



УДК 541.64:532.77

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ*****В. Н. Цветков***

Указанные различные особенности химического строения полимера, которые могут приводить к повышенной равновесной жесткости его молекулярных цепей (взаимодействие боковых групп, наличие циклов в основной цепи, лестничная структура, сопряжение в цепи и др.). Показано, каким образом изучение гидродинамических и оптических свойств разбавленных растворов полимера позволяет получить количественные данные о равновесной гибкости его молекул. Для цепных молекул с повышенной равновесной жесткостью характерна также и большая кинетическая жесткость. Наличие последней приводит к появлению у жесткоцепных полимеров ряда уникальных свойств, существенно отличных от свойств гибкоцепных полимеров (большое двойное лучепреломление в их растворах в механическом и электрическом полях, низкочастотная дисперсия диэлектрической поляризации, эффект Керра и др.). Изучение неравновесных диэлектрических и электрооптических свойств растворов жесткоцепных полимеров с использованием соответствующих теорий позволяет получить существенные данные о внутримолекулярной подвижности, оптической анизотропии, величине и направлении дипольных моментов полярных групп, входящих в состав полимерных молекул.

Исследования конформаций и структурных характеристик полимерных молекул в растворах имеют богатую историю. Достаточно напомнить, что основные представления о строении, конфигурации и свойствах молекул высокомолекулярных веществ были получены в значительной степени на основании их поведения в разбавленных растворах [1]. Полученный богатый экспериментальный материал послужил основой для развития статистической механики цепных молекул — науки, задачи, методы и результаты которой изложены в ряде монографий [2—5].

За истекшие годы синтез новых полимеров с разнообразной молекулярной структурой принял широкие масштабы, а изучение свойств материалов, полученных на основе этих полимеров, приобретает все большее и большее значение.

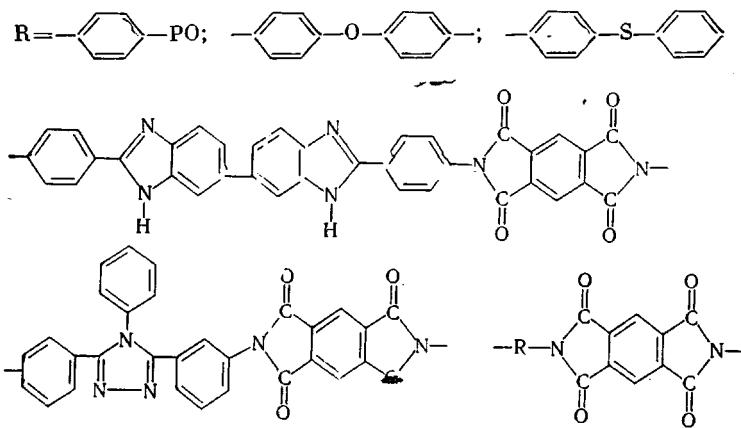
Среди этих исследований большую роль играет изучение строения полимеров на молекулярном уровне и в первую очередь получение сведений о молекулярных характеристиках в разбавленных растворах подобно тому, как это имело место в начальном периоде развития науки о высокомолекулярных соединениях.

Однако в современных условиях существует обширная и мало изученная область в исследовании молекулярных структур, выдвигающая ряд новых задач и путей к их решению, — область жесткоцепных полимеров.

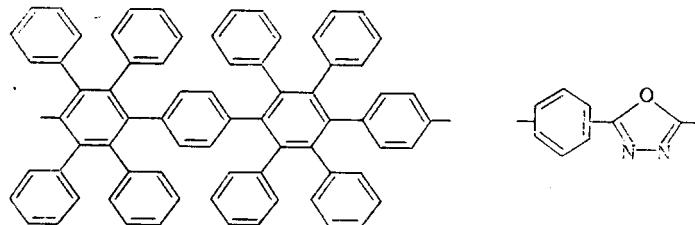
Необходимость этих исследований диктуется современными задачами синтеза материалов с высокой термостойкостью и прочностью [6].

Для получения таких материалов в последнее время весьма широко развивается синтез полимеров на основе цепных молекул, структура которых сходна с той или иной из молекулярных структур, представленных ниже.

