

ОБ ОПТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ ФОРМЫ ЖЕСТКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В РАСТВОРАХ

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

*B. H. Цветков*

В предыдущей работе [1] было показано, что для правильного описания явления двойного лучепреломления в потоке растворов полимеров необходимо, кроме средней анизотропии поляризующего поля внутри молекулярного клубка (эффект формы клубка), учесть еще его локальную анизотропию, т. е. эффект формы сегмента.

При этом оказывается, что характеристическая величина наблюдаемого двойного лучепреломления  $[n]$  является суммой трех эффектов: эффекта внутренней анизотропии цепи  $[n]_e$ , эффекта формы сегментов  $[n]_{fs}$  и эффекта формы клубка  $[n]_f$ .

$$[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f, \quad (1)$$

$$[n]_e = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot [\eta] \cdot (a_1 - a_2)_e, \quad (2)$$

$$[n]_{fs} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2 M_g \cdot S}{180\pi RT n_s^3 \rho} (L_2 - L_1)_s [\eta], \quad (3)$$

$$[n]_f = 0,53\Phi M (n_k^2 - n_s^2)^2 \cdot (n_s^2 + 2)^2 / 9\pi\rho^2 N_A R T n_s^3, \quad (4)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость раствора,  $n_k$  и  $n_s$  — показатели преломления, соответственно полимера и растворителя,  $\rho$  — плотность полимера,  $\Phi$  — коэффициент Флори,  $M$  и  $M_g$  — молекулярные веса, соответственно полимера и мономерного звена,  $(a_1 - a_2)_e$  — разность главных поляризуемостей сегмента в отсутствие эффекта формы,  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте,  $(L_2 - L_1)_s$  — коэффициент формы сегмента, являющийся однозначной функцией отношения  $p_s$  его главных геометрических осей.

Зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n/c$  (расчитанного на единицу концентрации  $c$ ) от параметра  $\beta = M [\eta] \eta_0 g / RT$  ( $g$  — градиент скорости,  $\eta_0$  — вязкость растворителя) имеет обычный вид:

$$\left( \frac{\Delta n}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \frac{3n_s}{4\pi} \cdot \frac{M}{N_A} = \theta_e \cdot \beta \sqrt{1 + \beta^2} + 2,280\varphi(\beta), \quad (5)$$

где  $\theta_f$  характеризует оптическую анизотропию формы недеформированного молекулярного клубка.

При этом внутренняя анизотропия  $\theta_e$  макромолекулы слагается из двух членов:

$$\theta_e = \frac{(n_s^2 + 2)^2}{15} \left[ (a_1 - a_2)_e + \left( \frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \cdot \frac{M_g \cdot S}{\rho N_A} \cdot (L_2 - L_1)_s \right] \quad (6)$$

внутренней сегментной анизотропии (первый член) и сегментной анизотропии формы (второй член).

В настоящей работе приведенные соотношения применяются при рассмотрении динамооптических свойств некоторых полимеров в растворе.

**Гибкие цепные молекулы.** Типичный пример гибкой полимерной цепи с положительной внутренней анизотропией мы имеем при рассмотрении динамооптических свойств полизобутилена (ПИБ).

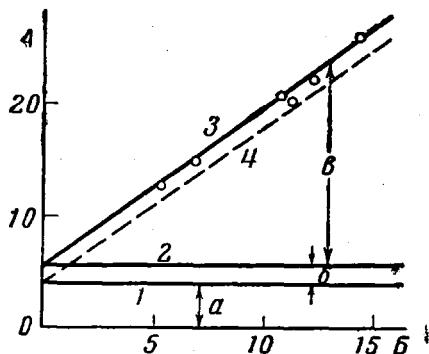


Рис. 1. Три составляющие двойного лучепреломления фракций полизобутилена в гексане:

1— зависимость  $[n]_e/[\eta]$  от  $M/[\eta]$  по уравнению (2);  
2— зависимость  $([n]_e + [n]_{fs})/[\eta]$  от  $M/[\eta]$  по уравнениям (2) и (3); 3— зависимость  $[n]/[\eta]$  от  $M/[\eta]$  по уравнению (1); 4— зависимость  $[n]/[\eta]$  от  $M/[\eta]$  без учета сегментной анизотропии формы.

