

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

№ 3

1962

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА НА ОПТИЧЕСКУЮ АНИЗОТРОПИЮ ЕГО МОЛЕКУЛ

Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фриксман,
Н. К. Яновская

Величина оптической анизотропии макромолекул является чувствительным индикатором достаточно тонких изменений в структуре цепи. Так, например, оптическая анизотропия макромолекул зависит от регулярности строения полимерной цепи, сильно изменяясь при переходе от атактических к изотактическим полимерам [1, 2]. В то же время до сего времени не удалось обнаружить существенной зависимости размеров и гидродинамических свойств макромолекул от микротактичности их цепей (см., например, [3—5]).

Наряду с исследованием гомополимеров большой интерес представляет исследование сополимеров, в частности изучение зависимости свойств сополимеров от их состава. По существу, любой атактический полимер является сополимером, сочетающим в себе изо- и синдиотактические стереоизомеры. Оптическая анизотропия макромолекул зависит от анизотропии мономерных единиц и от жесткости цепи. При изменении состава сополимера оптическая анизотропия его молекул меняется вследствие изменения указанных характеристик. Исследование этого изменения позволяет получить сведения об относительной жесткости цепей гомополимеров, отвечающих компонентам сополимера.

Теоретическому и экспериментальному рассмотрению вопроса о связи между оптической анизотропией молекул сополимеров и их составом и строением посвящена настоящая работа.

Расчет средней оптической анизотропии

Рассмотрим сополимер, состоящий из двух компонент 1 и 2, мономерные единицы которых, имеющие строение $(-\text{CH}_2 - \text{CRR}' -)$, характеризуются различными тензорами поляризуемости: $\{a'\}$ и $\{a''\}$. Для расчета средней оптической анизотропии цепи необходимо в этом случае провести усреднение как по составу цепи, т. е. по числу и расположению мономерных единиц обоих типов, так и по внутреннему вращению звеньев. Такое вычисление может быть осуществлено с помощью уравнений (1) и (2), приведенных в работе [6], в которых следует дополнительно провести усреднение по составу цепи. Имеем, следовательно,

$$\langle \overline{\Delta \alpha} \rangle = \frac{5}{3} \langle \overline{\Delta A} \rangle = \frac{3}{2} \sum_{r,s=1}^3 \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{l,m=1}^N a_{rs}^{(2k)} \left[\frac{l^3 \langle (\vec{e}_z^{(l)} \vec{e}_r^{(2k)}) (\vec{e}_s^{(2k)} \vec{e}_z^{(m)}) \rangle}{\langle h^2 \rangle} - \frac{1}{3} \delta_{rs} \right], \quad (1)$$

где $\langle \overline{\Delta \alpha} \rangle$ и $\langle \overline{\Delta A} \rangle$ — средние оптические анизотропии статистического сегмента и макромолекулярной цепи, соответственно; $N = 2n$ — число связей в основной цепи, l — длина звена в цепи, n — степень полимеризации, $\vec{e}_z^{(l)}$ и $\vec{e}_r^{(2k)}$ — орты локальных систем координат, оси z которых направлены по звеньям номеров l и $2k$ соответственно.

но (см. рис. 1), δ_{rs} — символ Кронекера, h^2 — квадрат длины полимерной цепи, $a_{r,s}^{(2k)}$ — компонента rs тензора поляризуемости k -й мономерной единицы, т. е. сумма тензоров поляризуемости связей С—С номера $2k-1$ и $2k$ и группы —CRR'— (см. рис. 1). Вклад группы —CH₂— в анизотропию мономерной единицы может быть учтен путем вычитания изотропного тензора поляризуемости CH₄ из тензора —CH₂—, в результате чего поляризуемости связей С—Н будут вычитаться из поляризуемости связей С—С [6, 7], угловые скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по вращению в цепи сополимера фиксированного состава; черта сверху — усреднение по составу и расположению мономерных единиц в сополимере.

