

УДК 541.64:532:535.5:547

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ОЛИГОМЕРОВ В МОЛЕКУЛЯРНО-ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ
N,N'-ПИПЕРАЗИН-N'',N'''-ГЕКСАМЕТИЛЕНБИСИМИД
АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**T. И. Гармонова, М. Г. Витовская, С. В. Бушин,
Т. В. Шереметева, А. П. Зайцева**

Изучена структура и жесткость нового полимера — N,N'-пиперазин-гексаметиленбисимида аспарагиновой кислоты. Показано, что гексаметиленовые группы являются определяющими в конформации молекулы исследуемого аминоимида; наличие жестких циклических группировок не меняет заметным образом ни гибкости молекулы (длина сегмента Куна $A=23 \text{ \AA}$), ни ее оптических свойств.

Изучено динамическое двойное лучепреломление некоторых мономеров (модели низших гомологов соответствующих молекуллярно-гомологических рядов). Показано, что, пользуясь обычным выражением для величины приведенного двойного лучепреломления в случае не очень малых характеристических вязкостей ($[\eta] \approx 0,02$), можно получить хорошее согласие экспериментальных данных с ориентационной теорией персистентных цепей конечной толщины. Рассмотрен возможный способ расчета величины приведенного двойного лучепреломления для случая растворов мономерных соединений, явным образом не подчиняющихся законам макроскопической гидродинамики ($[\eta] \leq 0$).

Измерение константы Максвелла $K_M = \frac{\Delta n}{g\eta}$ низкомолекулярных веществ (в массе) рассмотрено как менее подходящее для сравнения с ориентационной теорией персистентных цепей конечной толщины.

Проведенные в последние годы исследования свойств коротких гибких молекул в растворах выявили существенные особенности этих молекул: гидродинамическую непротекаемость, слабые эффекты объемного набухания, малую чувствительность гидродинамических параметров и высокую чувствительность динамооптических данных к отклонениям конформации молекулы от гауссова клубка [1–3]. Тем самым облегчается задача характеристики структуры низкомолекулярных полимеров.

Однако в области самых малых молекулярных весов, приближающихся к мономерной единице, отмечается недостаточность исследований свойств растворов (гидродинамических и оптических). Так, начальный наклон кривых зависимости относительного приведенного двойного лучепреломления от молекулярного веса в растворах гибких олигомеров получен лишь для небольшого числа систем [4–5].

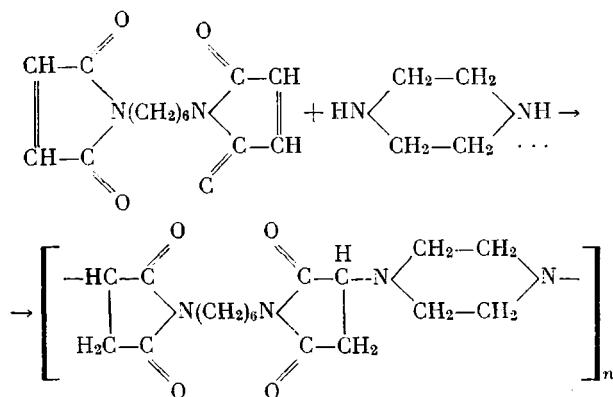
В данной работе особо рассмотрено динамическое двойное лучепреломление низших членов молекуллярно-гомологических рядов. С этой целью исследованы (и частично использованы литературные данные [4]) некоторые мономерные соединения, соответствующие исследованному в настоящей работе и ранее изученным полимерам.

Следует подчеркнуть, что гидродинамические и оптические результаты, получаемые в олигомерном молекулярно-гомологическом ряду, характеризуют прежде всего макроскопические свойства молекул, на основании которых возможно определение структуры и жесткости олигомерных молекул при соответствующей молекулярной модели.

В данной работе изучены конформационные свойства нового низкомолекулярного полимера, относящегося к классу аминоимидов. Конформационные свойства его могут представлять интерес в связи с чередованием в его молекулах гибких линейных участков (гексаметиленовые фрагменты) и жестких циклов (имид – пиперазин – имид).

