

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1966

№ 5

УДК 678.01:53+678.74

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ
ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА

*В. Н. Цветков, С. Я. Любина, В. Е. Бычкова,
И. А. Стрелина*

Изучение двойного лучепреломления в потоке растворов ценных полиэлектролитов может дать ценные сведения о структуре, конформации и гибкости их молекул. Одной из первых задач, которая должна решаться при таких исследованиях, является правильная оценка роли трех основных составляющих наблюдаемого двойного лучепреломления: эффектов собственной анизотропии, макро- и микроформы [1].

В ряде работ [2—5] были исследованы динамооптические свойства растворов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМК) кислот в условиях различной степени ионизации, pH и ионной силы раствора. При этом было показано, что полиэлектролитное «разбухание» молекулярного клубка полииона приводит к резкому увеличению относительной роли анизотропии макроформы. Это явление связано с тем фактом, что разворачивание цепного полииона под действием электростатических сил отталкивания его заряженных групп неизбежно сопровождается увеличением равновесной жесткости цепи, т. е. возрастанием эффективной длины ее сегмента (или ее персистентной длины). Вместе с тем растворы ПАК и ПМК, являясь весьма удобным объектом исследования эффекта формы, практически не пригодны для изучения собственной анизотропии полииона, поскольку у молекул ПАК и ПМК эта величина мала. Более подходящими для этой цели представляются высокомолекулярные основания, получаемые на основе поливинилпироридина и его производных. Молекулярные цепи этих соединений содержат в боковых радикалах весьма анизотропные пироридиновые циклы и потому должны иметь значительную собственную анизотропию, отрицательную по знаку [1].

Однако в работах Иордана и сотрудников [6, 7] по поли-4-винилпироридину и его четвертичным основаниям было обнаружено большое положительное двойное лучепреломление в потоке, что трудно согласовать с молекулярной структурой этих полимеров.

В связи с этим в настоящей работе исследуются: 1) двойное лучепреломление растворов поли-2-метил-5-винилпироридина (ПМВП) в органических растворителях, где полиэлектролитные эффекты могут быть устранены и оптические свойства молекул непосредственно определяются их структурными параметрами; 2) динамооптические свойства поли-2-метил-5-винил-N-бутилпироридинбромида (ПМВБПБ). Сравнение оптических свойств этих двух полимеров позволит вынести более определенные суждения о влиянии полиэлектролитного набухания на собственную анизотропию цепного полииона.

Исследуемые образцы и методика

Образец поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) получен полимеризацией в растворе ортофосфорной кислоты с добавкой персульфата аммония при 60°. Молекулярный вес его был оценен из измерений вязкости, диффузии и седиментации в бутиловом спирте с добавкой 0,001 M NaOH. Удельный парциальный объем \bar{v} , измеренный в пикнометре (10 cm^3), равен 0,840. Получены значения: $S_0^{20} = 1,0 \cdot 10^{-13}$, $D = 0,6 \cdot 10^{-7}$, $[\eta] = 1,15 \text{ dl/g}$. Соответствующие значения молекулярного веса оказались близкими между собой: $M_{SD} = 1,3 \cdot 10^5$, $M_{n\eta} = 1,2 \cdot 10^5$ и $M_{D\eta} = 1,5 \cdot 10^5$ в соответствии с довольно узким молекулярновесовым распределением образца. Образец ПМВП был расфракционирован методом дробного осаждения из раствора в метаноле; осадителем служила смесь серного эфира с бензолом в соотношении 4 : 1. Измерения двойного лучепреломления и вязкости растворов проводили по стандартной методике [8], в качестве растворителей использовали: бромоформ, хлороформ, метиловый, этиловый и бутиловый спирты, воду и водные растворы NaCl.