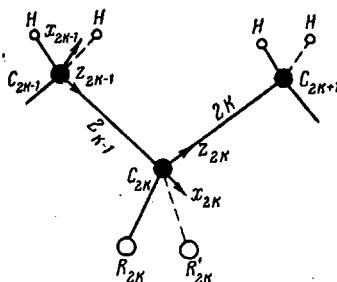


Рис. 1. Мономерная единица молекулы типа $(-\text{CH}_2-\text{CRR}'-)_n$

моллярный состав сополимера. от типа мономерной единицы номера k — 1. Вероятности p_1 и p_2 определяют молярный состав сополимера. Будем предполагать, что $p_{(2k)}$ не зависит от вращения различно для гомополимеров 1 и 2. Обозначим вероятность того, что k -я мономерная единица принадлежит к типу e_{2k} через $p_{(2k)}$, причем e_{2k} может принимать значения 1 и 2. Вероятности p_1 и p_2 определяются Бернштейном [8]. Заменяя в уравнении (1) среднее значение отношения отношением средних значений, получаем приближенно:

$$\overline{\langle \Delta \alpha \rangle} \cong \frac{3}{2} \frac{l^2}{\langle h^2 \rangle} \sum_{r,s=1}^3 \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{l,m=1}^N \left\{ \sum_{e_{2j}=1,2} \prod_{j=1}^{N/2} p(e_{2j}) a_{r,s}^{(2k)} \langle \overrightarrow{(e_z)} \overrightarrow{(e_r)} \overrightarrow{(e_s)} \cdot \overrightarrow{(e_z)} \rangle - \right. \\ \left. - \frac{1}{3} \delta_{rs} \langle \overline{h^2} \rangle \right\}. \quad (2)$$

Далее будет показано, что в рассматриваемом нами приближении для внутреннего вращения уравнение (1) строго переходит в уравнение (2).

Введем матрицы A_i перехода между локальными системами координат номеров $i-1$ и i (см., например, [9]). Будем предполагать, что потенциал внутреннего вращения около связей главной цепи определяется лишь взаимодействиями связей и атомов, непосредственно присоединенных к оси вращения. При этом, поскольку вращения около связей номеров $2k-1$ и $2k$ зависят от одного и того же k -го привеска, усреднение по составу матриц A_{2k} и A_{2k+1} взаимозависимо.

Учитывая это, имеем

$$\overline{\langle A_{2k} \rangle} = \overline{\langle A_{2k+1} \rangle} = A, \quad \overline{\langle A_{2k} A_{2k+1} \rangle} = \overline{\langle B_{2k+1} \rangle} = B \neq A^2. \quad (3)$$

Усредненные квадратичные функции косинусов углов, введем матрицы $N_{rs}^{(m)}$ и $M_{rs}^{(m)}$ (ср. [6, 10, 11]).

$$a_{rs}^{(2k)} \langle \overrightarrow{(e_z)} \overrightarrow{(e_r)} \overrightarrow{(e_s)} \cdot \overrightarrow{(e_z)} \rangle = \begin{cases} \langle N_{rs}^{(k-l)} \rangle = N_{rs}^{(m)} & k \geq l, \\ \langle M_{rs}^{(l-k)} \rangle = M_{rs}^{(m)} & k \leq l \end{cases} \quad (4)$$

где $m = |k-l|$.

Рассматривая, как в ранее [6, 10, 11], не зависящие друг от друга элементы матриц $N_{rs}^{(m)}$ и $M_{rs}^{(m)}$ как компоненты пятимерных векторов соответственно столбца и строки $\vec{N}_{rs}^{(m)}$ и $\vec{M}_{rs}^{(m)}$, получаем рекуррентные

уравнения:

$$\begin{aligned}\vec{N}_{rs}^{(m)} - a_{rs}\delta_{rs}\vec{Z} &= R^m [\vec{N}_{rs}^{(0)} - a_{rs}\delta_{rs}\vec{Z}_1], \\ \tilde{\vec{M}}_{rs}^{(m)} - a_{rs}\delta_{rs}\tilde{\vec{Z}} &= [\tilde{\vec{M}}_{rs}^{(0)} - a_{rs}\delta_{rs}\tilde{\vec{Z}}_1] \hat{R}^m,\end{aligned}\quad (5)$$

где $a_{rs} = a_{rs}^{2k}$, R и \hat{R} — усредненные по составу и вращению матрицы пятого порядка, а \vec{Z} — вектор, в котором отличны от нуля и равны $1/3$ лишь компоненты, соответствующие диагональным элементам матриц $N_{rs}^{(m)}$ и $M_{rs}^{(m)}$ (см. [6]).

