

УДК 678.01:53

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ РАСТВОРОВ  
ПОЛУЖЕСТКИХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ**

***В. Н. Цветков***

Вопрос об оптической анизотропии полужестких цепных молекул и возможность ее экспериментального определения имеет существенное значение в связи с изучением конформации молекулярных цепей с большой жесткостью, таких как производные целлюлозы, полиэлектролиты и биологические полимеры.

Недавно эта задача решалась [1] с привлечением персистентной (червеобразной) цепи в качестве молекулярной модели. При этом было показано, что разность двух главных поляризумостей  $\gamma_1 - \gamma_2$  персистентной цепи может быть выражена как однозначная функция величины  $x = L/a$ , где  $L$  — контурная длина, а  $a$  — персистентная [2] длина цепи:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{6}{5} \beta a (1 - e^{-5L/8a}) = \beta L \left[ 1 - \frac{5}{12} x + \frac{25}{216} x^2 - \frac{125}{5184} x^3 + \dots \right]. \quad (1)$$

Здесь  $\beta$  — анизотропия единицы длины, выпрямленной червеобразной модели, зависящая от химической структуры мономерного звена молекулы и не зависящая от ее длины.

Зависимость  $\gamma_1 - \gamma_2 = f(x)$ , представляемая выражением (1), охватывает всю область значений  $x$  от 0 до  $\infty$ , что соответствует изменению формы молекулы от прямого стержня до статистического гауссова клубка. В области  $x \ll 1$  анизотропия  $\gamma_1 - \gamma_2$  растет пропорционально длине  $L$ , достигая при  $L \gg a$  асимптотического предела  $^{5/6}\beta a$ , соответствующего анизотропии гауссова клубка. Таким образом, функция  $\gamma_1 - \gamma_2 = f(x)$  изображается выпуклой кривой, начальный наклон которой равен  $\alpha\beta$ , составляя  $^{5/6}$  от ее предельного значения. Зависимость  $(\gamma_1 - \gamma_2) / (\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty} = f(x)$  представлена кривой I на рис. 1.

Очевидно, определение на опыте анизотропии персистентных цепей различного молекулярного веса  $M$  (т. е. различной длины  $L$ ) и сопоставление экспериментальной кривой  $\gamma_1 - \gamma_2 = f(L)$  с теоретической зависимостью (1) позволяет найти персистентную длину  $a$ , т. е. дать количественную оценку гибкости молекулярной цепи.

Наиболее надежным и количественно разработанным методом определения анизотропии молекул является изучение двойного лучепреломления в потоке  $\Delta n$  их растворов с одновременным измерением гидродинамических характеристик — коэффициента вращательной диффузии  $D$  молекул или вязкости  $\eta$  тех же растворов [3].

Существующие теории дают формулы, связывающие анизотропию цепной молекулы с определяемыми на опыте величинами  $\Delta n$ ,  $D$  или  $\eta$  для двух предельных конформаций: идеально гибкого гауссова клубка (модель субцепей) и абсолютно жесткого стержня (или эллипсоида вращения).

Рассматривая двойное лучепреломление раствора как результат ориентации и деформации клубковых молекул (моделируемых сеткой гауссовых субцепей [4, 5] под действием сдвиговых напряжений в потоке и вызванной этим ориентации молекулярных сегментов, можно получить выражение [6, 7]:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = B(a_1 - a_2), \quad (2)$$

где  $[n]$  и  $[\eta]$  — характеристические величины двойного лучепреломления  
 $[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0; \\ g \rightarrow 0}} (\Delta n / g c \eta_0)$  и вязкости  $[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0; \\ g \rightarrow 0}} [\eta - \eta_0] / \eta_0 c$ ,  $g$  — градиент скорости

потока,  $c$  — концентрация раствора,  $\eta_0$  — вязкость растворителя. Коэффициент

$$B = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n},$$

где  $n$  — показатель преломления растворителя,  $a_1 - a_2 = 2\beta a$  — разность главных поляризуемостей статистического сегмента Куна [8], которая, как следует из (1), для недеформированной гауссовой цепи (при  $x \rightarrow 0$ ) равна  $5/3(\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty}$ . Учитывая это, можно вместо (2) написать

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{5}{3} B (\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty}. \quad (2')$$

При этом следует иметь в виду, что  $(\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty}$  в выражении (2'), так же как и в (1), означает анизотропию молекулы в недеформированном состоянии, хотя для идеально гибких гауссовых цепей двойное лучепреломление, описываемое формулами (2) и (2'), имеет, в значительной мере, деформационный характер [6, 7].