ПМВП в органических растворителях. а. Вискозиметрические данные. На рис. 1 представлены результаты вискозиметрических измерений в виде зависимости величины $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c \equiv \eta_{sp}/c$ от концентрации c (η и η_0 вязкости раствора и растворителя соответственно) для растворов ПМВП в различных растворителях. В бромоформе и хлороформе зависимости η_{sp}/c имеют обычный прямолинейный вид. В спиртовых растворах линейные кривые рис. 1 удавалось получить лишь при добавлении щелочи (NaOH). Напротив, в отсутствие щелочи в этих растворах наблюдались полиэлектролитные эффекты, приводящие к возрастанию η_{sp}/c с уменьшением c . Этот эффект, вероятно, вызван наличием в спиртах следов воды и связанным с этим проявлением у молекул ПМВП свойств

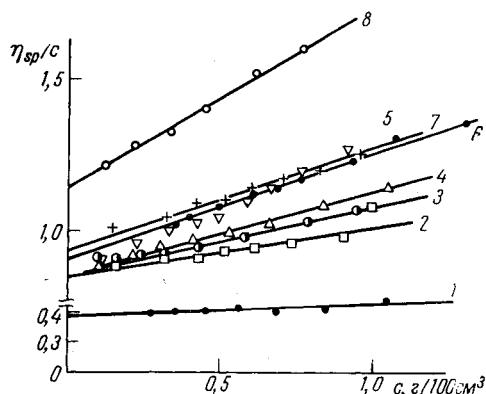


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c растворов ПМВП в различных растворителях

Цифры на кривых означают: 1 — ацетон, 2 — метанол + 0,01 M NaOH, 3 — то же + 0,1 M NaOH, 4 — то же + 0,001 M NaOH, 5 — этанол + 0,001 M NaOH, 6 — бромоформ, 7 — хлороформ, 8 — бутанол + 0,001 M NaOH

Таблица 1

Характеристические значения двойного лучепреломления и вязкости ПМВП в различных растворителях

Растворитель	n_s	$n_0 \cdot 10^2$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[\eta] \cdot 10^8$	$[\eta] \cdot 10^{10}$
Бромоформ	1,598	2,89	0,91	-24	-27
Хлороформ	1,446	0,57	0,94	-20	-21
Бутиловый спирт + 0,001 M NaOH	1,398	3,01	1,15	-17	-14
Этиловый спирт + 0,001 M NaOH	1,363	1,08	0,85	~0	~0
Метиловый спирт + 0,1 M NaOH	1,328	0,65	0,85	~9	~10
То же + 0,01 M NaOH	—	—	0,85	>0	>0
То же + 0,001 M NaOH	—	—	0,85	>0	>0
Ацетон	1,359	--	0,39	—	—

слабого основания. Значения характеристических вязкостей $[\eta]$, полученные экстраполяцией прямых рис. 1 к условиям $c \rightarrow 0$, приведены в 4-ом столбце табл. 1. Величины $[\eta]$ в различных растворителях различаются незначительно, превышая в 1,5—2 раза значения вязкости, получаемые обычно для карбоцепных полимеров той же степени полимеризации P ($P = 130 \cdot 10^3 / 119 = 1,1 \cdot 10^3$) в хороших растворителях [9]. Это превышение в величине $[\eta]$ может быть отнесено за счет как небольшого поли-

электролитного набухания, так и истинной скелетной жесткости молекулярных цепей ПМВП.

б. Собственная анизотропия молекул ПМВП. Собственная анизотропия молекул ПМВП была определена из динамооптических и вискозиметрических измерений в растворах ПМВП в бромоформе, т. е. в системе, инкремент показателя преломления которой чисто мал ($dn/dc = 0,0036$). В этих растворах было обнаружено большое по величине и отрицательное по знаку двойное лучепреломление Δn . Зависимость Δn от градиента скорости g для растворов различной концентрации представлена на рис. 2. Для всех растворов величина Δn пропорциональна g во всей области использованных градиентов. Угол ориентации близок к 45° в соответствии с незначительным молекулярным весом образца. Концентрационная зависимость величины $\Delta n / \Delta t \equiv \Delta n / [g(\eta - \eta_0)]$, т. е. анизотропии раствора Δn , отнесенной к единице напряжения сдвига Δt (удельная анизотропия), представлена на рис. 3. В соответствии с теорией [9]