Преобразуя уравнение (2), получаем:

$$\begin{aligned}\langle \Delta A \rangle &= \frac{9}{10} \frac{l^2}{\langle \bar{h}^2 \rangle} n \vec{l}_z \left\{ A \left| \frac{\langle \bar{R} \rangle^{-1}}{I - \langle \bar{R} \rangle} \vec{N}_{rs}^0 \right| \tilde{A} + \left| \frac{I}{I - \langle \bar{R} \rangle} \vec{N}_{rs}^0 \right| + \right. \right. \\ &+ \tilde{A} \left| \frac{\tilde{\vec{M}}_{rs}^0}{I - \langle \bar{R} \rangle} \right| A + \left| \frac{\tilde{\vec{M}}_{rs}^0}{I - \langle \bar{R} \rangle} \frac{I}{I - \langle \bar{R} \rangle} \right| + 2(A + I) \frac{I}{I - B} \cdot B \times \\ &\times \left| \frac{\langle \bar{R} \rangle^{-1}}{I - \langle \bar{R} \rangle} \vec{N}_{rs}^0 \right| \tilde{A} + 2(A + B) \frac{I}{I - B} \left| \frac{I}{I - \langle \bar{R} \rangle} \vec{N}_{rs}^0 \right| + \quad (6) \\ &+ 2\tilde{A} \left| \frac{\tilde{\vec{M}}_{rs}^0}{I - \langle \bar{R} \rangle} \frac{\langle \bar{R} \rangle^{-1}}{I - \langle \bar{R} \rangle} \right| B \frac{I}{I - B} (A + I) + 2 \left| \frac{\tilde{\vec{M}}_{rs}^0}{I - \langle \bar{R} \rangle} \frac{I}{I - \langle \bar{R} \rangle} \right| \frac{I}{I - B} (A + B) + \\ &+ 2(A + I) \frac{I}{I - B} \frac{1}{a_{rs}^{(k)} A_{2k} I_{rs} A_{2k+1}} \frac{I}{I - B} (A + I) - \\ &\left. \left. - \frac{2}{3} \delta_{rs} \frac{a_{rs}^{(k)}}{a_{rs}^{(k)}} (A + I) \frac{B}{(1 - B)^2} (A + I) \right\} \vec{e}_z, \right.\end{aligned}$$

где I — единичная матрица, $I_{r,s} (\vec{e}_r \vec{e}_s + \vec{e}_s \vec{e}_r)^{1/2}$.

$$\langle \bar{h}^2 \rangle = N l^2 \vec{e}_z (A + I) (I - B)^{-1} (A + I) \vec{e}_z. \quad (7)$$

Косые скобки // означают операцию перехода от векторов \vec{M} и \vec{N} к соответствующим матрицам.

Вычисление выражений для $\langle \Delta \alpha \rangle$ и $\langle \bar{h}^2 \rangle$ как функций параметров внутреннего вращения при произвольном потенциале внутреннего вращения наталкивается на значительные вычислительные трудности. Рассмотрим для простоты случай симметричного потенциала и тетраэдрических валентных углов.

Произведя вычисления, находим

$$\langle \bar{h}^2 \rangle = 2Nl^2 \frac{1 - \frac{2}{3}\bar{\eta}^2 - \frac{1}{3}\bar{\eta}^2}{(1 - \bar{\eta})^2}, \quad (8)$$

где $\bar{\eta}_1 = \langle \cos \varphi_1 \rangle$ и $\bar{\eta}_2 = \langle \cos \varphi_2 \rangle$ — средние косинусы углов внутреннего вращения в гомополимерах 1 и 2, а черта по-прежнему означает усреднение по составу:

$$\bar{\eta} = \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2, \quad \bar{\eta}^2 = \eta_1^2 x_1 + \eta_2^2 x_2, \quad (9)$$

$x_1 = p_1$ и $x_2 = 1 - x_1$ — доли мономерных единиц типа 1 и 2, соответственно.