Для другого случая — монодисперской (по конформациям и массам) системы жестких частиц с осевой симметрией — теория дает [9].

$$[n] = \frac{2\pi N_A b_0}{135M\eta_0 D} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \cdot (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (3)$$

где (в случае эллипсоидальных частиц)  $b_0 = (p^2 - 1) / (p^2 + 1)$ ,  $p$  — отношение осей эллипсоида.

Формула (3) предполагает, что двойное лучепреломление имеет ориентационную природу. Если использовать формулу, связывающую  $D$ ,  $M$  и  $[\eta]$  для эллипсоида [8],

$$\frac{1}{D} = \frac{[\eta] \cdot \eta_0 \cdot M}{RT} \cdot \frac{6}{F(p)}, \quad (4)$$

то, вместо (3), получим:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = B \frac{b_0}{F(p)} (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (5)$$

где функция  $F(p) = 6v(p) / f_0(p)$ . Значения функций  $v(p)$  и  $f_0(p)$  см. в табл. 2.1 и 2.2 работы [10].

В предельном случае бесконечно тонкого прямого стержня  $p = \infty$ ,  $b_0 = 1$ ,  $F(p) = 0,8$  и выражение (5) принимает форму

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{5}{4} B (\gamma_1 - \gamma_2). \quad (6)$$

Таким образом, выражения (2') и (6), связывающие наблюдаемое двойное лучепреломление  $[n]/[\eta]$  с анизотропией молекулы  $\gamma_1 - \gamma_2$  для двух предельных случаев гибкого гауссова клубка и жесткого стержня, формально весьма близки, отличаясь численным множителем лишь на 25%. Однако физические явления, лежащие в основе этих равенств, весьма различны, поскольку (6) описывает ориентацию как первого жесткого стержневидной макромолекулы, тогда как (2) и (2') описывают ориентацию прямолинейных сегментов гибкого гауссова клубка, возникающую в значительной мере за счет его деформации. Кроме того, как уже указывалось,  $(\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty}$ , входящее в (2'), означает анизотропию клубка в равновесном, недеформированном состоянии, т. е. не в том состоянии, к которому относятся формулы (2) и (2').

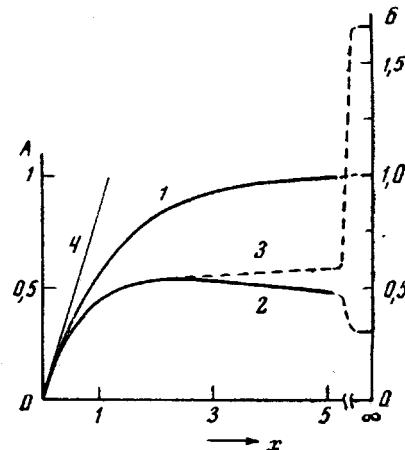


Рис. 1. Оптическая анизотропия  $\gamma_1 - \gamma_2$  кинетически жесткой (недеформированной) червеобразной цепи и соответствующая величина  $[n]/[\eta]$  ориентационного двойного лучепреломления в зависимости от параметра  $x$ :

1 —  $(\gamma_1 - \gamma_2)/5(a_1 - a_2)$  как функция  $x$ , 2 —  $y = ([n]/[\eta])^2/(a_1 - a_2)$  в виде функции  $x$ , 3 — общий характер зависимости  $y = f(x)$  для суммарного (ориентационно-деформационного) двойного лучепреломления, 4 — прямая, указывающая начальный наклон кривых 1, 2 и 3. По левой оси ординат:  $5/3(\gamma_1 - \gamma_2)/(a_1 - a_2)$  (A); по правой оси:  $([n]/[\eta])/B^2/5(a_1 - a_2)$  (B)

Для реальной полужесткой цепи двойное лучепреломление в потоке может иметь сложную ориентационно-деформационную природу. При этом относительная роль эффекта деформации в суммарном эффекте зависит от кинетической жесткости цепи, увеличиваясь с ее уменьшением.