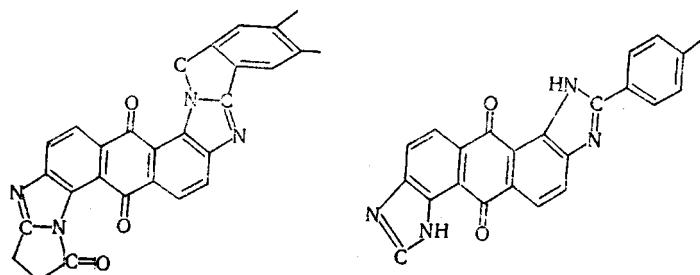
Гетероциклические полимеры



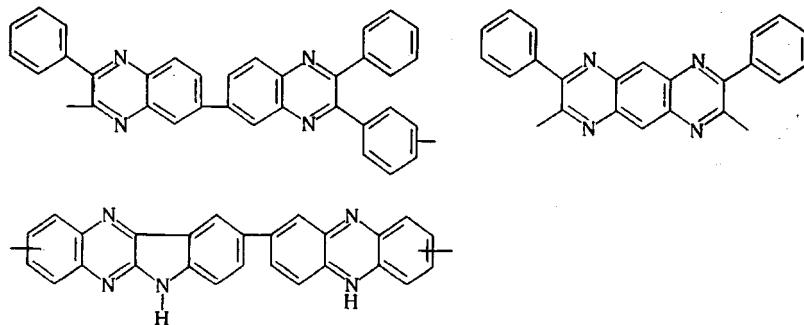
Производные полифенилена



Полимеры с антрахиноновыми звеньями в цепи



Полихиноксалины



Равновесная жесткость (длина сегмента *A*) некоторых цепных молекул

Тип полимера	Структура	$A \cdot 10^8, \text{ см}$	Механизм увеличения жесткости
Гребнеобразные молекулы (полиалкилакрилаты, полиалкилметакрилаты, полполефины)	Полиметилакрилат (C_1) Полицетилакрилат (C_{16}) Полиоктадецилакрилат (C_{18}) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{R}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{O}$	20 50 60 40—60	Взаимодействие боковых групп
Макромолекулы с жидкокристаллическим порядком в боковых группах		50—200	
Привитые сополимеры полиметилметакрилат (ПММА) — полистирол (ПС)		100—250	Циклизация в основной цепи
Производные целлюлозы и амилозы		18	
Поликарбонаты		40	
Полималеинимиды		38—45	
Полиценафтилен		100—250	
Лестничные полисилоксаны		17—30	Сопряжение в цепи
Полiamиды		1000	
Полиалкилизоцианаты		20	
Сополимеры алкилизоцианатов с хлоралем			

Тип полимера	Структура	$A \cdot 10^4$, см	Механизм увеличения жесткости
Политолилизоцианат	 $\text{---C}=\text{O}$ ---N--- $\text{---CH}_2\text{---}$ C_6H_4 $\text{---CH}_2\text{---}$	20	

Их характерной особенностью является наличие циклов в цепи, вследствие чего такие структуры в большей или меньшей степени близки к «лестничным» или «частично лестничным» полимерам [7, 8].

Как правило, исследования таких полимеров на молекулярном уровне практически отсутствуют, однако есть все основания ожидать, что молекулярные цепи большинства из них отличаются ограниченной гибкостью, и соответственно относить эти полимеры к разряду жесткоцепных.

Здесь уместно заметить, что в применении к цепным молекулам термин «гибкость» или «жесткость» используется довольно часто, однако при этом в чисто качественном смысле без какого-либо количественного определения этого понятия, в результате чего оно совершенно обесценивается. Поэтому в настоящем сообщении следует напомнить о количественном определении применяемой ниже терминологии.

Равновесная гибкость цепной молекулы

В физике полимеров различают два понятия гибкости полимерной цепи: гибкость (и соответственно жесткость) равновесная и гибкость (и соответственно жесткость) кинетическая. К вопросу о кинетической гибкости мы вернемся позднее, остановившись в первую очередь на равновесной.

Суждение о равновесной гибкости (степени свернутости) цепи делается на основании изучения конформаций (размеров и геометрической формы), которые принимают макромолекулы в разбавленном растворе (в θ -растворителе) в отсутствие внешних воздействий (механических, электрических и т. п.).

В качестве количественной меры равновесной жесткости молекулярной цепи нередко используется параметр $\sigma = \bar{h}^2 / \bar{h}_t^2$, где \bar{h}^2 – средний квадрат расстояния между концами цепи в θ -растворителе («невозмущенные размеры»), \bar{h}_t^2 – теоретическое значение той же величины при полной свободе (незаторможенности) вращения вокруг валентных связей цепи [9]. Однако параметр σ в применении ко многим из интересующих нас полимеров оказывается непригодным. Действительно, его введение имеет смысл лишь для цепных молекул, гибкость которых вызвана вращением вокруг валентных связей без деформации валентных углов, что не может иметь места у многих жесткоцепных полимеров, и, в частности, у циклических структур, представленных в таблице.

Эффективным и универсальным методом описания конформационных свойств полимерных молекул является модель «перsistентной» или «червеобразной» цепи [10] – пространственной линии постоянной кривизны, а мерой их равновесной жесткости – «persistентная длина» a этой цепи. Persistентная длина является наиболее универсальной мерой равновесной жесткости, поскольку при ее определении не делается никаких априорных предположений о механизме гибкости полимерной молекулы. Величина a определяется соотношением: $\cos \theta = \exp(-L/a)$, где L – длина отрезка червеобразной цепи, изогнутого так, что угол между направлениями цепи

в начале и в конце отрезка в среднем равен θ . Отсюда следует, что при $L=a$, угол $\theta=67^\circ$, и поэтому цепная молекула длиною a по форме близка к слабо изогнутому стержню. При достаточно большой длине L червеобразная цепь имеет конформацию гауссова клубка, в котором длина статистического сегмента Куна [11] $A=2a$ и $\bar{h}^2=AL$.

С изменением L от 0 до ∞ отношение \bar{h}^2/AL возрастает от 0 до 1 согласно формуле Порода [10]

$$\bar{h}^2/AL = 1 - (1/x) (1 - e^{-x}), \quad (1)$$

где $x=L/a$, а конформация персистентной цепи меняется от прямого стержня до гауссова клубка, проходя область «полужестких» цепей (рис. 1, кризис 1).