Экспериментальная часть

Полимер получали миграционной сополимеризацией гексаметиленбисимиды малеиновой кислоты с пиперазином по реакции



Элементный состав полученного полимера отвечал рассчитанному. В ИК-спектре наблюдались полосы поглощения при 1700 и 1780 см^{-1} , характерные для группы C=O в пятичленном цикле, и полосы поглощения при 3500 см^{-1} , характерные для третичного азота. Продукты – твердые вещества, растворимые в хлороформе, бромоформе, бензиловом спирте и *m*-крезоле. Исходный образец фракционировали методом дробного осаждения и последовательного экстрагирования (система хлороформ – ацетон).

Мономерные соединения и низкомолекулярные модели (гексаметиленбисимид, 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогександиол, дифенилдиметилдисилоксандиол, тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан (смесь стереоизомеров)) получали по известным методикам *. Все соединения характеризовали по молекулярным весам, содержанию концевых групп, температуре плавления или кипения, ИК-спектрам и спектрам ЯМР.

M_n определяли методом газовой осмометрии, $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда, константы постепательной диффузии D – методом поляризационной интерферометрии и динамическое двойное лучепреломление $\Delta n/g$ – на визуальной установке с использованием полутеневого слюдянного компенсатора в приборах с шириной зазора $0,3 \text{ мм}$ и длиной ротора 30 и 60 мм .

M_n фракций полиаминоимида определяли из угла наклона a прямых, представляемых на рис. 1. Молекулярный вес растворенного в хлороформе вещества, согласно проведенной градуировке газового осмометра, был равен $113 \cdot 10^3 \text{ ctg } a$.

На основании проведенных построений [6, 7] с учетом разброса экспериментальных точек зависимости значений $[\eta]$ и коэффициентов D от молекулярного веса для фракций аминоимида в хлороформе должны удовлетворять следующим уравнениям:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$$

$$D = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{-0,5}$$

* Авторы приносят благодарность В. Е. Коровиной, С. Б. Долгоплоск и Н. Н. Марковой за предоставление исходных мономеров.

Экспериментальный разброс точек на кривой $1/D\sqrt{M} = f(\sqrt{M})$ рис. 2, прямая 2) обусловлен прежде всего полидисперсностью полученных фракций, так как измеренные среднечисленные молекулярные веса очень чувствительны к наличию низкомолекулярных примесей. Значения величин $1/D\sqrt{M}$ и $[\eta]/\sqrt{M}$ для мономера (гексаметиленбисимида) не показывают заметных отклонений от соответствующих значений для полимера (темные точки на прямых 1 и 2, рис. 2).

Измерения приведенного двойного лучепреломления проводили в двух растворителях: бензиловом спирте и в смешанном растворителе — бромоформе (40%) с цикло-

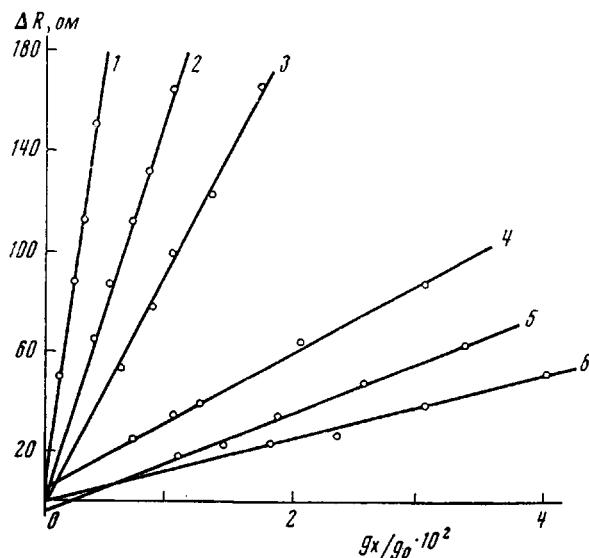


Рис. 1. Зависимость депрессии давления пара над раствором, определенной термоэлектрическим методом, от концентрации вещества при $M_n \cdot 10^{-2} = 3$ (1); 7 (2); 11 (3); 40 (4), 65 (5) и 90 (6). ΔR — изменение сопротивления моста, g_x — навеска вещества, g_0 — навеска растворителя (хлороформа)

гексанолом (табл. 1). Эти растворители имеют показатели преломления, близкие к показателю преломления полимера ($n=1,5$), и повышенные значения вязкостей (в пределах 5–8 спуз); последнее облегчает измерение двойного лучепреломления.