Точки — экспериментальные данные работы [2];  
 $a = ([n]_e/[\eta]) \cdot 10^{10}$ ;  $b = ([n]_{fs}/[\eta]) \cdot 10^{10}$ ;

по оси ординат  $A = ([n]/[\eta]) \cdot 10^{10}$ ;  
по оси абсцисс  $B = (M/[\eta]) \cdot 10^{-3}$

На рис. 1 представлена теоретическая зависимость  $[n]/[\eta] = f(M/[\eta])$  для трех составляющих эффекта Максвелла в растворах ПИБ в гексане ( $n_s = 1,375$ ;  $n_k = 1,50$ ). Горизонтальная прямая 1 изображает величину  $[n]_e/[\eta]$ , для вычисления которой (по уравнению (2)) внутренняя сегментная анизотропия принята равной ( $\alpha_1 - \alpha_2)_e = 52 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (из измерений двупреломления ПИБ в бензole, в отсутствие эффекта формы [2]).

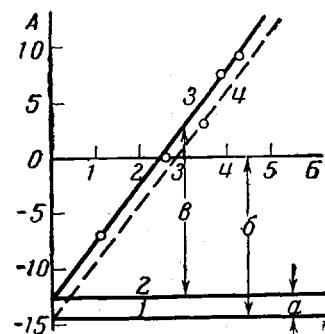
Для вычисления  $[n]_{fs}/[\eta]$  (по уравнению (3)) принято:  $n_k = 1,5$ ;  $M_g = 56$ ;  $\rho = 0,92$ ;  $S = 8$  [3];  $p_s = 8$ ;  $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$ . Прямая 2 дает суммарное значение сегментной анизотропии:  $[n]_e/[\eta] + [n]_{fs}/[\eta]$ . Прямая 3 изображает полную величину двойного лучепреломления (с учетом эффекта формы клубка  $[n]_f$ , для вычисления которого в (4) принято  $\Phi = 2 \cdot 10^{23}$ ). Пунктирная прямая 4 соответствует зависимости  $[n]/[\eta] = f(M/[\eta])$ , получаемой без учета сегментной анизотропии формы. Кружками изображены экспериментальные точки, полученные в работе [2] для области молекулярных весов от  $0,5 \cdot 10^6$  до  $1 \cdot 10^7$ .

Рис. 2. Три составляющие двойного лучепреломления фракций полистирола в метилэтилкетоне:

1— зависимость  $c \cdot [n]_e/[\eta]$  от  $M/[\eta]$  по уравнению (2); 2— зависимость  $c \cdot ([n]_e + [n]_{fs})/[\eta]$  от  $M/[\eta]$  по уравнениям (2) и (3); 3— зависимость  $c \cdot [n]/[\eta]$  от  $M/[\eta]$  по уравнению (1); 4— зависимость  $c \cdot [n]/[\eta]$  без учета сегментной анизотропии формы. Точки — экспериментальные данные работы [5].

$a = (\alpha_1 - \alpha_2)_f$ ;  $b = (\alpha_1 - \alpha_2)_e$ ;  $c = c \cdot [n]_f/[\eta]$

по оси ординат  $A = c \cdot [n]/[\eta]$ ;  
по оси абсцисс  $B = (M/[\eta]) \cdot 10^{-3}$ ;  $c = 45 n_g k T \cdot 10^{24} / 4\pi (n_s^2 + 2)^2$

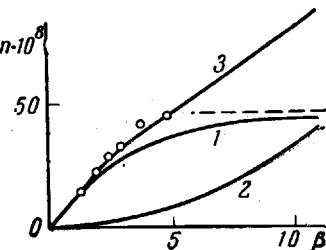


На рис. 2 аналогичные построения выполнены для полистирола (полимера с отрицательной внутренней анизотропией) в метилкетоне. При этом использованы следующие значения:  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e = 145 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (по измерениям в бромоформе, в отсутствие эффекта формы [4]);  $n_k = 1,6$ ;  $\eta_s = 1,38$ ;  $\rho = 1,0$ ;  $M_g = 104$ ;  $S = 8$  [3];  $p_s = 1,5$ ;  $(L_2 - L_1)_s = 2$ . Кружками представлены экспериментальные данные, полученные в работе [5] для области молекулярных весов от  $0,4 \cdot 10^4$  до  $16 \cdot 10^4$ .