Формуле (1) можно придать также другой вид:

$$\bar{h}^2/M = (\lambda^2 S/M_0) [1 - (1/x) (1 - e^{-x})], \quad (1')$$

где M_0 и M — молекулярные веса мономерного звена и полимера соответственно, S — число мономерных звеньев в сегменте Куна, λ — проекция мономерного звена на направление цепи ($\lambda=A/S$). Согласно персистентной модели для всякой реальной цепной молекулы существует область молеку-

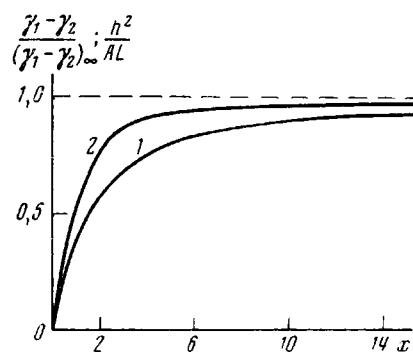


Рис. 1. Зависимость конформации, определяемой отношением \bar{h}^2/AL (1) и оптической анизотропии $(\gamma_1 - \gamma_2)/(\gamma_1 - \gamma_2)_\infty$ (2) персистентной цепи от ее приведенной длины $x=L/a$

тив, для цепных молекул, жесткость которых соответствует значению $A>100 \text{ \AA}$, отклонения от свойств гауссова клубка (уменьшение \bar{h}^2/AL с уменьшением M) можно отчетливо наблюдать уже в области $M=10^5$ и ниже, используя технику непосредственного измерения \bar{h}^2 [15]. Последнее обстоятельство имеет для нас принципиальное значение, так как позволяет разделять полимеры на гибкоцепные и жесткоцепные, относя к последним те из них, молекулы которых в области $M>10^4$ отчетливо ведут себя в растворах как «полужесткие» цепи (рис. 1). Обычно этому соответствуют значения $A>100 \text{ \AA}$. Введение критерия равновесной жесткости полностью оправдывается опытом, поскольку, как будет показано ниже, классифицированные таким образом жесткоцепные полимеры обнаруживают ряд характерных свойств (некоторые из которых можно назвать уникальными), резко отличающихся их от гибкоцепных полимеров.

Структура молекул жесткоцепных полимеров

Весьма важной задачей конформационного анализа полимеров является установление и изучение возможных механизмов, определяющих равновесную жесткость их молекулярных цепей.

лярных весов (область изменения L), где ее конформационные свойства соответствуют свойствам «полужестких цепей» (\bar{h}^2/AL или \bar{h}^2/M изменяется с молекулярным весом), однако эта область M лежит тем выше, чем большую жесткость имеет полимерная цепь. Опыт показывает, что для обычных, гибкоцепных полимеров, для которых $A=2a$ имеет порядок 20 \AA , заметные отклонения от гауссовых свойств (в соответствии с формулой (1)) начинаются лишь в области олигомеров, т. е. при значениях $M<10^4$, причем экспериментальное фиксирование этих отклонений путем непосредственных измерений \bar{h}^2 не удается и требует применения более чувствительных методов (двойное лучепреломление в потоке) [12–14]. Напротив,

Одним из таких механизмов (к которому чаще всего обращаются в литературе [4, 5]) может быть взаимодействие боковых радикалов цепи. Имеющийся экспериментальный материал показывает, что увеличение размеров боковых замещающих групп, хотя и приводит к некоторому возрастанию жесткости основной цепи, однако этот эффект незначителен [16, 17]. Систематические данные по этому вопросу были получены при исследовании конформационных свойств «гребнеобразных» молекул [17]. В качестве таковых были использованы полиалкилакрилаты и полиалкилметакрилаты с длинами боковых цепей от C_1 (метилакрилат) до C_{18} (октадецилакрилат) [18, 19]. С удлинением боковой алкильной группы жесткость основной цепи несколько возрастает и для высших гомологов в 2–3 раза превосходит жесткость ПММА или метакрилата (таблица). Однако такое увеличение жесткости основной цепи недостаточно для появления у молекул свойств, характерных для жесткоцепных полимеров. Методами оптической анизотропии можно показать [17, 18], что ориентационная упорядоченность и равновесная жесткость боковых цепей значительно больше, чем основных. Последний эффект (вызванный взаимодействием боковых групп) значительно резче проявляется в молекулах, боковые группы которых, имея цепное строение, кроме того, способны к образованию жидкокристаллической фазы — в полифенилметакриловых эфирах алкилоксibenзойных кислот (таблица). Хотя и у этих молекул жесткость основной цепи лишь в 2–3 раза превосходит жесткость типичных гибкоцепных полимеров, однако в их боковых цепях возникает весьма совершенный ориентационный порядок, приводящий к появлению у этих полимеров уникальных «кристаллоподобных» свойств [20].

Дальнейшее удлинение боковых цепей (до нескольких десятков и даже сотен углеродных атомов) в гребнеобразных молекулах может увеличить жесткость основной цепи до появления у молекул свойств, характерных для жесткоцепных полимеров. Подобная ситуация осуществляется у молекул привитых сополимеров метилметакрилат — стирол (таблица) [21].

Другой (и притом более эффективный) способ увеличения жесткости молекулярной цепи состоит в ее циклизации и соответствующем уменьшении возможности вращения вокруг валентных связей. Классическим примером жесткоцепных полимеров являются эфиры целлюлозы, молекулярные цепи которых построены из глюкозидных циклов. По данным разных авторов [15, 17, 22–25], длины сегментов различных производных целлюлозы лежат в пределах 100–250 Å (таблица), т. е. соответствуют равновесной жесткости жесткоцепных полимеров. Эти данные подкрепляются теоретическими расчетами конформаций полисахаридов [17, 26, 27].

Введение циклов в основную цепь молекул синтетических полимеров также может увеличивать их жесткость, однако лишь в том случае, если циклы не разделены существенным числом связей, допускающих вращение. Так, жесткость цепи поликарбоната, содержащего кроме фенильных колец связи $C-O$, практически не отличается от жесткости типичных гибкоцепных полимеров [13, 28]. В то же время, жесткость молекулярных цепей полималенинимидов [29] и полиаценафтилена [30], где половина всех единичных связей «зациклизована» («полулестничная» структура) вдвое превосходит равновесную жесткость обычных гибкоцепных полимеров (таблица).