Если молекулы, моделируемые персистентной (червеобразной) цепью, кинетически достаточно жестки, то двойное лучепреломление в потоке их растворов имеет ориентационную природу и может быть вычислено с использованием формулы (3), в которой для этого следует учсть зависи-

Таблица 1

Конфигурационные, гидродинамические и оптические характеристики червеобразной цепи

$x$	$p$	$b_0$	$F(p)$	$F(x) = \frac{b_0}{F(p)}$	$F(x)$ по (13)	$\frac{(\gamma_1 - \gamma_2)}{\beta} \alpha$ по (1)	$y(x)$ по (14)
0	0	1,000	0,800	1,250	1,25	0	0
0,1	16,79	0,992	0,945	1,050	1,10	0,0800	0,084
0,2	11,83	0,986	0,992	0,994	1,10	0,1538	0,153
0,3	9,486	0,978	1,030	0,947	1,08	0,2212	0,210
0,4	8,062	0,970	1,072	0,904	1,06	0,2832	0,256
0,5	7,48	0,965	1,100	0,877	1,08	0,3410	0,299
0,6	7,00	0,960	1,120	0,856	1,00	0,3935	0,337
0,7	6,56	0,955	1,140	0,837	0,973	0,4418	0,370
0,8	6,24	0,950	1,150	0,826	0,947	0,4868	0,403
0,9	5,90	0,944	1,180	0,799	0,921	0,5272	0,422
1,0	5,68	0,940	1,199	0,785	0,902	0,5653	0,445
1,5	4,72	0,913	1,280	0,713	0,796	0,7135	0,509
2,0	4,18	0,891	1,350	0,655	0,712	0,8118	0,532
3,0	3,464	0,846	1,476	0,573		0,9179	0,526
4,0	3,113	0,812	1,548	0,525		0,9631	0,505
5,0	2,89	0,785	1,610	0,488		0,9846	0,481
6,0	2,74	0,765	1,665	0,459		0,9933	0,457
7,0	2,64	0,747	1,705	0,438		0,9971	0,437
8,0	2,55	0,734	1,735	0,423		0,9987	0,422
10,0	2,433	0,711	1,777	0,400		0,9998	0,400
20	2,209	0,660	1,859	0,355		1,000	0,355
100	2,03	0,610	1,924	0,317		1,000	0,317
0	2,00	0,600	1,935	0,310		1,000	0,310

мость от  $x$  не только оптической анизотропии  $\gamma_1 - \gamma_2$ , но и гидродинамического параметра  $F(x) = b_0 / F(p)$ , входящего в формулу (5).

Для такой системы цепей с «замороженной средней» конформацией в выражение (3) могут быть подставлены значения  $b_0$ ,  $\gamma_1 - \gamma_2$  и  $D$ , усредненные по всем конформациям, соответствующим заданному значению  $x$ .

Как было показано ранее [1], среднюю форму изогнутой персистентной нити можно аппроксимировать телом вращения с эффективным отношением осей, определяемым равенством:

$$\frac{1}{p^2} = \frac{3}{2} \frac{(1/3)x - 1 + (2/x)[1 - (1/x)(1 - e^{-x})]}{x - 1 + e^{-x}} - \frac{1}{4}, \quad (7)$$

которое для  $x \leq 0,4$  приводится к форме:

$$p = 2 \sqrt{\frac{5}{2} \left( \frac{3}{x} - 1 \right)}. \quad (8)$$

Значения  $p$ , вычисленные по (7), представлены во 2-й графе табл. 1. В пределе  $x \rightarrow 0$  формула (7) дает  $p \rightarrow \infty$  в соответствии с выбранной мо-

делью (персистентная нить). Для реальной молекулы, моделируемой червеобразной цепью, в области малых  $x$  должно выполняться равенство

$$p = L/d = x \frac{a}{d} \quad (9)$$

где  $d$  — поперечные размеры цепи. Минимальная величина  $x_m$  для червеобразной цепи, к которой, применимы формулы (7) и (8), находится совместным решением уравнений (8) и (9).  $x_m$  является функцией  $a/d$  и, при  $a/d \approx 40$  (условие, соответствующее молекулам поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата [11])  $x_m > 0,2$ . Соответственно для этого типа молекул максимальная величина  $p_m \approx 10$ . Для гибких цепных полимеров без больших боковых групп  $a/d \approx 3,5$  и, соответственно,  $x_m \approx 1,5$ , а  $p_m \approx 5$ .