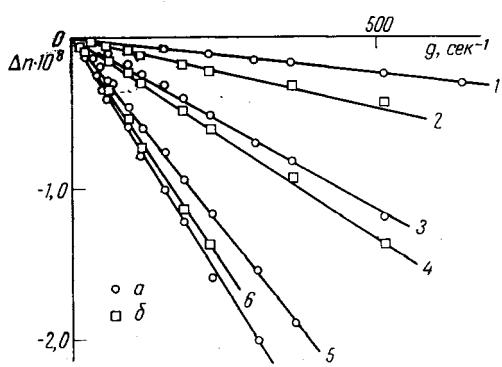


Рис. 2

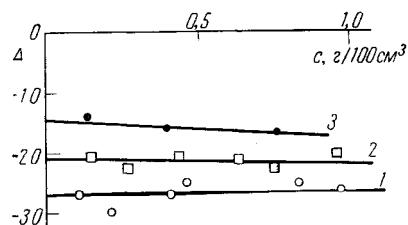


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g : a — в бромоформе, b — в бутаноле $+0,001 M$ NaOH

Цифры на кривых означают концентрацию в $g/100 \text{ см}^3$: 1 — 0,11; 2 — 0,14; 3 — 0,38; 4 — 0,40; 5 — 0,82; 6 — 0,76; 7 — 0,96

Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной анизотропии $\Delta n / (g(\eta - \eta_0)) \cdot 10^{10}$ (A) раствор ПМВП в бромоформе (1), хлороформе (2) и бутаноле $+0,001 M$ NaOH (3)

точки группируются около прямой, параллельной оси абсцисс (кривая 1), иллюстрируя постоянство величины $\Delta n / \Delta t$ при изменении c . Используя экспериментальную величину $\Delta n / \Delta t$ и формулу Куна

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{4\pi}{45\kappa T} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot (a_1 - a_2) \quad (1)$$

для собственной сегментной анизотропии ПМВП и, полагая показатель преломления растворителя $n_s = 1,6$, находим $a_1 - a_2 = -300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Эта отрицательная величина вдвое превосходит сегментную анизотропию полистирола и полиметилстирола [10], совпадая с ними по знаку, в соответствии с большой анизотропией бокового пиридинового радикала молекулярной цепи. Есть основания полагать, что анизотропия пиридинового кольца близка к анизотропии фенильного, поэтому различия в абсолютной величине $a_1 - a_2$ для полиметилстирола и ПМВП следует отнести за счет несколько большей жесткости последнего в соответствии с приведенными выше данными вискозиметрии.

в. Для изучения эффекта формы были произведены измерения двойного лучепреломления и вязкости растворов ПМВП в растворителях с показателем преломления n_s , заметно отличающимся от показателя преломления полимера. Для этой цели были использованы: хлороформ, бутанол $+0,001 M$ NaOH, этанол $+0,001 M$ NaOH и метанол $+0,1 M$ NaOH. В первых двух растворителях двойное лучепреломление отрица-

тельное, а зависимость $\Delta n = f(g)$ имеет обычный линейный характер, аналогичный прямым рис. 2. Построение зависимости $\Delta n / \Delta t$ от c приводит к кривым 2 и 3 рис. 3, отличающимся от кривой 1 (для бромоформа) конечным наклоном и меньшими (абсолютными) значениями величин $\Delta n / \Delta t$ в соответствии с наличием эффекта формы [9]. Отрезки, отсекаемые на оси ординат, дают величины $(\Delta n / \Delta t)_{c \rightarrow 0; g \rightarrow 0} = [n] / [\eta]$, приведенные в 6-ом столбце табл. 1. Здесь $[n]$ — характеристическое двойное лучепреломление в данном растворителе.

Для растворов в этаноле в области малых g собственное отрицательное двойное лучепреломление практически компенсируется положительным эффектом формы, и наблюдаемая анизотропия раствора ничтожно мала. При больших g появляется отрицательное двойное лучепреломление.