Как видно из приведенных графиков, для гибких полимерных цепей значительного молекулярного веса (сотни тысяч и миллионы) сегментный эффект формы значительно меньше эффекта формы клубка ( $\sim 10\%$ ), и пренебрежение им не вносит существенных изменений в суммарную анизотропию. Этого нельзя сказать в случае низкомолекулярных фракций полимера, где эффект формы сегмента сравним по величине с эффектом формы клубка (низкомолекулярный полистирол).

Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от параметра  $\beta = M \eta_0 [\eta] / RT$  для раствора полиметилметакрилата в ацетоне:

1— зависимость  $\Delta n = f(\beta)$  без учета сегментной анизотропии формы (пунктирная прямая—асимптота  $\Phi(\beta)_{\beta \rightarrow \infty}$ ); 2— зависимость сегментного эффекта формы от  $\beta$ ; 3— зависимость суммарного двойного лучепреломления  $\Delta n$  от  $\beta$  (с учетом сегментной анизотропии формы). Точки—экспериментальные данные работы [8]



Учет сегментного эффекта формы может внести существенные изменения и в трактовку вопроса о зависимости двойного лучепреломления гибких цепей в растворе от напряжения сдвига.

В качестве примера можно рассмотреть зависимость  $\Delta n/c = f(\beta)$  (уравнение (5)) для полиметилметакрилата (ПММА) в ацетоне ( $n_k = 1,5$ ;  $n_s = 1,36$ ). Так как внутренняя анизотропия цепей ПММА ничтожно мала [6, 7], двойное лучепреломление в рассматриваемой системе практически полностью определяется эффектом формы ( $(a_1 - a_2)_e \approx 0$ ).

Теоретическая зависимость  $\Delta n = f(\beta)$  для образца  $M = 4,5 \cdot 10^6$  (при концентрации  $c = 0,68 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ ) представлена, согласно уравнению (5), на рис. 3. При этом кривая 1 дает указанную зависимость без учета сегментного эффекта формы (в правой части уравнения (5) использован только второй член).

Кривая 2 представляет зависимость сегментного эффекта формы от  $\beta$ . Она получена по уравнению (5) с использованием в его правой части только первого члена. При этом  $\theta_e$  вычислялось с помощью (6) в предположении  $(a_1 - a_2)_e = 0$ ; использовались численные значения  $M_g = 100$ ;  $\rho = 1$ ;  $S = 6$  [3];  $p_s = 1,4$ ;  $L_2 - L_1 = 1,3$ .

Кривая 3 изображает ход суммарной величины двойного лучепреломления формы. Как видно из приведенных кривых, эффект формы молекуллярного клубка (кривая 1) с возрастанием сдвигового напряжения стремится к предельному значению  $\Delta n_{\max} = 4,6 \cdot 10^{-3}$ . Напротив, учет сегментного эффекта формы приводит к совершенно иной зависимости: кривая 3 имеет перегиб и монотонно возрастает с возрастанием  $\beta$ . Точки, соответствующие экспериментальным данным работы [8], значительно лучше удовлетворяют последней зависимости.

Таким образом, эффект формы сегмента в ряде случаев может заметным образом проявляться в динамооптических свойствах гибких полимерных цепей.

**Жесткие цепные молекулы.** Особо важное значение сегментная анизотропия формы имеет для оптических свойств цепных молекул с большой жесткостью. Иллюстрацией могут служить результаты, полученные для этилцеллюлозы.