Из формулы (7) следует выражение (10) для  $b_0$

$$b_0 = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} = \frac{1 + 3x + 5e^{-x} - (12/x)[1 - (1/x)(1 - e^{-x})]}{-9 + 5x + 3e^{-x} + (12/x)[1 - (1/x)(1 - e^{-x})]}, \quad (10)$$

которое для  $x \leq 0,4$  приводится к форме:

$$b_0 = \frac{1 - 11/30x}{1 - 9/30x} = 1 - \frac{1}{15}x. \quad (11)$$

Используя (7) и (10) для всех значений  $x \geq x_m$ , можно вычислить гидродинамический множитель  $F(x) = b_0/F(p)$ , входящий в формулу (5).

Зависимость  $b_0/F(p)$  от  $x$  приведена в 5-й графе табл. 1 и представлена на рис. 2 (кривая 1). Величина  $F(x)$  монотонно убывает, при  $x \rightarrow \infty$  стремясь к пределу 0,31, указанному отрезком  $B$  на рис. 2. Убывание механического фактора  $F$  с ростом  $x$ , очевидно, вызвано уменьшением степени геометрической асимметрии макромолекул, играющей основную роль в ориентационном двойном лучепреломлении.

Для выяснения вопроса о том, в какой мере применяемая здесь модель эквивалентного эллипсоида (формулы (4) и (7)) адекватна гидродинамическим свойствам полужестких цепей, величину  $F(x)$  можно сопоставить с соответствующими данными для гауссовых цепей. Теоретическая зависимость между средним коэффициентом вращательной диффузии  $D$  и вязкостью  $[\eta]$  раствора идеально гибких гауссовых цепей в слабом потоке ( $g \rightarrow 0$ ) получена в ряде работ [6, 12—14]. Эта зависимость имеет форму равенства (4), отличаясь от него численным коэффициентом (заменяющим множитель  $6/F(p)$ ), несколько различным у разных авторов (см. 2-ю графу табл. 2). Если рассматривать двойное лучепреломление как результат ориентации асимметричных по форме гауссовых клубков, то, используя значения этих коэффициентов, подставляя (4) в (3) и полагая  $b_0 = 3/5$ , получим для механического фактора  $F(x)$  формулы (5) (вместо  $b_0/F(p)$ ) величины, представленные в 3-й графе табл. 2 и указанные на рис. 2 (при  $x = \infty$ ) отрезками  $\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $K$  и  $E$ . Значение  $F(x)$ , полученное по модели эквивалентного эллипсоида лежит в пределах зна-

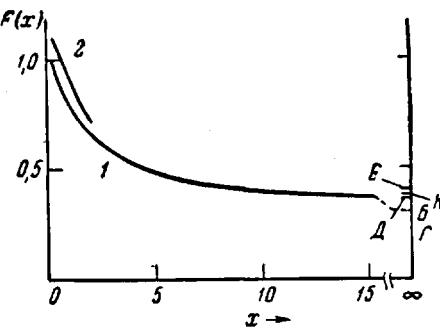


Рис. 2. Гидродинамический множитель  $F(x)$  для червеобразной цепи:

1 — кинетически жесткая цепь, моделируемая эллипсоидом вращения (по формулам  $F(x) = b_0/F(p)$  (7) — (11)), 2 — кинетически жесткая цепь, моделируемая ожерельем (по формуле (13))

чений, предсказываемых для этой величины различными теориями, использующими в качестве модели гауссову цепь. При этом  $F(x)$  не зависит от того, учитывает ли теория микробрауново движение (деформируемость)

Таблица 2

Численные значения коэффициентов  $b/F(p)$ , формулы (4) и механического фактора  $F(x)$ , заменяющего  $b_0/F(p)$  формулы (5) для гауссовых цепей, по данным разных теорий

Применяемая модель	$b/F(p)$	$F(x)$	Отмечено на рис. 2 буквой
Эквивалентный эллипсоид	3,10	0,310	<i>B</i>
Гауссово ожерелье [12]	4,00	0,400	<i>E</i>
Гауссово ожерелье, протекаемое [6]	3,65	0,365	<i>D</i>
Гауссово ожерелье, не протекаемое [6]	2,54	0,254	<i>G</i>
Червеобразная цепь [13, 14]	3,80	0,380	<i>K</i>