Как видно из рис. 3, имеет место специфическое влияние растворителя на величину собственного двойного лучепреломления. По значению величины насыщения $\Delta n/\Delta t$ при $M \rightarrow \infty$ можно определить величину собственной анизотропии сегмента в двух растворителях [8]: $(\alpha_1 - \alpha_2) = 56 \cdot 10^{-25}$ в ароматическом растворителе и $(\alpha_1 - \alpha_2) = 30 \cdot 10^{-25}$ в неароматическом растворителе.

Полученные в табл. 2 результаты измерений двойного лучепреломления ($\Delta n/g$)₀ растворов мономерных соединений даны без поправки на двойное лучепреломление растворителя ($\Delta n/g$)₀. Для бензилового спирта $(\Delta n/\Delta g)_0 = (12 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$; для циклогексанола $(\Delta n/g)_0 = 2,5 \cdot 10^{-12}$.

Для образцов 1–3 измерения проводили при одной концентрации, указанной в табл. 2. Изученные растворы являлись переохлажденными системами, но при данных концентрациях стабильность их была достаточной для того, чтобы провести измерения и избежать кристаллизации растворенного вещества.

Обсуждение результатов

Гидродинамические данные, представленные на рис. 2, находятся в соответствии с ранее полученными результатами для олигомерных молекул [1]. Ввиду малой чувствительности гидродинамических параметров к отклонениям конформаций цепочек от гауссова клубка [1–3] по формулам для гауссовых молекул можно оценить гибкость молекулы, характеризуе-

мую длиной сегмента Куна *A*. Из рис. 2 имеем

$$\frac{[\eta]}{M^{0.5}} = \left(\frac{A\lambda}{M_0} \right)^{1/2} \Phi_0 = (1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{1}{D\sqrt{M}} = \frac{\eta_0 p_0}{kT} \left(\frac{\lambda A}{M_0} \right)^{1/2} = (6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3},$$

где $\Phi_0 = 2.8 \cdot 10^{-3}$, $p_0 = 5.2$, M_0 — молекулярный вес мономерного звена ($M_0 = 416$), λ — длина мономерного звена. Отсюда из данных по вязкости получаем $A\lambda = 275 \text{ \AA}^2$, из диффузии имеем $A\lambda = 300 \text{ \AA}^2$. Для определения величины A необходимо рассчитать значение λ . Считаем гексаметиленовую

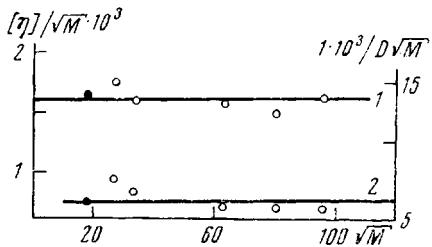


Рис. 2

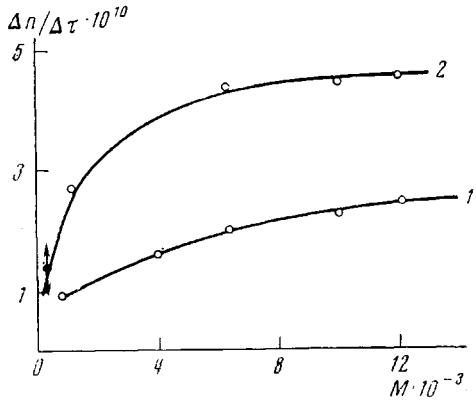


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ и D в растворах хлороформа от молекулярного веса фракций аминоимида; данные по вязкости (1) и по диффузии (2). Тёмные точки — значения для мономера — гексаметиленбисмалеинимида