На рис. 4 представлена зависимость  $[n]/[\eta]$  от молекулярного веса  $M$ , вычисленная для фракций этилцеллюлозы в бромоформе ( $n_s = 1,60$ ). Прямая 1 представляет зависимость от  $M$  величины  $[n_e]/[\eta]$ . Последняя вычислена по уравнению (2) с использованием значения  $(a_1 - a_2)_e = 310 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , полученного из экспериментальных данных о двойном лучепреломлении тех же фракций в тетрахлорметане [9] ( $n_s = n_k = 1,47$ ).

Теоретическое значение эффекта формы клубка  $[n]/[\eta]$  в бромоформе, вычисленное по (4), с использованием экспериментальных величин характеристической вязкости фракций [9] и значений  $\rho = 1,4$  и  $\Phi = 2 \cdot 10^{23}$ , оказывается равным  $[n]/[\eta] = 0,18 \cdot 10^{-10}$ .

Для вычисления сегментного эффекта формы по уравнению (3) следует принять  $M_g = 460$  (степень замещения эфирными группами 2,55);  $S = 20$  [10];  $p_s > 10$ ;  $L_2 - L_1 = 2\pi$ . Подстановка этих величин в (3) дает  $[n]_{fs}/[\eta] = 24 \cdot 10^{-10}$ , т. е. величину, близкую к величине внутренней анизотропии молекулы ( $[n]_e/[\eta] = 26,8 \cdot 10^{-10}$ ) и в 150 раз превышающую эффект формы клубка.

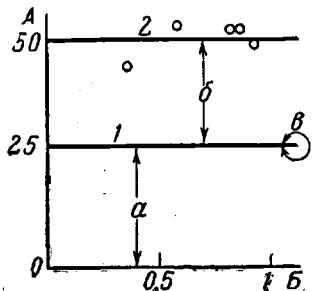


Рис. 4. Три составляющие двойного лучепреломления фракций этилцеллюлозы в бромоформе:

1 — зависимость  $([n]_e + [n]_{fs})/[\eta]$  от  $M$  по уравнениям (2) и (4); 2 — зависимость  $[n]/[\eta]$  от  $M$  по уравнению (1). Точки — экспериментальные данные работы [9];  
 $a = ([n]_e/[\eta]) \cdot 10^{10}$ ;  $b = ([n]_{fs}/[\eta]) \cdot 10^{10}$ ;  $c = ([n]_f/[\eta]) \cdot 10^{10} \approx 0$ .  
По оси ординат  $A = ([n]/[\eta]) \cdot 10^{10}$ ; по оси абсцисс  $B = M \cdot 10^{-6}$

Прямая 2 изображает суммарное значение двойного лучепреломления. При этом доля эффекта формы клубка столь мала, что не может быть замечена на рисунке в выбранном масштабе. Точками представлены экспериментальные данные, полученные в работе [9], для области молекулярных весов от  $3 \cdot 10^4$  до  $10^6$ . Они находятся в согласии с теоретической величиной.

Таким образом, учет локальной анизотропии поляризующего поля позволяет с легкостью объяснить большое экспериментальное значение эффекта формы для жестких молекулярных цепей, что оказывается невозможным при использовании оптической модели, ограниченной рассмотрением лишь средней анизотропии поля в молекулярном клубке. При этом характерной особенностью системы с большой сегментной анизотропией формы является постоянство отношения  $[n]/[\eta]$  в ряду молекулярных весов в любом растворителе (для любых значений  $n_k - n_s$ ), как это иллюстрирует рис. 4.

Другой пример молекулы с весьма большой жесткостью мы находим в цепях дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Для образца тимусной ДНК с молекулярным весом  $M = 11 \cdot 10^6$  в водном молярном растворе NaCl Лерей [11] нашел  $[\eta] = 6500 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $[n] = -1 \cdot 10^{-3}$ ;  $[n]/[\eta] = -154 \cdot 10^{-7}$ .