бо изогнутый стержень), рассмотренными в работах Хирста [13, 14]. Используя равенство (21) работы [13] и (28) работы [14], при  $b \ll L < a$  можно получить

$$D[\eta] = \frac{2RT}{15M\eta_0} \left[ \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\ln \frac{L}{b} - 1,03}{\ln \frac{L}{b} - 1,7} \right) - \frac{x}{32} \right] \times \\ \times \left[ 1 + \frac{3}{8} x \frac{\ln \frac{L}{b} - 2,08}{\ln \frac{L}{b} - 1,01} \right], \quad (12)$$

где  $b$  — диаметры соприкасающихся шаров ожерелья, моделирующего червеобразную цепь.

Подставляя (12) в (3) и полагая  $b = d = a/40$ , получим для коэффициента  $F(x)$  (заменяющего  $b_0/F(p)$ ) формулы (5) выражение:

$$F(x) = \frac{5}{4} b_0 \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\ln x + 4,97}{\ln x + 4,3} - \frac{x}{32} \right)^{-1} \cdot \left( 1 + \frac{3}{8} x \frac{\ln x + 3,92}{\ln x + 4,99} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Значения  $F(x)$  по (13) приведены в 6-й графе табл. 1 и представлены на рис. 2 кривой 2. Сравнение граф 5 и 6 табл. 1 и кривых 1 и 2 рис. 2 показывает практическое совпадение зависимостей  $F(x)$  для коротких червеобразных цепей (малые  $x$ ) при моделировании их гидродинамических свойств ожерельем (кривая 2) или эквивалентным эллипсоидом (кривая 1).

Таким образом, как предельные значения гидродинамического фактора  $F(x)$  при весьма больших  $x$ , предсказываемые формулами (7) — (11), так и вид зависимости  $F(x)$  в области малых  $x$  по тем же формулам вполне согласуются с результатами, которые можно получить из гидродинамических свойств статистических гауссовых клубков, с одной стороны, и слабо изогнутых червеобразных цепей — с другой, если при этом предполагается, что наблюдаемое двойное лучепреломление имеет ориентационную природу.

Поэтому можно считать, что совокупность формул (1), (5) и (7) — (11) для полужестких цепей правильно описывает зависимость от  $x$  той

цепи [6] или оперирует «замороженными» конформациями (12—14). Это значит, что применяемая здесь модель в области больших  $x$  соответствует конфигурации и гидродинамике гауссовых клубков и правильно описывает их ориентацию в потоке.

В области малых  $x$  геометрические и гидродинамические свойства модели могут быть сопоставлены со свойствами коротких червеобразных цепей (слаж-

работах Хирста [13, 14].

части двойного лучепреломления, которая является эффектом ориентационным.

Очевидно, используя (1) и (5) для ориентационного двойного лучепреломления, можно написать:

$$y = \frac{[n]}{[\eta]} \left| \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) B = F(x) (1 - e^{-\varepsilon/x}) \right. \quad (14)$$

Зависимость  $y(x)$  представлена данными 8-й графы табл. 1 и кривой 2 на рис. 1.

Кривая двойного лучепреломления  $y(x)$  имеет начальный наклон (при  $x = 0$ ), равный наклону кривой 1  $\gamma_1 - \gamma_2 = f(x)$ , однако характеризуется большей кривизной, достигает максимума в области  $x \approx 2,5$  и далее монотонно и медленно снижается до предельного значения 0,31 при  $x \rightarrow \infty$ . Подобный вид зависимости ориентационной части двойного лучепреломления от длины молекулярной цепи определяется тем, что при малых  $x$  величина  $[n]/[\eta]$  возрастает с ростом  $x$  за счет увеличения оптической анизотропии молекулы ( $\gamma_1 - \gamma_2 \approx 1 - e^{-\varepsilon/x}$ ). Однако равновесная анизотропия цепи становится близкой к значению насыщения уже при  $x \approx 3$ , тогда, как механический фактор  $F(x)$  продолжает убывать за счет уменьшения асимметрии формы клубка. В области  $x > 10$  зависимость  $y(x)$  уже весьма слабая, а при  $x > 20$  практически достигает предельного значения, соответствующего ориентационной части двойного лучепреломления для гауссовых цепей. При этом величина достигнутого предела составляет менее одной пятой части полного двойного лучепреломления, включающего, кроме ориентации, также и эффект деформации молекулярных клубков, в соответствии с теорией гибких субцепей [6] и молекулярных сеток [7] (формула (2)).