Рис. 3. Зависимость приведенного двойного лучепреломления фракций аминоимида от молекулярного веса в растворах циклогексанола — бромоформа (1) и бензилового спирта (2), темная точка — значение $\Delta n/\Delta t$ для мономера

группу плоской *транс*-цепочкой, имидные циклы (точные параметры которых известны из рентгеновских данных [9]) будут располагаться или почти в этой же плоскости, или будут повернуты максимально на 90° относительно связи CN. Длина такого мономера (гексаметиленбисмалеинимид) 12 \AA . К мономерной единице относится еще пиперазиновый мостик, спивающий макромолекулу; он присоединяется к четвертичному атому углерода в имидном кольце не в строго определенном, а в произвольном положении (имеем рацемическую смесь изомеров). Учитывая это, а также вращение имидного цикла, получим, что усредненный вклад пиперазинового мостика в контурную длину составит 1.5 \AA . Значение λ отсюда равно 13.5 \AA , а сегмента Куна 21 (из вязкости) и 23 \AA (из диффузии). Полученная длина сегмента Куна не отличается от таковой для полиэтиленовой цепочки [10], хотя молекула и содержит жесткие циклы в основной цепи.

Для изученного олигомера, подобно многим другим гибким олигомерам [1], сохраняется постоянство отношений $[\eta]/\sqrt{M}$ и $1/D\sqrt{M}$ вплоть до самых малых молекулярных весов (мономера), что не имеет места в случае полиэтиленовой цепочки [11]. Сохранение постоянства приведенных отношений позволяет для негауссовых молекул по обычным формулам характеризовать величину сегмента Куна, но при этом в рамках гидродинамической модели Флори нельзя правильно определить размеры коротких молекул. Другая гидродинамическая модель — модель жесткого эллипсоида — в области незначительных степеней вытянутости ($1 \leq L/d \leq 6$) обладает малой чув-

ствительностью к изменению формы молекулы. Если учесть также возможность проявления немакроскопических свойств, то очевидна ненадежность определения размеров малых молекул этим способом. Для гексаметиленбисмалеинимида теоретическое значение $D=90 \cdot 10^{-7}$ (ср. табл. 1) получено для модели шара. Таким образом, из значений $[\eta]$ и D для растворов мономера нельзя сделать выводов о размере и форме молекулы.

Данные по двойному лучепреломлению в потоке подтверждают высокое значение гибкости и характер принятой модели молекулы. Значения анизотропии сегмента ($56 \cdot 10^{-25}$ в бензиловом спирте и $30 \cdot 10^{-25}$ в неароматическом растворителе) практически совпадают с анизотропией полиэтиленовой цепочки, где наблюдается подобный же характер влияния природы

Таблица 1

Гидродинамические и оптические характеристики растворов фракций полипаминоимида

$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$[\eta]$, $\text{с} / \text{дл}$ (хлороформ)	$D \cdot 10^7$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$		$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} / \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_{\infty}$	$x \equiv L/a$ при $a = 12 \text{ \AA}$
			циклогексан — бромоформ (6:4 по объему)	бензиловый спирт		
3	0,03	94	—	1,2	0,22	1
7	0,046	41	1	—	0,4	2
11	—	47	—	2,8	0,62	3
40	0,1	27	1,65	—	0,66	11
65	0,115	24,5	2	4,4	0,85	18
90	0,155	21,5	2,35	4,5	0,92	29
120 *	0,165	—	2,5	4,65	1	35

* Молекулярный вес определен по значению характеристической вязкости.

растворителя [12]. Наблюдаемая величина анизотропии может быть объяснена с точки зрения предложенной структуры молекулы. Анизотропия имидного кольца ($a_{||} - a_{\perp}$) = $17 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [13] (где $a_{||}$ — поляризуемость в плоскости кольца, a_{\perp} — поляризуемость в перпендикулярном направлении). Пиперазин расположен в перпендикулярной плоскости, поэтому он будет уменьшать анизотропию имидного цикла. Берем для него значение ($a_{||} - a_{\perp}$) = $24 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, как у циклогексана. Учет возможности вращения пиперазинового цикла уменьшает эту величину вдвое. Следовательно, имидный цикл с пиперазином будет иметь ($a_{||} - a_{\perp}$)' = $5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Вращение самих имидных циклов уменьшит анизотропию их поляризуемостей как связей в 2 раза; проектируя эту разность поляризуемостей на ось мономерного звена, получим значение вклада в анизотропию одного циклического блока: $(8,5+2,5) \cdot 10^{-25} \cos^2 109^\circ = 7,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Зная длину проекции этого блока ($4,6 \text{ \AA}$), рассчитаем анизотропию на единицу длины блока $\beta = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Это значение согласуется со значением анизотропии на единицу длины для полиэтиленовой цепочки.