Для резкого увеличения жесткости молекулярной цепи необходима практически полная ее циклизация, в результате которой структура молекулы становится «лестничной». Хорошо растворимые лестничные полимеры с широкой гаммой молекулярных весов были синтезированы на основе двухтяжевых силоксановых цепей, обрамленных алифатическими и ароматическими боковыми группами [31]. Подробное исследование физических свойств их растворов [32] показало, что молекулы этих полимеров являются жесткоцепными. Соответствующие им длины сегментов достигают нескольких сотен ангстрем (таблица) и могут изменяться не только в зави-

симости от строения боковых групп, но также и с изменением условий синтеза. Последнее обстоятельство означает, что известную роль в гибкости их молекулярных цепей может играть дефектность лестничной структуры. Однако основным механизмом гибкости молекул лестничных полимеров является деформация валентных углов и связей их двухтяжевой «решетки» в процессе ее тепловых колебаний. Следует подчеркнуть, что этот механизм гибкости существенно отличен от действующего в линейных полимерах, где молекулярная цепь изгибаются за счет внутренних вращений вокруг валентных связей без деформации валентных углов. Поэтому, если конформационный анализ гибкоцепных молекул разработан достаточно подробно [4, 5, 33], теории конформаций и гибкости молекул лестничных полимеров нет, и этот вопрос настоятельно требует разработки.

К еще более жестким полимерным структурам может привести резонансное взаимодействие (сопряжение) в цепи. Значительная энергия резонанса в амидной группе [34] приводит к квазисопряженности и копланарности ее структуры. Поэтому введение этой группы в цепь макромолекулы уменьшает ее гибкость [35]. Однако в обычных полиамидах амидные группы разделены по цепи метиленовыми или ароматическими группами, обеспечивающими известную свободу вращения и снижающими жесткость молекулярной цепи до жесткости обычных гибкоцепных полимеров [5, 36, 37]. Ситуация меняется коренным образом, если цепь состоит только из амидных групп, непосредственно связанных одна с другой, как это имеет место в полиалкилизоцианатах (нейлон-1). Здесь делокализация электронов распространяется на каждую пару соседних амидных групп, создавая квазисопряженность всех связей основной цепи и приводя к уникально высокой равновесной жесткости последней (таблица) [38].

Если в молекуле нейлона-4 разделить амидные группы введением между ними бензольных циклов в положении 1, 4, то жесткость цепи сохраняется, поскольку в ней при этом не появляются дополнительные углы вращения. Аналогичное состояние имеет место в молекулах поли-*n*-бензамида — термостойкого полимера с хорошими волокнообразующими свойствами. Хотя количественных исследований равновесной жесткости этого полимера нет, можно предполагать, что она достаточно велика, поскольку в растворах поли-*n*-бензамида обнаружено существование упорядоченной структуры [39].

Напротив, замена бокового алифатического радикала на ароматический (политолилизоцианат) или разделение амидных групп по цепи путем сополимеризации с хлоралем разрушает сопряжение в цепи [40] и приводит к появлению гибкости, аналогичной обычным полимерам [38].

Весьма сильно увеличивается жесткость цепных молекул при образовании вторичных структур за счет внутримолекулярных водородных связей, как это имеет место у полипентидов и нуклеиновых кислот в спиральной конформации. Персистентная длина таких молекул достигает сотен и тысяч ангстрем, а по своим свойствам они могут служить хорошими моделями полужестких цепных молекул [41]. Однако относить их к разряду жесткоцепных полимеров нет оснований, так как их повышенная жесткость вызвана вторичной структурой и исчезает при разрушении последней в соответствующих растворителях.

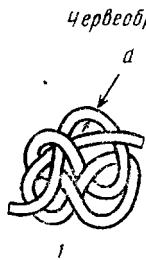
Сказанное относится также к цепным молекулам полиэлектролитов, длина сегмента которых увеличивается за счет внутримолекулярных электростатических сил и легко может быть уменьшена при увеличении ионной силы раствора [42].

Равновесные свойства жесткоцепных молекул

Большая длина сегмента *A* жесткоцепного полимера является причиной ряда характерных свойств у его макромолекул в растворах.

Так как отношение *A/d* (*d* — диаметр молекулярной цепи) у большинства жесткоцепных полимеров (за исключением привитых сополимеров)

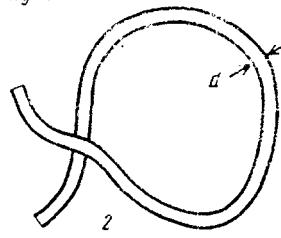
значительно больше, чем у гибкоцепных, молекулярный клубок жесткоцепного полимера в растворе построен значительно более рыхло, чем клубок гибкоцепного (рис. 2). Следствием этого являются два важных свойства: 1) эффекты исключенного объема, в значительной мере определяющие конформацию гибкоцепной молекулы в растворе [3] для жесткоцепных полимеров, практически не имеют значения [32, 43]; 2) гидродинамическое взаимодействие в жесткоцепных клубках ослаблено по сравнению с гибкоцепными, и при рассмотрении их гидродинамических свойств необходимо



чертвеобразный клубок



1



2

d

Рис. 2

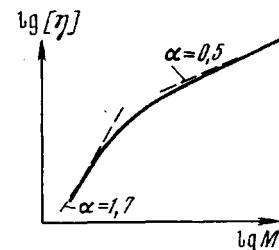


Рис. 3

Рис. 2. Плотность молекулярного клубка гибкоцепного (A/d мало) (1) и жесткоцепного полимеров (A/d велико) (2) при равных значениях L и d молекулярной цепи

Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от M для цепной молекулы: с увеличением M гидродинамические свойства молекулы меняются от свойств прямого стержня до свойств непротекаемого гауссова клубка

димо учитывать эффект протекания. Эти особенности позволяют при изучении гидродинамики растворов жесткоцепных полимеров (вязкости, седиментации, диффузии) интерпретировать экспериментальные данные с привлечением строгих теорий гидродинамических свойств червеобразных цепей [44] и получать на их основе структурные и конформационные характеристики исследуемых макромолекул. Из полученных данных следует, что с увеличением длины цепи (M) гидродинамические свойства жесткоцепного полимера изменяются от свойств прямого стержня до свойств непротекаемого гауссова клубка. В частности, зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от M может быть выражена известным соотношением Марка – Куна $[\eta] = KM^\alpha$ с постоянными значениями K и α лишь приближенно в достаточно узкой области изменения M , тогда как в широком интервале M показатель α меняется от 1,7 до 0,5 (рис. 3). Это обстоятельство показывает, что соотношение Марка – Куна является чисто эмпирической зависимостью и не может служить основой для далеко идущих выводов о структуре изучаемого полимера (что не всегда учитывается при его использовании).

Эффективным методом изучения конформаций и гибкости молекул жесткоцепных полимеров является исследование диффузии и седиментации их растворов и применение современных теорий поступательного трения червеобразных цепей. В наиболее удобной форме результаты теории представлены в работе [45] для двух предельных случаев гауссова клубка (область больших L) и слабо изогнутого стержня (малые L). Для гауссова клубка теория приводит к соотношению между коэффициентом седиментации S_0 (или диффузии D), вязкостью растворителя η_0 и геометрическими характеристиками молекулы – M , L , d и A : $\eta_0 DM/kT = N_A \eta_0 S_0 / (1 - \bar{v} \rho) = (1/5, 2) (M/LA)^{0.5} M^{0.5} + 0.106 (M/L) [\ln (A/d) - 1.43]$.

Из приведенного соотношения следует, что, откладывая DM или S_0 как функцию $M^{0.5}$, получим прямую, наклон которой пропорционален $(M/LA)^{0.5}$ и позволяет определить A , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, зависит от A/d и потому дает возможность вычислить d . Подобное построение выполнено на рис. 4 для ряда лестничных полисилоксанов, отличающихся

строением боковых, замещающих групп [32]. Полученные экспериментальные прямые использованы для определения A (таблица). В области малых M наблюдается отклонение от линейной зависимости S_0 от $M^{0.5}$ (кривые 1, 3). При этом экспериментальные данные (круглые точки) хорошо согласуются с теоретическими кривыми (сплошные кривые), построенными согласно зависимости, полученной для модели слабо изогнутого тонкого стержня ($d \ll L$) в области $L \leq 2, 2A$ [45]

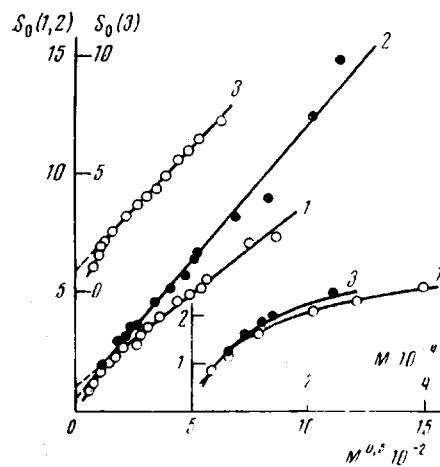


Рис. 4. Зависимость константы седиментации S_0 от молекулярного веса для лестничных полисилоксанов:

1—3 — зависимость S_0 от $M^{0.5}$ для образцов, отличающихся строением боковых замещающих групп. В крупном масштабе — теоретическая зависимость для модели слабо изогнутого стержня: точки — экспериментальные данные, соответствующие образцам 1, 3

для растворов гибкоцепных полимеров (не олигомеров) в широкой области молекулярных весов и используется для определения $\alpha_1 - \alpha_2$ по экспериментальным значениям $[n]/[\eta]$ [16]. Наоборот, у цепных молекул, конформация которых подобна конформации червеобразных (перsistентных) цепей, оптическая анизотропия зависит от L согласно формуле [47]

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \left(\frac{3}{5}\right) (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{\hbar^2}{AL}\right) \left[1 - \left(\frac{4}{5}x\right) \left(\frac{\hbar^2}{AL}\right)\right], \quad (4)$$

где $x = L/a$ и \hbar^2/AL определяется по формуле (1).

Из соотношения (4) следует, что в области малых L (в конформации прямого стержня) оптическая анизотропия перистентной цепи равна $L(\alpha_1 - \alpha_2)/A$, т. е. растет пропорционально L , стремясь при больших L (в конформации гауссова клубка) к предельному значению, определяемому формулой (2) (рис. 1, кривая 2).

В соответствии с этим для перистентных цепей форма зависимости $[n]/[\eta]$ от степени полимеризации P сходна с кривыми рис. 1, причем асимптотический предел кривой $([n]/[\eta])_{P \rightarrow \infty}$ определяется формулой (3), а отношение предела к начальному наклону равно S . Общий характер зависимости $[n]/[\eta]$ от P , полученной экспериментально для жесткоцепных полимеров, соответствует указанной закономерности. На рис. 5 представлена зависимость $y = ([n]/[\eta])x / ([n] \times [\eta])_{x \rightarrow \infty}$ от x . Качественно сходные закономерности наблюдаются и для гибкоцепных полимеров, однако в области значительно более низких молекулярных весов (олигомеры) [12—14].

$$\begin{aligned} \eta_0 DM/kT = & (M/3\pi L) \{ \ln(L/d) + \\ & + 0,166[(L/A) - 2(d/A)] + \\ & + 0,02[(L/A)^2 - 3(d/A)^2] - \\ & - 0,002[(L/A)^3 - 4(d/A)^3] \} \end{aligned}$$

Не менее характерны оптические свойства жесткоцепных полимеров, проявляющиеся в оптической анизотропии их молекул.