Увеличение наблюдаемого двойного лучепреломления при деформации молекулярного клубка, в принципе, можно приписать возрастанию как механического фактора  $F(x)$  (за счет увеличения степени вытянутости клубка), так и оптического  $\gamma_1 - \gamma_2$  (за счет эффекта фотоупругости внутримолекулярной сетки субцепей). Однако, поскольку экспериментальные значения  $[n]/[\eta] = \Delta n/\Delta t$  определяются в условиях предельно малых напряжений сдвига  $\Delta t$  ( $g \rightarrow 0$ ), изменения формы клубка прецессимо малы и практически не приводят к изменению гидродинамического параметра  $F(x)$ . Об этом свидетельствует тот факт, что, как уже указывалось, теоретический учет микробраунова движения и кинетической гибкости цепи [6] при вычислении гидродинамических характеристик  $[\eta]$  и  $D$  приводит к тем же результатам, что и использование модели «замороженных» конформаций [12—16].

Напротив, переход от замороженной (не деформируемой) к кинетически гибкой конформации должен резко увеличивать коэффициент фотоупругости молекулярного клубка  $\varepsilon = 1/2 \Delta n / \Delta t$  (а следовательно, и его эффективную анизотропию  $\gamma_1 - \gamma_2$ ), подобно тому, как это имеет место при набухании стеклообразного полимера в пластификаторе [17].

Поэтому возрастание двойного лучепреломления в потоке при переходе от кинетически жестких к кинетически гибким (деформируемым) конформациям следует рассматривать как увеличение в формуле (5) эффективной разности поляризумостей молекулы  $\gamma_1 - \gamma_2$  при неизменном механическом множителе  $F(x) = b_0/F(p)$ .

В ряду полимергомологов персистентных цепей роль деформационной части двойного лучепреломления, по сравнению с ориентационной, должна возрастать с увеличением  $x$ , поскольку при этом уменьшается кинетическая жесткость молекулы.

Из совершенно общих соображений можно ожидать, что равновесная гибкость молекулярной цепи начинает проявляться при меньших значе-

ниях, чем те, при которых становится заметным развитие деформации молекулы под действием механических сил потока.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют с уверенностью утверждать, что для большинства полимерных систем (и, во всяком случае, для полужестких цепей с упорядоченной вторичной структурой) в области  $x < 3$  наблюдаемое двойное лучепреломление является практически полностью ориентационным эффектом и, следовательно, описывается формулами (1) и (5) и кривой 2 рис. 1. Отклонение от кривой 2 за счет деформации молекул наступает для различных молекулярных систем при тем большем значении  $x$ , чем больше кинетическая жесткость молекул.

Поэтому построение кривой суммарного двойного лучепреломления во всем интервале изменения  $x$  требует молекулярной теории кинетической жесткости цепных молекул, которой мы в настоящее время не располагаем. В то же время на основании сказанного выше можно предвидеть общий характер зависимости  $\Delta n / \Delta t = f(x)$  для суммарного эффекта. Примерный вид кривой суммарного двойного лучепреломления  $\Delta n / \Delta t$  представлен на рис. 1 пунктирной линией 3, оканчивающейся при  $x = \infty$  в точке, оордината которой определяется выражением (2).

Характерной особенностью этой кривой является резкое уменьшение наклона в области  $x \approx 2,5$ , где ориентационная часть двойного лучепреломления достигает максимума с последующим уменьшением ее роли в наблюдаемом эффекте. В этой области суммарная величина  $y$  составляет около одной трети своего предельного значения при  $x = \infty$ .

Из сказанного выше можно сделать следующие выводы, имеющие практическое значение для экспериментального исследования двойного лучепреломления в потоке растворов полужестких цепей.