Наибольший интерес представляет зависимость собственной анизотропии от молекулярного веса, которая для аминоимида в более обобщенном виде представлена на рис. 4 (кривая 1) как зависимость относительного приведенного двойного лучепреломления $Y = \Delta n / \Delta \tau / (\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$ от величины $x = L/a$ (где L — контурная длина, a — персистентная длина цепи; $a = A/2$). Как было показано теоретически и экспериментально [14, 15], такая, типичная для олигомеров, зависимость объясняется наличием двух механизмов двойного лучепреломления — ориентационного и деформационного. Теоретический учет конечного поперечника d молекул [16] показал, что в зависимости от величины отношения a/d начальный наклон кривых $Y(x)$

Таблица 2

Двойное лучепреломление и вязкости растворов мономерных соединений

Образец, №	Соединение	Растворитель	$\eta_0^{20^\circ}$, см ² /г	T, °C	c, %	$\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c}, \text{с} / \partial a$	$(\frac{\Delta n}{g})_p \cdot 10^{12}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$	$K_M^p \cdot 10^{10}$	$(\frac{\Delta n}{\Delta \tau})_\infty \cdot 10^{10} *$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} / (\frac{\Delta n}{\Delta \tau})_\infty$	$x \equiv L/a$
1	Гексаметиленбисимид малеиновой кислоты	Бензиловый спирт	8	11,5	6	0,03	$14 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,7$	2	4,5	0,29	1 (при $a = 12\text{\AA}$)
2	4,4'-Диоксидифенил- циклогексан	Циклогекса- пол	27	21	8	0,06	11	0,62	2,4	9,5	0,07	1,5 (при $a = 7,5\text{\AA}$)
3	1,3-Диметил-1,3-дифе- нилдисилоксандиол-1,3	То же	27	21	17	0,02	6	0,3	0,4	-5,5	-0,05	1,05 (при $a = 7\text{\AA}$)
4	Тетраметилтетрафе- нилциклотрасилок- сан	В массе Бромоформ Циклогекса- пол	66,3 2 27	40 21 21	100 36 23	— 0,04 0,007	37,6 3 8,25	— 1 ** 3,5	5,6 1,74 0,95 **	— — —	— — —	—

* Значения $(\frac{\Delta n}{\Delta \tau})_\infty$ относятся к соответствующим полимерам: образец 1 — изучаемый полiamидоимид, 2 — поликарбонат на основе диоксидифенилциклогексана, 3 — полиметилфенилдисилоксан с 50%-ным содержанием фенильных групп.

** Приведены значения, усредненные по нескольким концентрациям.

будет различным, что эти кривые не идут к нулю и что возможна перемена знака Y . Предсказания теории оправдываются на примере жестких макромолекул [17, 18].

Для гибких полимеров, у которых значения a малы (10 \AA), очевидно, также очень существен учет поперечника молекулярной цепи. Однако получить начальный наклон для них труднее, так как необходимые для этого

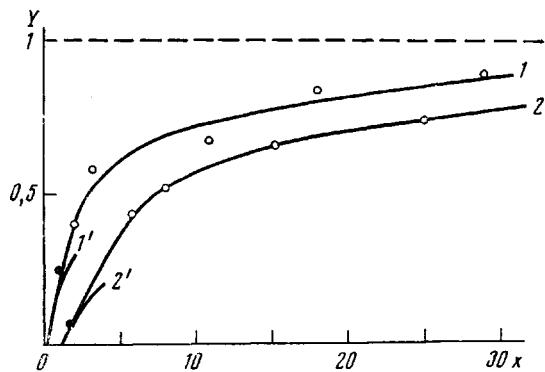


Рис. 4. Зависимость Y от x для растворов фракций полiamмиоимида (1) и поликарбоната [3] (2). Темные точки — точки, относящиеся к соответствующим мономерам; теоретические кривые ориентационного двойного лучепреломления при $a/d=5$ (1') и 1 (2')