Из уравнений (8) и (9) видно, что средний квадрат размеров молекулы сополимера является нелинейной функцией его состава.

Для вычисления $\langle \Delta \alpha \rangle$ введем дальнейшие упрощения. Будем счи-

тать, что звенья полимерной цепи совершают свободные колебания в интервале углов от $-\varphi_\epsilon$ до $+\varphi_\epsilon$ ($\epsilon = 1,2$), при этом величина интервала $2\varphi_\epsilon$ отличается для мономерных единиц типа 1 и 2. Такая модель эквивалентна модели крутильных колебаний, предложенной Бреслером и Френкелем [12]. Тогда, ограничиваясь членами порядка φ^2 , получаем $\eta_\epsilon = 1 - (\varphi_\epsilon^2/6)$. Легко видеть, что в этом приближении операция усреднения матриц по составу коммутирует с операцией возведения их в степень, и, следовательно, замена среднего значения отношения отношением средних значений, как это было сделано при переходе от уравнения (1) к уравнению (2), является при этом строго обоснованной.

В результате вычислений получаем:

$$\overline{\langle \Delta\alpha \rangle} \cong \frac{15}{\varphi^2} \overline{\Delta\gamma}, \quad (10)$$

$$\overline{\langle h^2 \rangle} \cong \frac{24}{\varphi^2} Nl^2, \quad (11)$$

где $\overline{\Delta\gamma} = \Delta\gamma_1 x_1 + \Delta\gamma_2 x_2$,

$$\overline{\varphi^2} = \varphi_1^2 x_1 + \varphi_2^2 x_2, \quad (12)$$

а $\Delta\gamma_\epsilon$ — анизотропия мономерной единицы типа ϵ ($\epsilon = 1,2$) в осях плоской *транс*-цепи. Подставляя в уравнение (10) величину $\overline{\varphi^2}$, даваемую уравнением (11), и учитывая, что размеры максимально вытянутой плоской *транс*-цепи равны $h_{\max} = \sqrt[2/3]{Nl}$, получаем

$$\overline{\langle \Delta\alpha \rangle} = \frac{5}{6} n \overline{\Delta\gamma} \frac{\overline{\langle h^2 \rangle}}{h_{\max}^2}. \quad (13)$$

Это уравнение, связывающее оптические и геометрические характеристики макромолекулы, совпадает (с точностью до близкого к единице численного множителя) с приближенным уравнением для молекул гомополимеров [13]. Из уравнения (13) следует, что изменение состава сополимера влияет на оптическую анизотропию макромолекул вследствие изменения их жесткости и изменения оптической анизотропии мономерных единиц. При этом, поскольку зависимость $\overline{\langle h^2 \rangle}$ от состава сополимера (т. е. от значений x_1 и $x_2 = 1 - x_1$) нелинейна, а зависимость $\overline{\Delta\gamma}$ — линейна, то линейная зависимость $\overline{\langle \Delta\alpha \rangle}$ от состава может наблюдаться лишь в случае, если $\overline{\langle h^2 \rangle}$ не является функцией состава, т. е. жесткость молекул гомополимеров 1 и 2 одинакова. В этом случае

$$\overline{\langle \Delta\alpha \rangle} = \frac{5}{6} \frac{n \langle h^2 \rangle}{h_{\max}^2} [x_1 \Delta\gamma_1 + x_2 \Delta\gamma] = \langle \Delta\alpha_1 \rangle x_1 + \langle \Delta\alpha_2 \rangle x_2. \quad (14)$$

Отметим, что уравнение (14) может быть получено непосредственно из уравнения (2), вне зависимости от предположения о характере расположения мономерных единиц в цепи и от выбора условий внутреннего вращения, одинаковых для обоих гомополимеров.