Анализ данных о светорассеянии и вязкости растворов ДНК приводит к заключению [12], что молекулу такого молекулярного веса можно рассматривать как статистический клубок с сегментной длиной  $A = 1160 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и молекулярным весом сегмента  $M_s = 230 \cdot 10^3$ .

Применяя формулу (4) и полагая  $\Phi = 2 \cdot 10^{23}$ ;  $n_k = 1,6$ ;  $n_s = 1,33$  и  $\rho = 1,82$  [13], получаем  $[n]_f = 1,8 \cdot 10^{-6}$  и  $[n]_f/[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-10}$ . Таким образом, эффект формы клубка для ДНК составляет лишь 0,2% от измеряемого двойного лучепреломления и им, конечно, можно пренебречь.

Иначе обстоит дело с сегментным эффектом формы. Действительно, полагая  $S \cdot M_g = M_s = 23 \cdot 10^4$  и принимая во внимание, что в данном случае  $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$ , из (3) получим  $[n]_{fs} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $[n]_{fs}/[\eta] = 2 \cdot 10^{-7}$ . Следовательно, сегментный эффект формы по порядку абсолютной величины близок к измеряемому (т. е. весьма велик) и им, конечно, нельзя пренебречь. Подставляя в (2)  $[n]_e = [n] - [n]_{fs} = -2,4 \cdot 10^{-3}$ , получаем для внутренней сегментной анизотропии ДНК  $(a_1 - a_2)_e = -41 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ .

Эта величина, кажущаяся на первый взгляд фантастически большой, в действительности имеет вполне разумное значение, если принять во внимание жесткость структуры ДНК. Сегмент с молекулярным весом  $23 \cdot 10^4$  состоит из 350 пар нуклеотидных звеньев, поэтому анизотропия, приходящаяся на одну нуклеотидную пару, равна  $(-41\ 000/350) \cdot 10^{-25} = -117 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Эта экспериментальная величина может быть сопоставлена с ожидаемым теоретическим значением анизотропии нуклеотидной пары в биспиральной модели Уотсона и Крика [14]. Каждая пара содержит: две фосфатные группы, две группы дезоксирибозы и два основания (см. рис. 5). Фосфатные группы симметричны и изотропны.

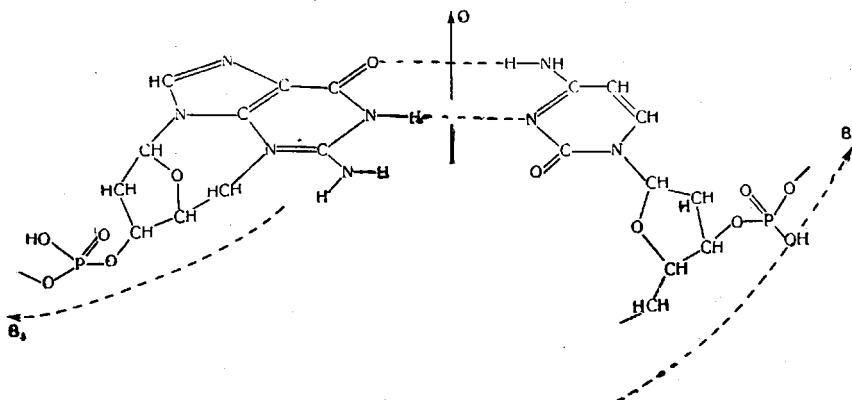


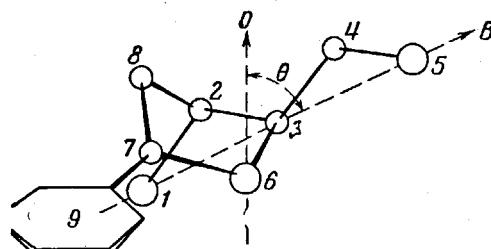
Рис. 5. Нуклеотидная пара в модели двойной спирали ДНК

Сплошная стрелка  $O$  указывает направление оси спирали. Пунктирные стрелки ( $B_1$  и  $B_2$ ) — направления витков двух спиральных цепей ДНК. Основания (гуанин и цитозин) скреплены водородными связями, их плоскости нормальны к оси спирали