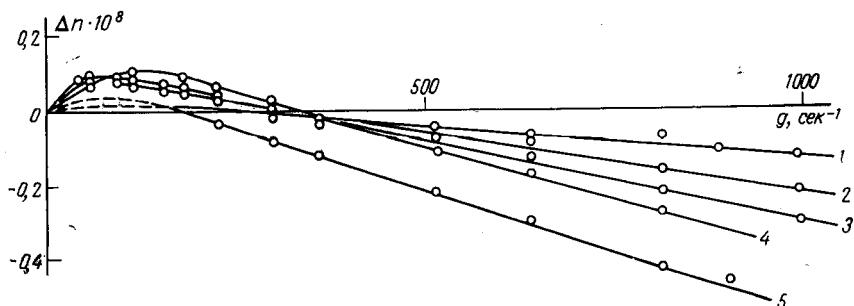


Рис. 4. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для растворов ПМВИ в метаноле $+0,1 M$ NaOH
Цифры на кривых означают концентрацию в $g/100 \text{ см}^3$: 1 — 0,38; 2 — 0,62; 3 — 0,77;
4 — 0,84; 5 — 0,95

Зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов в метаноле $+0,1 M$ NaOH представлена на рис. 4. Полученные кривые имеют вид, типичный для гибких цепных полимеров с отрицательной собственной анизотропией при наличии большого положительного эффекта макроформы: с возрастанием g двойное лучепреломление меняет знак с положительного на отрицательный за счет деформации макромолекул в потоке [11]. В области малых напряжений сдвига и малых концентраций наблюдаемая анизотропия слишком мала для получения надежного значения $(\Delta n / \Delta t)_{c \rightarrow 0; g \rightarrow 0}$. Поэтому величина $[n] / [\eta] \approx +10^{-9}$, приведенная в 6-ом столбце табл. 1 для растворов в метаноле, имеет характер грубой оценки.

Значения $[n] / [\eta]$, полученные для растворов ПМВП в различных растворителях, представлены точками на рис. 5 как функция n_s показателя преломления растворителя. Сплошной кривой представлена теоретическая зависимость, вычисленная с учетом всех трех составляющих двойного лучепреломления: собственной анизотропии, анизотропии макро- и микроформы [1]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \left[\alpha_1 - \alpha_2 + \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s \rho N_A} \right)^2 \left(10,4 \frac{\Phi M}{[\eta]} + M_0 S \rho N_A (L_2 - L_1)_s \right) \right] \quad (2)$$

Здесь $n_k = 1,6$ — показатель преломления ПМВП, $\rho = 1 / \bar{v}$ — плотность сухого полимера, $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23}$ — коэффициент Флори, M_0 — молекулярный вес мономерного звена цепи, S — число мономеров в сегменте Куна, $(L_2 - L_1)_s$ — коэффициент асимметрии формы сегмента.

Величина S оценена с использованием соотношения $S / S_c = ([\eta] / [\eta]_c)^{1/3}$, где S_c — число мономеров в сегменте молекулы полистирола ($S_c \approx 8$), $[\eta]_c$ — характеристическая вязкость раствора полистирола со степенью полимеризации $P = 1,1 \cdot 10^3$ в плохом растворителе (бутаноле). С использованием литературных данных по вязкости полистирола [9] и значения $[\eta] = 39$ в ацетоне для величины S , входящей в (2), получим

$S = 10$ и соответственно $L_2 - L_1 = 2\pi$. Сравнение теоретической кривой с экспериментальными точками показывает их согласие в пределах погрешности опыта.

Таким образом, как по величине и знаку собственной анизотропии, так и по эффектам макро- и микроформы оптические свойства растворов ПМВП в органических растворителях с примесью щелочи соответствуют оптическим свойствам карбоцепных молекул без значительного влияния электрических зарядов и вторичных структур.