Мерой нелинейности зависимости $\overline{\langle \Delta\alpha \rangle}$ от состава сополимера в общем случае может служить величина

$$\frac{\langle \Delta\alpha_1 \rangle + \langle \Delta\alpha_2 \rangle - 2 \langle \Delta\alpha \rangle|_{x_1=x_2=1/2}}{\langle \Delta\alpha_1 \rangle + \langle \Delta\alpha_2 \rangle} = - \frac{\langle \Delta\alpha_1 \rangle - \langle \Delta\alpha_2 \rangle}{\langle \Delta\alpha_1 \rangle + \langle \Delta\alpha_2 \rangle} \frac{\langle h_1^2 \rangle - \langle h_2^2 \rangle}{\langle h_1^2 \rangle + \langle h_2^2 \rangle}. \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что если более жесткий полимер имеет меньшую анизотропию статистического сегмента, то кривая зависимости $\overline{\langle \Delta\alpha \rangle}$ от x изогнута в сторону меньших анизотропий, и, наоборот, если анизотропия более жесткого полимера больше, то кривая изогнута в сторону больших анизотропий (см. рис. 2).

Образцы. Метод исследования. Полученные результаты

Экспериментальное определение оптической анизотропии макромолекул осуществляли изучением динамического двойного лучепреломления и вязкости растворов сополимеров.

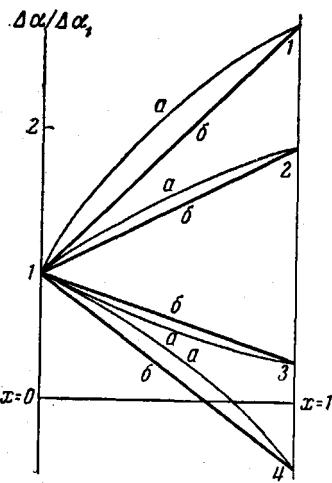


Рис. 2

Рис. 2. Теоретическая зависимость разностей поляризуемостей сегмента от состава: 1a, 2a, 3a — $(\bar{h}_{x=0}^2/\bar{h}_{x=1}^2) = 1,5$; 4a — $(\bar{h}_{x=0}^2/\bar{h}_{x=1}^2) = 0,7$; б-б — $(\bar{h}_{x=0}^2/\bar{h}_{x=1}^2) = 1$;
1 — $\Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2 = 1/3$; 2 — $\Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2 = 1/2$; 3 — $\Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2 = 3$; 4 — $\Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2 = -2$

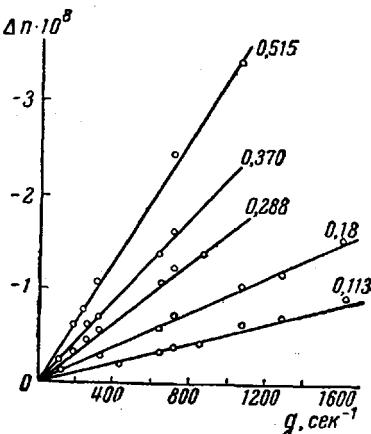


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов полипарахлорстиrola
Цифры у кривых указывают концентрацию раствора, г/100 см³

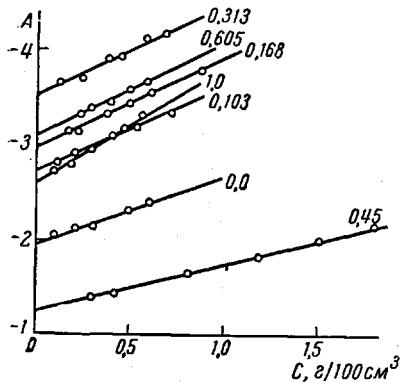


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $(\Delta n/gc_0) \cdot 10^7 = f(c)$ (A) для излученных сополимеров
Цифры у кривых указывают молярную долю парахлорстиrola в образцах