Если при сравнении кривых  $\gamma_1 - \gamma_2 = f(x)$  и  $\Delta n / \Delta t = f(x)$  выбрать масштабы так, чтобы, начинаясь в точке  $x = 0$ , в пределе (при  $x \rightarrow \infty$ ) кривые совпадали, то в остальной области значений  $x$  кривая  $\Delta n / \Delta t = f(x)$  будет расположена ниже кривой  $\gamma_1 - \gamma_2$ .

Если экспериментальные данные относятся к области малых  $x$ , что имеет место при изучении жестких молекул со вторичной структурой (полипептиды в спиральной конформации [11]) то, поскольку в этих условиях экспериментальная величина  $[n] / [\eta]$  точно описывается теоретическими формулами (1) и (5), последние могут быть использованы для определения персистентной длины  $a$ .

Если экспериментальные данные относятся к области больших  $x$  и средних значений  $x$ , как в случае гибких цепных полимеров [18] или продуктов деструкции дезоксирибонуклеиновой кислоты [10], то для экспериментального определения  $a$  может быть использовано то обстоятельство, что кривая  $[n] / [\eta] = f(x)$ , построенная в координатных осях  $x, y$  (рис. 1), проходит через точку с координатами  $x_0 y_0$ , где  $x_0 \approx 2,5$ ,  $y_0 = \lim_{x \rightarrow \infty} y$ .

Применение этих выводов будет рассмотрено в дальнейшем, при публикации соответствующих экспериментальных данных.

### Выводы

1. Предложена простая теория двойного лучепреломления  $\Delta n$  в потоке растворов полужестких молекул, рассматривающая наблюдаемое двойное лучепреломление как сумму двух эффектов: ориентации асимметричных по форме макромолекул и деформации их в потоке.

2. Получено выражение для ориентационной части анизотропии раствора  $\Delta n / \Delta t$  (где  $\Delta t$  напряжение сдвига) во всей области значений  $x$  от 0 до  $\infty$ , где  $x$  — отношение контурной длины  $L$  червеобразной цепи к ее персистентной длине  $a$ . Кривая зависимости  $\Delta n / \Delta t = f(x)$  имеет максимум в области  $x \approx 2,5$  и предельную высоту (при  $x = \infty$ ), составляю-

шую  $\sim 20\%$  двойного лучепреломления идеально деформируемой сетки гауссовых цепей.

3. Анализ полученных результатов позволяет указать общий характер зависимости суммарного (ориентационно-деформационного) двойного лучепреломления от  $x$  для раствора червеобразных цепей.

4. Показано, что предложенная теория позволяет определить персистентную длину полужесткой цепи, если известна экспериментальная зависимость  $\Delta n / \Delta \tau$  от молекулярного веса  $M$  в области  $x < 2$  (случай спиральных полипептидов) или в широкой области изменения  $x$  — от гауссовых цепей ( $x \rightarrow \infty$ ) до  $x \approx 3$  (область цепных олигомеров без вторичной структуры).

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 II 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
2. G. R o g o d, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
3. В. Н. Цветков, Успехи физ. наук, 81, 51, 1963.
4. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 23, 563, 1948.
5. P. R o u s e, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
6. B. Z i m m, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
7. A. L o d g e, Trans. Faraday Soc., 52, 120, 1956.
8. W. K u h n, H. K u h n, P. B u c h n e r, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
9. A. Peterlin, H. S t u a r t, Z. Phys., 112, 129, 1939.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», М., 1964.
11. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1965.
12. J. R i e s e m a n, J. K i r k w o o d, J. Chem. Phys., 17, 442, 1949.
13. J. E. H e a r s t, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
14. J. E. H e a r s t, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
15. J. K i r k w o o d, J. R i e s e m a n, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
16. P. D e b y e, J. Chem. Phys., 14, 636, 1946.
17. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
18. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Высокомолек. соед., 3, 1284, 1961.

---

## FLOW BIREFRINGENCE OF SOLUTIONS OF SEMIRIGID CHAIN MOLECULES

V. N. Tsvetkov

### Summary

A theory for the flow birefringence of solutions of wormlike chains has been proposed, wherein the observed birefringence is treated as the sum of two effects: orientation of asymmetrically shaped macromolecules and their deformation in the flow. The theory allows one to determine the persistent length of the molecular chain from the experimental dependence of  $\Delta n / \Delta \tau$  on the molecular weight of the polymer ( $\Delta \tau$  being the shearing stress in the flow).