_0)] \quad (28)$$

( $[n]_f^0$  — значение  $[n]_f$  для гауссового клубка, т. е. при  $p = 2$ ).

Подставляя уравнение (18) (с  $p_0 = 2$ ) в уравнение (28), окончательно получаем:

$$[n]_f = [n]_f^0 (1 + 0,16 z). \quad (29)$$

Уравнение (29) выражает увеличение динамооптической постоянной формы  $[n]_f$  за счет объемных эффектов по сравнению с ее значением  $[n]_f^0$  для гауссового клубка (в  $\theta$ -растворителе) и непосредственно применимо лишь вблизи от  $\theta$ -точки, где объемные эффекты малы. Сравнение уравнения (29) с уравнением (1) показывает, что увеличение  $[n]_f$  составляет  $\sim 25\%$  от увеличения линейных размеров макромолекулы. Несмотря на малость предсказываемого эффекта, он, по-видимому, может быть обнаружен на опыте. Недавно экспериментальное исследование влияния объемных эффектов на двойное лучепреломление формы в растворах полимеров было предпринято Цветковым и Любиной [23]. В их работе показано, что при изменении размеров макромолекулы почти в два раза (на 90%)  $[n]_f$  увеличивается примерно на 25%, что согласуется с предлагаемой теорией. Для более точной проверки предсказываемой теорией слабой зависимости  $[n]_f$  от объемных эффектов требуется повышение точности опытов.

В заключение автор приносит сердечную благодарность В. Н. Цветкову за ценные советы и интересную дискуссию.

### Выводы

- Объемные эффекты несколько увеличивают степень вытянутости макромолекул в растворе, однако этот эффект очень мал (вблизи  $\theta$ -точки увеличение степени вытянутости составляет всего 7,5% от увеличения линейных размеров макромолекулы).

2. Влияние факторов, изменяющих форму макромолекул (в частности, объемных эффектов) на динамическое двойное лучепреломление формы в растворах полимеров можно приближенно учесть при помощи теории динамического двойного лучепреломления эллипсоидов, как это было предложено Цветковым и Фрисман.

3. Объемные эффекты увеличивают динамооптическую постоянную формы растворов макромолекул; вблизи  $\Theta$ -точки это увеличение составляет  $\sim 25\%$  от увеличения линейных размеров цепей.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, Kolloid.-Zs., 68, 2, 1934.
2. Н. Күн, Experientia, 1, 28, 1945; Helv. Chim. Acta, 31, 1677, 1948.
3. В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 23, 151, 1957.
4. В. Н. Цветков, Успехи химии и технологии полимеров, 1957, № 2, 171.
5. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958; Ж. техн. физики, 29, 212, 1959.
6. P. Flory, Principles of polymer chemistry, N.-Y., 1953.
7. P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949.
8. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
9. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 49, 501, 1953.
10. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 715, 1959.
11. О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 69, 371, 1959.
12. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
13. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
14. R. Cerd, J. phys. et radium, 19, 122, 1958.
15. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid.-Zts., 101, 248, 1942.
16. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 26, 1394, 1943.
17. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergeb. exact. Naturwiss., 25, 1, 1951.
18. H. Kuhn, F. Moning, W. Kuhn, Helv. chim. Acta, 36, 731, 1953; H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silbergberg, J. Polymer Sci., 14, 193, 1951.
19. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
20. J. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, 1873.
21. A. Peterlin, H. Stuart, Zts. Physik, 112, 1, 1939.
22. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физики, 28, 1428, 1958.
23. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 2, 75, 1960.

### GEOMETRY OF LINEAR POLYMERS. VII. THE INFLUENCE OF VOLUME EFFECTS ON THE SHAPE OF MACROMOLECULES IN SOLUTION

O. B. Ptitsyn

S u m m a r y

The influence of volume effects on the shape of macromolecules in solution was investigated by means of the statistical method developed earlier. It was shown that near the  $\Theta$ -point the end-to-end distance of the polymer chain increases somewhat more rapidly than the distance between the middle point of the chain and the end-to-end vector, but this effect is very small. From a discussion of the relationship between the flow birefringence of polymer solutions and the optical anisotropy of molecules it follows that the influence on the former of factors changing the shape of the macromolecules can be approximately evaluated by the ellipsoid theory as proposed by Tsvetkov and Frisman. The volume effects cause a small but not negligible increase of the dynamooptic constant. Near the  $\Theta$ -point this increase is  $\sim 25\%$  of the increase in the linear size of the chains.