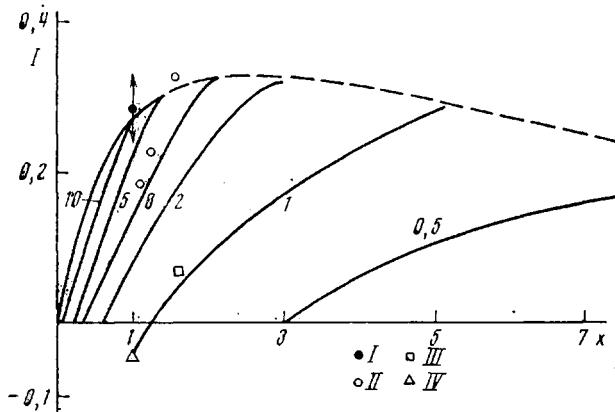


Рис. 5. Теоретические кривые относительного приведенного ориентационного двойного лучепреломления для цепей конечной толщины [16] и экспериментальные значения Y для растворов гексаметиленбисмалеинимида (I), диоксидифенилцилогексана (II), диметилдифенилдисилоксанола (III) и алифатических нормальных спиртов C_9 , C_{10} , C_{14} [4] (IV). Цифры у кривых — величина a/d

экспериментальные данные должны быть получены в области очень малых молекулярных весов. Известно, что к растворам малых, коротких молекул ограниченно применимы законы макроскопической гидродинамики (теория континуума) и, следовательно, теория [16], которая построена на основе модели континуума, может оказаться неадекватной для гибких олигомеров. Обратимся к экспериментальным данным (рис. 4 и 5). На рис. 4 представлен ход величины $Y(x)$ для двух олигомерных рядов, полiamмиоимида и поликарбоната [3], с включением значений $Y(x)$ для соответствующих мономеров. Очевиден разный наклон этих кривых и тот факт, что кривая 2 не идет к нулю. Сравнение начальных наклонов кривых 1 и 2 (рис. 4) с тео-

рией [16] позволяет определить величину a/d . Той же цели служит и рис. 5, где представлены теоретические кривые ориентационного двойного лучепреломления для персистентных цепей с учетом конечного значения a/d (номер около кривой означает величину a/d). Здесь же нанесены значения $Y(x)$, полученные в данной работе для соединений 1–3 (табл. 2). По положению экспериментальных точек и значению персистентных длин можно определить значение d для соответствующих молекулярных цепочек.

Для исследуемого аминоимида с учетом экспериментальной погрешности $2 \text{ \AA} \leq d \leq 5 \text{ \AA}$, для поликарбоната на основе диоксидифенилциклогексана $d=7 \text{ \AA}$, для полиметилфенилсилоксана $d=7 \text{ \AA}$. Геометрический расчет поперечников этих молекул, исходя из структуры *транс*-цепочек, известных значений длин связей, валентных углов дает для поликарбоната $d=7 \text{ \AA}$, для полиметилфенилсилоксана с учетом различной стереоизомерии – $6,7 \text{ \AA}$. Таким образом наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных данных по двойному лучепреломлению растворов данных веществ с теорией [16]. Следовательно, приведенное динамическое двойное лучепреломление (комбинация оптических и гидродинамических свойств) для растворов низкомолекулярных соединений, рассматриваемых как низшие члены молекулярно-гомологических рядов гибких полимеров, способно правильно отражать геометрические размеры малых молекул, если проводить рассмотрение в соответствии с данными рис. 5. Одни гидродинамические параметры, как было показано, такой возможности не дают.