Как известно [46], оптическая анизотропия (разность двух главных поляризуемостей $\gamma_1 - \gamma_2$) гауссовой цепи пропорциональна оптической анизотропии статистического сегмента

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \left(\frac{3}{5}\right) (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2)$$

и, согласно формуле (2), не зависит от длины цепи (молекулярного веса). Поэтому отношение характеристических величин двойного лучепреломления в потоке и вязкости $[n]/[\eta]$ для растворов таких цепей также не зависит от молекулярного веса и равно [46]

$$\begin{aligned} [n]/[\eta] = & (4\pi/45kTn) \cdot \\ & \cdot (n^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \end{aligned} \quad (3)$$

Соотношение (3) оправдывается

для растворов гибкоцепных полимеров (не олигомеров) в широкой области молекулярных весов и используется для определения $\alpha_1 - \alpha_2$ по экспериментальным значениям $[n]/[\eta]$ [16]. Наоборот, у цепных молекул, конформация которых подобна конформации червеобразных (перsistентных) цепей, оптическая анизотропия зависит от L согласно формуле [47]

Из рассмотрения рис. 5 видно, что хотя общий характер зависимости $y=y(x)$ качественно схож для различных полимеров, однако количественное представление всех экспериментальных данных с помощью одной кривой $y=y(x)$ невозможно. Это значит, что в отличие от гидродинамических свойств (поступательное трение) жесткоцепных полимеров теоретическое описание зависимости двойного лучепреломления в потоке от молекулярного веса не может быть выполнено с помощью универсальной кривой,

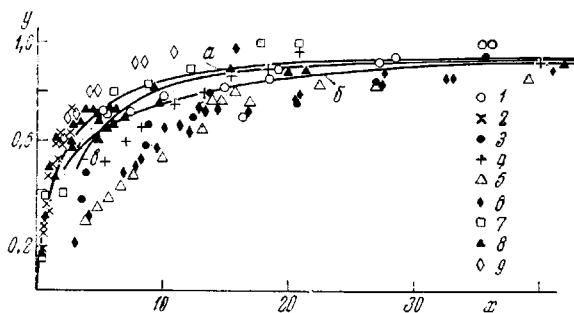


Рис. 5. Зависимость y от $x=L/a$ для некоторых жесткоцепных полимеров; точки — экспериментальные:

1 — нитроцеллюлоза; 2 — поли- γ -бензил-L-глутамат; 3 — лестничный полифенилилсилоксан-I; 4 — лестничный полифенилилсилоксан-II; 5 — лестничный полифенилилсилоксан-III; 6 — лестничный полифенилизобутилсилоксан и полифенилизоксан; 7 — лестничный метиленбутенсилоксан; 8 — полиизобутиллизоцианат; 9 — полихлоргексилизоцианат. Теоретические кривые построены согласно работам: а — [48], б — [49], в — [50]

оперирующей только параметром x без учета каких-либо других особенностей строения полимерных молекул. Об этом же свидетельствует сопоставление экспериментальных данных с существующими теориями [48–50]. Поэтому для количественной обработки экспериментальных данных по зависимости $[n]/[\eta]$ от P , надежнее пользоваться начальными наклонами и предельными значениями $([n]/[\eta])_{P \rightarrow \infty}$ соответствующих кривых.

В то же время экспериментальное изучение зависимости $[n]/[\eta]$ от M весьма полезно, так как позволяет четко определить область молекулярных весов, в которой молекулы полимера ведут себя как «полужесткие цепи» и поэтому дает надежный критерий для возможности (или невозможности) отнесения полимера к классу жесткоцепных. Существенно, что эффекты исключенного объема в неидеальном растворителе, сильно увеличивающие размеры молекулярных клубков гибкоцепных полимеров, практически не влияют на их оптическую анизотропию и потому не могут изменить рассмотренных закономерностей. В то же время следует иметь в виду, что начальные наклоны кривых $[n]/[\eta]=f(L)$ могут сильно отличаться от представленных на рис. 5 в тех случаях, когда диаметр d полимерной цепи близок по порядку величины к длине сегмента A [47]. С подобными фактами мы встречаемся у привитых сополимеров [21], а также гибкоцепных олигомеров [13, 14].

Наиболее уникальными представляются электрооптические свойства растворов жесткоцепных полимеров, проявляющиеся в двойном лучепреломлении Δn в электрическом поле (эффект Керра), а также в их диэлектрической поляризации.