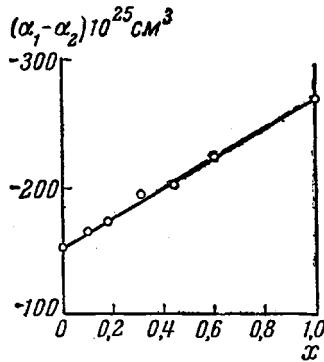


Рис. 5

Рис. 5. Экспериментальная зависимость разности поляризуемостей сегмента от состава для сополимеров стирола и парахлорстиrola

В качестве исследуемых образцов использовали сополимеры стирола и парахлорстиrolа с различным молярным содержанием компонент. Растворителем служил бромоформ. Так как показатель преломления бромоформа очень близок к показателю преломления полистирола и полипарахлорстиrolа, то независимо от молярного состава компонент инкремент был чрезвычайно мал, и эффект формы практически отсутствовал [14].

Измерение двойного лучепреломления проводили на оптической установке, использованной нами в ряде работ [15, 16]. Динамооптиметром служил прибор с внешним ротором [17], в котором толщина исследуемого слоя жидкости составляла $l = 10 \text{ см}$, а зазор $\Delta R = 0,085 \text{ см}$.

Для стабилизации температуры через внутреннюю и внешнюю рубашку прибора прогоняли воду, поступающую из термостата типа ТС-15. Величина двойного лучепреломления Δn для всех исследованных растворов отрицательна по знаку и пропорциональна градиенту скорости g . В качестве примера приведена зависимость величины $\Delta n = f(g)$ для одного из изученных образцов (рис. 3).

На рис. 4 дана зависимость величины $(\Delta n/gc\eta_0)$ от концентрации раствора c (η_0 — вязкость растворителя). Экстраполяция кривых рис. 4 к нулевым концентрациям позволила определить динамооптические постоянные, которые приведены в табл. 1.

Измерения вязкости проводили в вискозиметре типа Оствальда, помещенном в водянную баню, где температура поддерживалась с помощью ртутно-толуолового терморегулятора. Колебания температуры были при этом значительно меньше $0,01^\circ$. Измеряли относительные вязкости всех растворов, изучаемых в динамооптиметре, и характеристические вязкости образцов в том же растворителе, которые даны в табл. 1.

Обсуждение результатов

При отсутствии эффекта формы разность поляризуемостей сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta\alpha$) определяется из соотношения [18]:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \frac{[n]}{[\eta]}. \quad (16)$$

Здесь n_s — показатель преломления растворителя, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Пользуясь экспериментальными величинами $[n]$ и $[\eta]$ для всех изученных образцов, мы вычислили значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$, которые даны в табл. 1.

Можно также воспользоваться выражением [15, 19], позволяющим определить $(\alpha_1 - \alpha_2)$ из величины двойного лучепреломления Δn и вязкости η , измеренных для растворов конечной концентрации:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}. \quad (17)$$

Значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$, вычисленные по уравнению (17) (табл. 2), хорошо совпадают с величинами, полученными с помощью уравнения (16).

Сегментная анизотропия, полученная для гомополимеров, согласуется с данными ранее значениями [15, 16].

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 5, показывают, что оптическая анизотропия молекулы сополимера линейно зависит от его состава. Согласно уравнению (14) такая зависимость свидетельствует об одинаковой жесткости цепей гомополимеров. Это согласуется с экспериментальными данными по измерению размеров макромолекул, согласно которым введение атомов хлора в бензольное кольцо не влияет на жесткость цепи [20, 21]. Теоретическое и экспериментальное рассмотрение дипольных моментов сополимеров стирола с параклористиролом [22] также приводит к заключению об одинаковой степени заторможенности

Таблица 2

Оптическая анизотропия молекул сополимеров различного состава, полученная из исследования различных концентраций по уравнению (17)