Мы характеризовали приведенное двойное лучепреломление растворов мономеров, пользуясь тем же выражением $(\Delta n/\Delta \tau)$, что и для растворов полимеров

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_v = \left[\left(\frac{\Delta n}{g} \right)_p - \left(\frac{\Delta n}{g} \right)_o \right] \frac{1}{(\eta_{\text{отн}} - 1) \eta_0}; \quad \eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (1)$$

где индекс p показывает, что данная величина относится к раствору, индекс 0 – к растворителю, индекс v – к растворенному веществу.

Легко видеть, что как только вязкости растворов будут явным образом не подчиняться макроскопической гидродинамике ($[\eta] \leq 0$) [19], формула (1) становится неприменима. Она даст величину $(\Delta n/\Delta \tau)_v = \infty$ или имеющую неправильный знак. Растворы соединений 1–3 (табл. 2) не имели очень малых или отрицательных характеристических вязкостей, значения удельных вязкостей измеряемых растворов $(\eta_{\text{отн}} - 1)/c \geq 0,02$ (табл. 2). Вычисленные нами значения $(\Delta n/\Delta \tau)_v$ по формуле (1) оказались разумными и достаточно пригодными для использования их в построении графика $Y = \Delta n/\Delta \tau / (\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ от x . Полученное хорошее согласие определенных из опыта и геометрически вычисленных значений поперечников d обусловлено, по-видимому, и тем, что при точно фиксированном малом значении x в величине $Y(x)$, т. е. в величине $(\Delta n/\Delta \tau)_v$ допустима значительная погрешность (рис. 5).

Как уже было сказано, формула (1) для растворов низкомолекулярных веществ имеет ограниченное применение. В зависимости от природы растворителя и характера растворенного вещества макроскопическая гидродинамика будет или применима в какой-то степени или неприменима совсем. В последнем случае в теории вязкости успешно используются молекулярно-кинетические представления [19, 20]. В теориях динамического двойного лучепреломления подобных рассмотрений нет. Однако вполне возможна некоторая эмпирическая формула, которая характеризовала бы оптико-гидродинамические свойства низкомолекулярных смесей исходя из специфики таких растворов; другими словами, возможен некий аналог величины $(\Delta n/\Delta \tau)$ для случая $[\eta] = 0$.

В работе [4] для растворов с явными отклонениями от законов макроскопической гидродинамики ($[\eta] \leq 0$) была предложена формула, по которой константа Максвелла раствора равна сумме констант Максвелла веществ-

ства (в растворе) и растворителя, взятых пропорционально их объемным долям (это похоже на то, как рассчитывается вязкость бинарных смесей в «идеальном» случае) [20]. По формуле Цветкова для константы Максвелла вещества в растворе получается следующее уравнение:

$$K_m^P = \frac{1}{\eta_0 c_v} \left[\left(\frac{\Delta n}{g} \right)_p / \eta_{\text{отв}} - \left(\frac{\Delta n}{g} \right) c_v^0 \right], \quad (2)$$

здесь c_v — объемная концентрация вещества, c_v^0 — объемная концентрация растворителя, остальные обозначения прежние. Формула (2) пригодна для случая $\eta_{\text{отв}}=1$, в то время как значение $\Delta n/\Delta \tau$, даваемое формулой (1), при этом стремится к бесконечности. Формула (2) была предложена как относительная [4]. Мы исследовали абсолютные значения, которые она дает. Сопоставим значения K_m^P , даваемые формулой (2), и значения $\Delta n/\Delta \tau$, даваемые формулой (1), в случае различных величин $[\eta]$. Если считать для простоты, что $(\Delta n/g)_0=0$, то из сравнения формул (1) и (2) видно, что для растворов с относительной вязкостью η , в интервале от 2 до 1,2 значения $(\Delta n/\Delta \tau)$ будут больше значений K_m^P , если величина приведенных вязкостей этих растворов будет меньше, чем 0,02–0,012. В случае больших характеристических вязкостей $[\eta] \geq 0,02$ $K_m^P > \Delta n/\Delta \tau$.