Заметим, что наши результаты, вполне соответствующие структуре цепи ПМВП, не согласуются с данными Иордана и сотрудников [6], наблюдавших большое положительное двойное лучепреломление в растворах поли-4-винилпиридина в этиловом спирте при больших напряжениях сдвига.

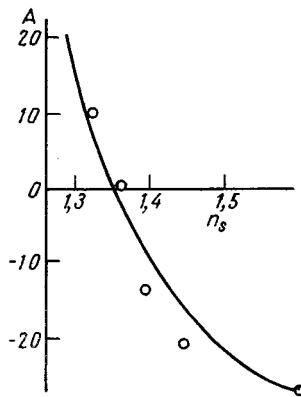


Рис. 5. Зависимость величины $[n]/[\eta] \cdot 10^{10}$ (A) от показателя преломления растворителя n_s
Светлые кружки — экспериментальные точки, сплошная кривая — теоретическая зависимость

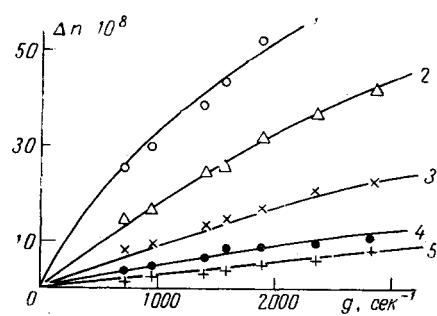


Рис. 6. Зависимость анизотропии Δn от градиента скорости g II фракции ПМВПБ в воде
Концентрация, %: 1 — 0,257; 2 — 0,149; 3 — 0,077; 4 — 0,044; 5 — 0,032

Водные растворы поли-2-метил-5-винил-N-бутилпиридинбромида. Для исследованных растворов фракций ПМВПБ в воде и растворах NaCl концентраций 0,1 н. и 0,01 н. была получена линейная зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c полиэлектролита. Согласно принятому критерию это свидетельствует о том, что при разбавлении раствора остаются постоянными размеры и форма макромолекул в той мере, в какой изменение этих параметров может влиять на вязкость раствора. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ фракций ПМВПБ при разных ионных силах растворителя приведены в табл. 2.

Таблица 2
Характеристическая вязкость $[\eta]$ фракций ПМВПБ

Фракция, №	1 н. KBr	0,1 н. NaCl	0,01 н. NaCl	H ₂ O	$[\eta]_{H_2O}$
I	2	4,8	15	25	12,5
II	1,8	3,8	12,5	19	10,5
IIIa	1,4	4,2	6,6	12	8,6
III	1	2,3	8,4	--	--
IV	0,8	--	3	7	8,7

Из табл. 2 видно, что величина $[\eta]$ возрастает при уменьшении ионной силы растворителя.

Измерение величины динамического двойного лучепреломления растворов ПМВПБ показало, что при всех исследованных ионных силах рас-

творителя величина анизотропии Δn отрицательна. Авторы работ [12, 13] также обнаружили отрицательное по знаку двойное лучепреломление в водных растворах поли-4-винил-*n*-бутилпиридинбромида, в противоположность результатам работы [7].

На рис. 6 представлена кривая зависимости $\Delta n = f(g)$ для фракции II ПМВБПБ. Как следует из приведенного графика, зависимость Δn от градиента скорости потока g выражается кривой, вогнутой к оси абсцисс. Это показывает, что электростатическое взаимодействие заряженных групп ПМВБМБ заметно увеличивает кинетическую жесткость макромолекулярной цепи ПМВБМБ. При уменьшении ионной силы растворителя отрицательное двойное лучепреломление растворов ПМВБМБ увеличивается по абсолютной величине.