$x = 0$		$x = 0,103$		$x = 0,168$		$x = 0,313$	
$c,$ $\frac{e}{100\text{см}^3}$	$\alpha_1 - \alpha_2 \cdot 10^{25},$ см^3						
0,10	152	0,15	167	0,17	172	0,24	196
0,23	154	0,22	163	0,21	174	0,32	194
0,28	152	0,29	166	0,37	185	0,44	192
0,48	156	0,40	164	0,53	177	0,57	198
0,59	154	0,46	162	0,70	186	0,72	195
Среднее	154		165		180		195
$x = 0,45$		$x = 0,65$		$x = 1,00$			
$c,$ $\frac{e}{100\text{см}^3}$	$\alpha_1 - \alpha_2 \cdot 10^{25},$ см^3	$c,$ $\frac{e}{100\text{см}^3}$	$\alpha_1 - \alpha_2 \cdot 10^{25},$ см^3	$c,$ $\frac{e}{100\text{см}^3}$	$\alpha_1 - \alpha_2 \cdot 10^{25},$ см^3		
0,35	206	0,20	221	0,11	264		
0,46	204	0,22	223	0,18	267		
0,86	209	0,35	221	0,29	266		
1,13	218	0,46	220	0,37	262		
1,42	216	0,58	222	0,51	261		
1,72	218						
Среднее	212		221		262		

в цепях указанных гомополимеров. Наконец, как указывалось в работе [16], наблюдаемое различие в разности поляризумостей сегмента молекул полистирола и полипарахлорстирола можно объяснить лишь наличием различных анизотропных связей в мономерном звене. При этом характер вращения как в основной цепи гомополимеров, так и в боковых группах предполагался одинаковым.

Линейную зависимость ($\alpha_1 - \alpha_2$) от состава, полученную в работах [23, 24], тоже можно объяснить одинаковой жесткостью цепей компонент изученных сополимеров.

В заключение приносим глубокую благодарность В. Н. Цветкову и О. Б. Птицыну за интересную дискуссию по излагаемым вопросам.

Выводы

1. Рассмотрена теоретическая зависимость оптической анизотропии молекул сополимера от его состава. Показано, что только при одинаковой жесткости цепей компонент сополимера оптическая анизотропия линейно зависит от состава.

2. Экспериментальная зависимость анизотропии молекул сополимера стирола и паракхлорстирола от состава имеет вид прямой. Это указывает на отсутствие зависимости вращения в цепи от состава сополимера.

Физический институт Ленинградского
государственного университета

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, **127**, 840, 1959.
2. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1175, 1960.
3. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., **20**, 37, 1956.
4. F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., **28**, 250, 1958.
5. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Высокомолек. соед., **2**, 1045, 1960.
6. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., **1**, 748, 1959.
7. D. Saunders, Trans. Faraday Soc., **53**, 860, 1957.
8. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
10. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, Докл. АН СССР, **99**, 935, 1954.
11. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., **27**, 707, 1957.
12. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физ., **9**, 1094, 1939.
13. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **4**, №5, 1962.
14. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
15. Э. В. Фрисман, М. А. Сибелева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., **1**, 597, 1959.
16. Э. В. Фрисман, А. М. Марциновский, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., **2**, 1148, 1960.
17. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., **23**, 690, 1952.
18. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 1395, 1943; **28**, 1533, 1945; **29**, 71, 1946.
19. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **12**, 45, 1954.
20. Э. В. Фрисман, Л. Ф. Шалаева, Докл. АН СССР, **101**, 907, 1955.
21. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, Высокомолек. соед., **2**, 265, 1955.
22. Т. М. Бирштейн, Л. Л. Бурштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, **29**, 896, 1959.
23. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, **33**, 835, 1959.
24. Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Вестник ЛГУ, **4**, 26, 1959.

INFLUENCE OF THE COPOLYMER COMPOSITION ON THE ANISOTROPIC PROPERTIES OF ITS MOLECULES

T. M. Birshtein, V. P. Budtov, E. V. Frisman, N. K. Yanovskaya

Summary

It has been theoretically shown that the nature of the dependence of the molecular anisotropy of a copolymer upon its composition is determined by the rotation of the backbone of the initial components. Provided the rotation of the chains is the same the anisotropy is linearly dependent upon the composition, for different rotation a non-linear dependence holds. The experimental relation between the optical anisotropy of styrene and parachlorostyrene molecules and the composition is linear. This indicates that the rotation in the chain is independent of the copolymer composition.