Эффект Керра, наблюдаемый в растворах гибкоцепных полимеров, обычно, как по знаку, так практически и по величине не отличается от эффекта, наблюдаемого в растворе соответствующего мономера равной концентрации [51, 52] и потому не может дать информации о конформации полимерной цепи. Кроме того, знак эффекта Керра в растворе гибкоцепного полимера обычно не коррелирует со знаком двойного лучепреломления в потоке того же раствора. Напротив, в растворах жесткоцепных полиме-

ров в электрическом поле наблюдается Δn , на несколько порядков превосходящее по величине эффект в растворе мономера (и гибкоцепного полимера), а по знаку совпадающее с двойным лучепреломлением в потоке того же раствора [20, 32, 38, 41]. Постоянная Керра $K = \Delta n / cE^2$ (c — концентрация раствора, E — напряженность поля) у жесткоцепных полимеров обычно возрастает с молекулярным весом, тогда как у гибкоцепных не зависит от M . Кроме того, в синусоидальном электрическом поле в области радиочастот ($\nu \approx 10^3 - 10^5$) в растворах жесткоцепных полимеров наблюда-

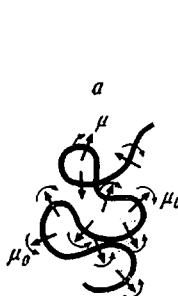


Рис. 6

Рис. 6. Вращающие моменты, приложенные к полярной цепной молекуле в электрическом поле:

a — кинетически гибкая цепь (деформационный механизм); *b* — кинетически жесткая цепь (ориентационный механизм)

Рис. 7. Вращение и деформация цепной молекулы в ламинарном потоке: 1 — растяжение; 2 — скорость потока; 3 — сжатие

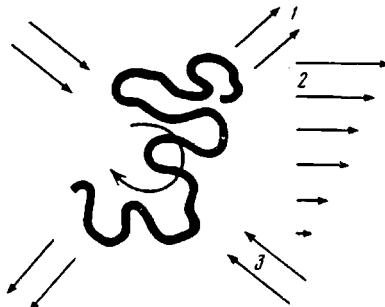


Рис. 7

ется дисперсия эффекта Керра, при которой с возрастанием ν вдвое лучепреломление падает практически до нуля. Область дисперсии резко смещается в сторону больших ν с уменьшением M . В этой же области частот наблюдается дисперсия диэлектрического инкремента раствора и максимум диэлектрических потерь с той же зависимостью от молекулярного веса, как и в эффекте Керра [38].

Чтобы представить физическую картину наблюдаемых явлений, необходимо рассмотреть возможные механизмы движения полярной молекулы в электрическом поле. При этом основным свойством, определяющим поведение молекулы в этих условиях, является ее кинетическая гибкость.

Кинетическая гибкость и неравновесные электрооптические свойства цепных молекул

Если полимерная цепь содержит полярные группы (диполь μ_0), то в электрическом поле E каждая такая группа испытывает вращающий момент, ориентирующий диполи μ_0 в направлении поля (рис. 6). Если при этом вращения отдельных полярных групп коррелированы достаточно слабо, то их ориентация в поле происходит практически независимо одна от другой. Как следствие таких внутримолекулярных вращений в электрическом поле («мелкомасштабное движение») происходит изменение конформации молекулы, т. е. она испытывает деформацию, и механизм поляризации раствора в этом случае можно назвать деформационным.

В то же время в любой конформации молекулярная цепь как целое имеет дипольный момент μ , являющийся векторной суммой дипольных моментов μ_0 всех ее полярных групп. Вращающий момент, испытываемый диполем μ в электрическом поле, может привести к ориентации диполя в направлении поля путем вращения цепной молекулы как целого («крупномасштабное движение»). В этом случае механизм поляризации раствора можно назвать ориентационным (рис. 6).

Каким из двух указанных механизмов будет осуществляться поляризация раствора в каждом конкретном случае, зависит от соотношения времен, необходимых для деформации и ориентации макромолекулы. Если время ориентации макромолекулы как целого τ_0 меньше времени, необходимого для ее деформации τ_d , то превалирующую роль в поляризации будет играть ориентационный механизм, и такую макромолекулу можно назвать кинетически жесткой. В противоположном случае, когда $\tau_0 > \tau_d$, поляризация раствора будет деформационной, а цепная молекула — кинетически гибкой.

Вопрос о соотношении равновесной и кинетической гибкости полимерной молекулы является одним из важнейших в современной физике полимеров, однако приходится признать, что в настоящее время он только лишь поставлен перед исследователями, пути решения этой задачи еще намечаются, а сведения, имеющиеся по этому вопросу, немногим превосходят те, которые приводятся в настоящем сообщении.

Следует иметь в виду, что кинетическая гибкость молекулярной цепи может оказаться различной в зависимости от характера процесса, в котором эта гибкость проявляется. Так, например, если цепная молекула находится в ламинарном потоке, то (так же как и в электрическом поле) гидродинамические силы потока оказывают на нее как вращающее, так и деформирующее действие [16]. При этом, однако, в отличие от электрического поля, деформирующее действие потока вызывается не полярными моментами вращения, приложенными к отдельным молекулярным группам и сегментам цепи, а растягивающими и сжимающими напряжениями, приложенными по всей молекуле (за счет различия в скоростях потока, обтекающего различные ее участки) и направленными под углом $\pm 45^\circ$ к потоку (рис. 7). В результате этого вязкость разбавленного раствора как жесткоцепного, так и гибкоцепного полимеров при малых скоростях потока (характеристическая вязкость) определяется вращением молекул как целого, тогда как деформационный механизм при этом не играет роли. Таким образом, в явлении вязкости полимерных растворов макромолекулы ведут себя как кинетически жесткие цепи независимо от их равновесной гибкости.

При поляризации раствора цепного полярного полимера в электрическом поле ситуация существенно другая. Многочисленные экспериментальные данные показывают [53], что полярные гибкоцепные полимеры в растворах, будучи помещены в электрическое поле, поляризуются по деформационному механизму, т. е. ведут себя как кинетически гибкие цепи. При этом «кинетическая единица», независимо от других ориентирующейся в поле, в большинстве случаев практически не отличается от мономерного звена цепи [9], вследствие чего как диэлектрические, так и электрооптические свойства растворов гибкоцепного полимера близки к свойствам раствора соответствующего мономера равной концентрации.