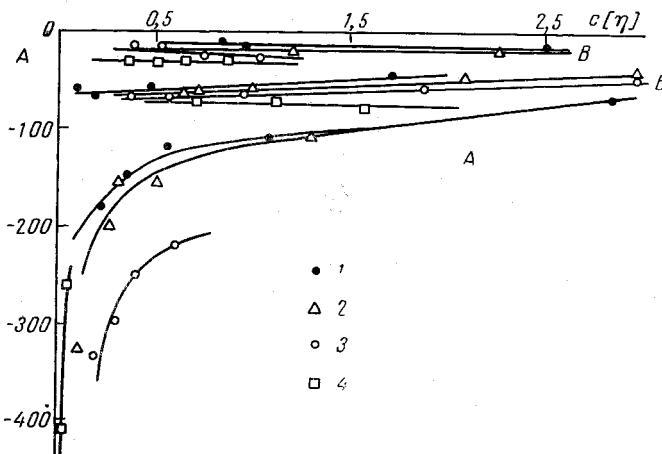


Рис. 7. Зависимость удельной анизотропии $\Delta n / g(\eta - \eta_0) \cdot 10^{10}$ (A) от $c[\eta]$ водных растворов фракций ПМВБПБ при разных ионных силах

Цифры на кривых означают: A — разбавление водой; B — разбавление раствором 0,01 н. NaCl; 1 — фракция IIIa; 2 — фракция III; 3 — фракция II; 4 — фракция I

На рис. 7 приведена зависимость удельной анизотропии $\Delta n / \Delta \tau = \Delta n / g(\eta - \eta_0)_{g=0}$ от $c[\eta]$ для четырех фракций ПМВБПБ при разных ионных силах. Из рисунков видно, что уменьшение ионной силы I приводит к значительному увеличению отрицательной анизотропии. Поскольку анизотропия макроформы и анизотропия микроформы (см. равенство (2)) всегда положительны по знаку, это с несомненностью свидетельствует о возрастании абсолютного значения собственной отрицательной анизотропии сегмента $a_1 - a_2$ с уменьшением ионной силы I раствора. Разность поляризумостей сегмента цепной молекулы $a_1 - a_2$ равна

$$a_1 - a_2 = S(a_{\parallel} - a_{\perp}), \quad (3)$$

где $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ — разность поляризумостей мономерного звена в координатных осях вытянутой цепи, S — число мономерных звеньев в сегменте. Из формулы (3) видно, что увеличение абсолютного значения $a_1 - a_2$ может быть вызвано двумя причинами: увеличением разности поляризумостей мономерного звена и увеличением числа S мономеров в сегменте.

Можно показать теоретическим расчетом, что [14] при повороте плоскости пиридинового основания под действием отталкивания заряженных групп анизотропия мономерного звена $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ ПМВБПБ может увеличиться от $-30 \cdot 10^{-25}$ до $-50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Для всех исследованных фракций уменьшение ионной силы растворителя приводит к увеличению $a_1 - a_2$ более чем в 5 раз. Следовательно, возрастание $a_1 - a_2$ вызвано также уменьшением гибкости молекулы

ПМВБПБ при ее ионизации, т. е. увеличением числа S мономеров, составляющих сегмент.

В настоящее время не представляется возможным оценить количественно долю каждого вклада (изменение S и $a_{\parallel} - a_{\perp}$) в наблюдаемом увеличении абсолютного значения $a_1 - a_2$.

Для иллюстрации возможного изменения S при варьировании ионной силы I растворителя рассмотрим экспериментальные данные по двойному лучепреломлению растворов фракции IIIa и учтем по уравнению (2) вклад анизотропии макро- и микроформы в наблюдавшееся отрицательное двойное лучепреломление. Молекулярный вес фракции IIIa, определенный по седиментации и диффузии, равен $M_{SD} = 3 \cdot 10^5$. Простой расчет показывает, что для этой фракции анизотропия макроформы невелика ($[n]_f / [\eta] \approx \approx 4 \cdot 10^{-10}$ при $I = 0,1$ н.) и убывает с уменьшением ионной силы, а анизотропия микроформы играет существенную роль ($[\eta]_{fs} / [\eta] \approx 16 \cdot 10^{-10}$ при $I = 0,1$ н.) и возрастает при уменьшении I .