Анизотропию дезоксирибозы можно оценить при помощи рис. 6, где изображено пространственное расположение структурной единицы (без фосфатной группы) ДНК. Угол  $\theta \approx 60^\circ$  между направлением оси  $O$  и направлением  $B$  витка спирали

Рис. 6. Пространственное расположение структурной единицы (без фосфатной группы) ДНК

Малыми шарами изображены атомы углерода, большими — кислорода. 1, 2, 3, 4, 5 — атомы основной цепи; 6, 7, 8, 9 — атомы боковой группы; 9 — пуриновое (пиримидиновое) основание. Угол  $\theta \approx 60^\circ$  между направлением оси  $O$  и направлением  $B$  витка спирали



(1—2 и 4—5), направления которых в первом приближении можно принять соответствующими конфигурациями плоской транс-цепи. В боковой группе дезоксирибозы содержит также четыре связи: две C — C (2—8 и 7—8) и две C — O (3—6 и 6—7), замыкающих пятичленный цикл.

Как видно из рис. 6, совокупность четырех связей C — C (2—8, 8—7, 2—3 и 3—4) составляет структуру, близкую к тетраэдрической, и, следовательно, имеет анизотропию, близкую к нулю. То же самое можно сказать о совокупности связей C — O (3—6, 7—6, 1—2 и 4—5). Поэтому, если пренебречь анизотропией связей C — H (которая весьма незначительна), то группу дезоксирибозы можно считать практически изотропной. Напротив, пуриновые и пиримидиновые основания должны быть сильно анизотропными в своих оптических свойствах, как все циклические соединения с сопряженными связями.

Можно принять (согласно модели Уотсона и Крика), что все связи оснований (включая и валентные штрихи, связывающие атомы водорода, или их заместителей с циклами) лежат в плоскости, нормальной к оси молекулярной спирали. Тогда разность поляризумостей группы оснований в направлениях параллельном ( $a_{\parallel}$ ) и перпендикулярном ( $a_{\perp}$ ) оси спирали просто равна:

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta a_i, \quad (7)$$

где  $\Delta a_i$  — разность главных поляризумостей  $i$ -ой связи, а суммирование распространяется на все связи оснований.

Для рассматриваемого случая (см. рис. 5) уравнение (7) практически сводится к равенству:

$$\begin{aligned} a_{\parallel} - a_{\perp} = & -\frac{1}{2} [13(C - N) + 3(C = N) + 2(C - C) + 2(C = C) + \\ & + 2(C = O) + 3(C - H) + (N - H)], \end{aligned} \quad (8)$$

где круглые скобки означают величину  $\Delta a$  для соответствующей связи.

Пользуясь значениями  $\Delta a_i$  по Дебаю [15], получим  $a_{\parallel} - a_{\perp} = -186 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Эта величина является верхним теоретическим пределом анизотропии нуклеотидной пары (в главных осях спирали), полученным в предположении о перпендикулярности всех связей оснований оси спирали. Он в полтора раза превосходит экспериментально найденное значение, что следует считать хорошим совпадением, если принять во внимание, что приведенный расчет имеет смысл лишь грубой оценки. Заметим, что пре-небрежение сегментной анизотропной формы уменьшит экспериментальную величину анизотропии в 2,4 раза, т. е. приведет к значительно худшему согласию с ее ожидаемым теоретическим значением.

Таким образом, экспериментальные данные о динамическом двойном лучепреломлении ДНК в растворе, с учетом сегментной анизотропии формы, могут быть хорошо интерпретированы на основе модели молекулы в виде статистического клубка с большой жесткостью. В то же время приведенные результаты показывают, что для полимерных цепей такого типа (ДНК, производные целлюлозы) величина эффекта формы может служить непосредственной мерой их термодинамической жесткости.