Приведенные в табл. 2 значения K_m^P и $\Delta n/\Delta \tau$, вычисленные для измеренных растворов, где $(\Delta n/g)_0 \neq 0$, подтверждают этот факт. Хорошой иллюстрацией изложенному выше являются данные по вязкости и двойному лучепреломлению для циклического тетрафенилтетраметилсиликсана (образец 4). Здесь ясно видна плохая применимость теории континуума в случае растворов в циклогексаноле (в растворителе с вязкостью, сравнимой с вязкостью вещества). Значение $[\eta]$ равно $\sim 0,004$ в циклогексаноле и $(\Delta n/\Delta \tau)$ оказывается повышенным по сравнению с K_m^P . Для растворов образца 4 в бромоформе, где $[\eta]=0,03$, значения K_m^P оказываются больше значений $(\Delta n/\Delta \tau)$. Равенство значений K_m^P для образца 4 в растворах циклогексанола и значения $(\Delta n/\Delta \tau)$ образца 4 в растворах бромоформа свидетельствуют о количественной эквивалентности формулы (2), примененной в случае $[\eta] \approx 0$, и формулы (1), примененной для $[\eta] \geq 0,02$.

Количественная применимость значений K_m^P , вычисленных в случае $[\eta] \leq 0$ при измерениях ориентационного двойного лучепреломления в зависимостях Y от x (рис. 5), может быть показана на примере нормальных алифатических спиртов [4]. На рис. 5 представлены значения $Y = K_m^P / (\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ для растворов алифатических спиртов C_9 , C_{10} , C_{14} в циклогексаноле. Значения K_m^P взяты из работы [4], значения $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ — из работы [12]. По расположению точек на рис. 5 можно определить величину поправки парафиновой цепочки ($d=2,5 \text{ \AA}$). Расчетное значение $d=2 \text{ \AA}$.

Измерение динамического двойного лучепреломления мономеров в массе для получения начального наклона функции $Y(x)$ является, по-видимому, менее пригодным, так как в массе сильнее проявляются молекулярные взаимодействия. Как было показано в работах [4, 21], двойное лучепреломление в массе оказывается зависимым от природы концевых групп и имеет значительно большие значения, чем вычисленные в растворах. Подобный же результат наблюдается и для образца 4 (табл. 2). В то же время для достаточно длинных цепных гибких молекул, дающих деформационное двойное лучепреломление и образующих лабильную сетку, измерения в массе часто приводят к результатам, согласующимся с измерениями в растворах [15, 21].

Итогом проведенного исследования ориентационного двойного лучепреломления мономеров как низших членов молекулярно-гомологических рядов является факт проявления ими определенных геометрических размеров в соответствии с теорией [16], аналогично жестким макромолекулам.

ЛИТЕРАТУРА

1. U. B ianchi, A. Peterlin, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1759, 1968.
2. H. S otobau yashi, J. Springen, Advances in Polymer Sci., **6**, 473, 1969.
3. Т. И. Гармонова, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, В. Н. Цветков, Е. В. Коровина, Высокомолек. соед., А13, 884, 1971.
4. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Ж. физ. химии, **25**, 689, 1951.
5. G. Thurston, J. Schrag, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1331, 1968.
6. I. Gowie, S. Bywater, Polymer, **6**, 197, 1965.
7. H. Stockmaier, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. C. S. Peterson, Acta Chem. Scand., **23**, 2389, 1969.
10. R. Chiang, J. Polymer Sci., **36**, 91, 1959.
11. R. Chiang, J. Phys. Chim., **69**, 1645, 1965.
12. Т. И. Гармонова, Вестник ЛГУ, 1962, № 22, 72.
13. В. Н. Цветков, Н. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А12, 1974, 1970.
14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **7**, 1468, 1965.
15. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич, Высокомолек. соед., **8**, 980, 1966.
16. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **192**, 380, 1970.
17. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. Н. Рюмцев, Г. Н. Охрименко, Высокомолек. соед., **7**, 1104, 1965.
18. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Высокомолек. соед., А13, 2011, 1971.
19. H. A. Stuart, Z. Naturforsch., A3, 196, 1948.
20. M. Tamura, M. Kigata, Bull. Chem. Soc. Japan., **25**, 32, 1952.
21. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **67**, 49, 1949.