Оказалось, что при $I = 0,1$ н. наблюдаемое для фракции IIIa значение $[n] / [\eta] = -20 \cdot 10^{-10}$ соответствует максимальной по абсолютной величине анизотропии мономерного звена ПМВБПБ, т. е. $a_{\parallel} - a_{\perp} = -50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. При этом мы полагали, что $S = S_0 = 10$. Значение $[n] / [\eta] = -100 \cdot 10^{-10}$ для раствора фракции IIIa в H_2O соответствует $S = 50$ (при $a_{\parallel} - a_{\perp} = -50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$).

Таким образом, согласно данным по двойному лучепреломлению растворов ПМВБПБ, разбухание молекулы полииона приводит к увеличению величины S примерно в 5 раз по сравнению со значением $S_0 = 10$ для неионизированной молекулы ПМВБПБ. Такая оценка соответствует изменению S , полученному из данных по вязкости растворов фракции IIIa, ПМВБПБ при разных I .

Известно, что $S / S_0 = ([\eta] / [\eta_0])^{2/3}$. Для фракции IIIa отношение $([\eta]_{\text{1 н. кв}} / [\eta]_{\text{H}_2\text{O}})^{2/3} \approx 1/4$. Следовательно, в отличие от объемных эффектов, которые не влияют на величину сегментов, электростатическое взаимодействие заряженных групп цепи увеличивает массу сегмента, и в тем большей степени, чем меньше ионная сила раствора.

Таким образом, наличие зарядов в цепи макромолекулы приводит к тому, что она становится термодинамически более жесткой по сравнению с незаряженной макромолекулой того же строения.

Из рассмотрения рис. 7 видно, что чем меньше ионная сила I , тем резче выражена зависимость удельной анизотропии $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ от концентрации полиэлектролита. Нам представляется, что столь резкое возрастание абсолютного значения $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ с уменьшением концентрации ПМВБПБ обусловлено изменением электростатического взаимодействия заряженных групп молекул ПМВБПБ при разбавлении раствора.

Принятый в литературе критерий о сохранении размеров и формы полионов постоянными в процессе разбавления раствора является достаточно грубым. Линейная зависимость η_{sp} / c от c в растворах полиэлектролитов свидетельствует лишь о том, что макроструктура молекул (а именно она ответственна за вязкость) в первом приближении не меняется при уменьшении концентрации полиэлектролита. Изменения в микроструктуре цепи, если они не приводят к сильному изменению ее макроструктуры, могут не сказаться на вязкости растворов. Напротив, сегментная анизотропия молекул весьма чувствительна именно к микростроению молекулярной цепи. Хорошей иллюстрацией этого является различное значение собственной оптической анизотропии атактических и изотактических полимеров [9] при ничтожной разнице в их молекулярных размерах.

Аналогичные эффекты увеличения удельной анизотропии при уменьшении концентрации полиэлектролита наблюдались нами ранее для растворов полиметакриловой кислоты [4] при $I = 0,0012 \text{ моль/л}$ и в работе [15] для растворов вирусной рибонуклеиновой кислоты при $I = 0,001 \text{ моль/л}$.

Полученные здесь результаты еще раз показывают [16], что и в цитируемых работах [4, 15] наблюдавшиеся концентрационные эффекты отнюдь не связаны с изменением анизотропии макроформы и поэтому не могут быть использованы для получения сведений о геометрической асимметрии макромолекул.

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность Ю. Г. Кряжеву и Л. И. Габриэловой за представление образцов, а И. Н. Штениковой и Г. В. Тарасовой за измерения седиментации и диффузии растворов.

Выходы

1. Измерено двойное лучепреломление в потоке и вязкость растворов ПМВП в различных органических растворителях: бромоформе, хлороформе и в спиртах с добавкой низкомолекулярной щелочи.

2. По экспериментальным данным, полученным в бромоформе, вычислена сегментная анизотропия молекулярной цепи, которая оказалась равной $a_1 - a_2 = -300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Отрицательный знак анизотропии соответствует структуре молекулы ПМВП, содержащей в боковой группе анизотропный пиридиновый радикал. Величина $a_1 - a_2$ вдвое превышает сегментную анизотропию полистирола, что объясняется несколько большей жесткостью цепи ПМВП в согласии с вискозиметрическими данными.