### Общие замечания

Предложенный метод учета локальной анизотропии поля в макромолекуле и полученная на его основе формула (3) не могут претендовать на большую количественную точность, поскольку они основаны на макроскопических формулах поляризации, которые в данном случае применяются к отрезку молекулярной цепи. В первую очередь это относится к правильному учету величины  $r_s$  и коэффициента формы  $(L_2 - L_1)_s$  для молекулярных цепей определенного строения. В принципе эта задача, по-видимому, может быть уточнена статистическим расчетом близкодействия (например, применением метода Кирквуда и персистентной цепи).

Однако физическая картина, из которой исходит предложенная модель, представляется правильной, а общее направление вносимых ею изменений в явление двойного лучепреломления в потоке не вызывает сомнений. В частности, на основе этой модели можно предвидеть такое явление, как отсутствие у жестких линейных полимеров концентрационной зависимости анизотропии формы, характерной для гибких [16] полимерных цепей. Можно ожидать более слабую зависимость отношения  $[n]/[\eta]$  от  $M$  (при наличии большого эффекта формы) для жестких цепей (включая и полиэлектролиты), нежели это имеет место в случае гибких цепей.

Локальная анизотропия поля должна приводить к сегментному эффекту формы в фотоэластическом двойном лучепреломлении полимерного образца, набухшего в растворителе (если  $n_k \neq n_s$ ), а также к большой роли формы в растворах гибких, но коротких цепей.

### Выводы

Выражения для двойного лучепреломления в потоке, полученные в первой части работы [1], применяются к различным системам полимер — растворитель.

Сравнение теоретических формул с экспериментальными данными для гибких полимерных цепей в растворах (полиизобутилен, полистирол, полиметилметакрилат) показывает, что сегментная анизотропия формы для полимеров этого типа не играет существенной роли в двойном лучепреломлении при малых напряжениях сдвига. Напротив, при больших напряжениях сдвига сегментная анизотропия формы может весьма заметным образом изменить зависимость наблюдаемого эффекта от градиента скорости потока.

Сопоставление теоретических формул с экспериментальными данными для жестких цепных молекул (этилцеллюлоза ДНК) показывает, что сегментный эффект формы играет решающую роль в двойном лучепреломлении жестких цепей в растворах, в сотни раз превосходя эффект формы молекулярного клубка.

Учет сегментной анизотропии формы позволяет дать объяснение экспериментальным данным о двойном лучепреломлении, которые были совершенно непонятны без учета этого эффекта.

Величина сегментного эффекта формы может быть использована в качестве непосредственной меры термодинамической жесткости полимерной цепи.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 XI 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.
2. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 1962, № 4, 59.
3. В. Н. Цветков, ЖРВХО, 6, 428, 1961.
4. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 29, 213, 1959.
5. Э. В. Фрисман, Т. И. Гармонова, В. Е. Бычкова, Ж. техн. физ., 29, 207, 1959.
6. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
7. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
8. В. Н. Цветков, А. И. Петрова, Ж. физ. химии, 23, 368, 1949.
9. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., 2, 808, 1960.
10. Р. С. Scherger, A. Tepelnay, D. Levi, J. Polymer Sci., 43, 531, 1960.
11. I. Leray, Theses, Strasbourg, 1959.
12. H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 25, 257, 1957.
13. H. Kahler, J. Phys. Chem., 52, 676, 1948.
14. I. Watson, G. Krick, Nature, 171, 737, 1953.
15. H. Stuart, Die Physik d. Hochpolymeren, Bd. I, Berlin, 1952.
16. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958.

### THE OPTICAL EFFECT OF THE SHAPE OF RIGID POLYMER CHAINS IN SOLUTIONS. II. EXPERIMENTAL

V. N. Tsvetkov

Summary

A comparison has been made between the previously derived theoretical formulas (1) for the flow birefringence of certain polymer-solvent systems and the experimental data. It has been shown that for flexible polymer solutions the segmental form effect can greatly influence the dependence of flow birefringence upon the velocity gradient. The strong form birefringence observed in rigid chain molecules (cellulose derivatives, DNA) is practically completely determined by the segmental form effect. Being relatively small, the coil form effect is in this case practically not manifested.