3. В растворителях, где $n_k \neq n_s$, обнаружен эффект формы в двойном лучепреломлении. Величина эффекта соответствует значениям, предсказываемым теорией, учитывающей макро- и микросоставляющие анизогропии формы.

4. Для растворов в метаноле $+0,1 M$ NaOH обнаружена перемена знака двойного лучепреломления с положительного на отрицательный при возрастании градиента скорости. Это явление типично для гибких ценных полимеров с отрицательной собственной анизотропией в среде растворителя с достаточно большим инкрементом показателя преломления.

5. Измерено двойное лучепреломление в потоке и вязкость водных растворов фракций ПМВБПБ при разных ионных силах.

6. Обнаружено возрастание абсолютного значения отрицательной удельной анизотропии $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ при уменьшении ионной силы раствора.

7. Показано, что разбухание полииона, вызванное электростатическим отталкиванием одноименно заряженных групп, приводит к уменьшению термодинамической гибкости цепи, т. е. к увеличению числа мономеров в сегменте.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.
2. W. Kuhn, O. Kunzle, A. Katchalsky, Helv. chim. acta, 31, 1944, 1948.
3. W. Kuhn, H. Oswald, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 36, 1209, 1953.
4. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963 г., стр. 26.
5. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Т. В. Барская, Высокомолек. соед., 6, 806, 1964.
6. D. Jordan, A. Mathiesen, M. Porte, J. Polymer Sci., 21, 463, 473, 1956.
7. D. Jordan, T. Kuncsev, Polymer, 1, 202, 1960.
8. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 447, 1955.
9. В. Н. Цветков, В. Э. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. 8, Наука, 1964.
10. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцов, Высокомолек. соед., 5, 1263, 1963.
11. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 106, 42, 1956.
12. B. Rosen, P. Kamath, F. Eirich, Disc. Faraday Soc., 1951, № 11, 135.
13. R. M. Fuoss, S. Signer, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5872, 1951.
14. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
15. Э. В. Фрисман, В. И. Воробьев, Н. К. Яновская, Л. В. Шагина, Биохимия, 28, 137, 1963.
16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 6, 1153, 1964.

BIREFRINGENCE AND VISCOSITY
OF SOLUTIONS OF POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE

V. N. Tsvetkov, S. Ya. Lubina, V. E. Bytchkova, I. A. Strelna

S u m m a r y

It were measured dynamic birefringence and viscosity of solutions of poly-2-methyl-5-vinylpypyridine of molecular weight 130 000 in bromoform (intrinsic anisotropy), in chloroform and in alkohols (methanol, ethanol, butanole with alkali additives (molecular shape effect). The intrinsic molecular anisotropy of poly-2-methyl-5-vinylpypyridine is negative and equal to $-300 \cdot 10^{25} \text{ cm}^3$. Estimation of shape effect shows that this value corresponds to the one predicted by theory taking into account marco- and micro-components of the shape anisotropy. In methanol there is observed the inversion of sign of birefringence from positive to negative at higher velocity gradients.

Dynamic birefringence and viscosity of four fraction of poly-2-methyl-5-vinyl-N-butylpyridinium bromide (PMVBPB) was studied in aqueous solutions at different ionic strength. Their anisotropy was found to be negative. Drop of the solvent ionic strength results in increase of the negative birefrigence and therefore of the intrinsic segmental anisotropy ($\alpha_1 - \alpha_2$)_e. The analysis of the experimental results shows that the increase of ($\alpha_1 - \alpha_2$)_e is related to the change of the monomer unit anisotropy and to the change of the chain flexibility at ionization. In difference with volume effects which do not influence segment size the electrostatic interaction of the charged groups of the chain increases the segment mass and to the higher extent the lower is solvent ionic strength.