Решающим критерием для суждения о кинетической жесткости молекул жесткоцепных полимеров являются их неравновесные электрооптические и диэлектрические свойства, о которых упоминалось выше. Наличие дисперсии диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon$ раствора и его постоянной Керра в низкочастотной области синусоидальных полей однозначно указывают на ориентационный механизм поляризации, при котором полярные молекулы ведут себя как кинетически жесткие цепи. При этом кривые зависимости $K_v/K_{v=0}$ и $\Delta\epsilon_v/\Delta\epsilon_{v=0}$ от частоты электрического поля v для раствора одной и той же фракции совпадают (рис. 8), а соответствующие им времена релаксации τ , вычисленные по формуле Дебая $K_v/K_{v=0} = \Delta\epsilon_v/\Delta\epsilon_{v=0} = (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)^{-1}$, возрастают с молекулярным весом. Характер зависимости τ от M может быть представлен в форме $\tau = FM^\alpha$, где F — постоянная, а α с возрастанием M изменяется от 2,7 до 1,5 (рис. 9). Такая зависимость соответствует представлению о том, что кинетической единице, вращающейся в электрическом поле, является полярная молекула как

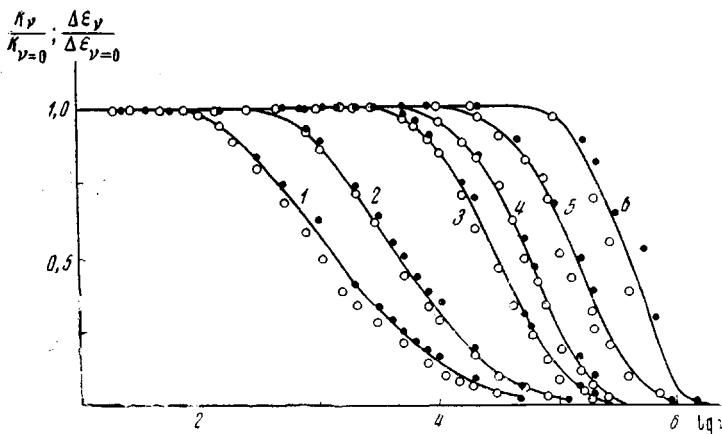


Рис. 8. Зависимость $K_v/K_{v=0}$ (светлые точки) и $\Delta\epsilon_v/\Delta\epsilon_{v=0}$ (темные точки) от v для фракций полихлоргексилизоцианата в диоксане. $M \cdot 10^{-4} = 27,4$ (1); 12,5 (2); 5,0 (3); 3,7 (4); 2,3 (5); 1,0 (6)

целое, а ее гидродинамические свойства с увеличением M меняются от свойств прямого стержня до непротекаемого гауссова клубка [25, 38]. Этот вывод подтверждается также тем, что найденные τ и коэффициенты вращательной диффузии D_r молекул, вычисленные из соотношения $D_r = 1/2\tau$, справедливого для кинетически жестких частиц [54], хорошо коррелируют с величиной $M[\eta]$ для соответствующих фракций [24].

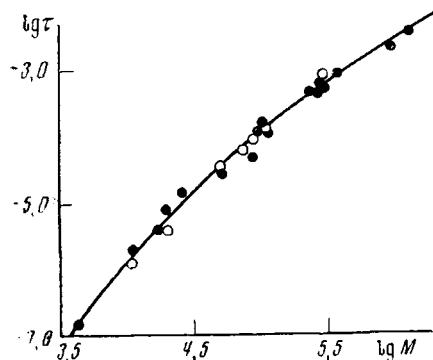


Рис. 9. Зависимость τ от M в эффекте Керра (светлые точки) и в диэлектрической поляризации (темные точки) для растворов полибутилизоцианата в тетрахлорметане

в растворах жесткоцепных полимеров характерна большая жесткость не только равновесная, но и кинетическая.

Установленные закономерности имеют также большое практическое значение, так как дают возможность непосредственного определения коэффициентов вращательной диффузии D_r жесткоцепных молекул по дисперсионным характеристикам их растворов. Последнее важно как для определения конформаций макромолекул, так и для изучения молекулярно-весовых распределений полимеров, поскольку величина D_r весьма чувствительна к полидисперсности образца по молекулярным весам.

Теоретический анализ возможных форм движения гибкоцепных молекул в электрическом поле [56] приводит к заключению [57] о возможнос-

также тем, что найденные τ и коэффициенты вращательной диффузии D_r молекул, вычисленные из соотношения $D_r = 1/2\tau$, справедливого для кинетически жестких частиц [54], хорошо коррелируют с величиной $M[\eta]$ для соответствующих фракций [24].

Как известно [16], для кинетически жестких молекул, моделируемых сплошными эллипсоидами вращения, имеет место соотношение $D_r = F_0(p)RT/M[\eta]\eta_0$, где коэффициент $F_0(p)$ зависит от асимметрии формы частицы p . В частности, для шара $F_0 = 5/12$; для прямого тонкого стержня, вращающегося вокруг оси, нормальной к его длине, $-2/15$; для кинетически жесткой гауссовой цепи $-1/4$ [55]. Экспериментальные значения F_0 , полученные для молекул жесткоцепных полимеров, лежат в пределах, предсказываемых теорией для различных моделей. Таким образом, изучение кинетики диэлектрической поляризации и эффекта Керра в однозначно показывает, что для их молекул характерна большая жесткость не только равновесная, но и кинетическая.

Установленные закономерности имеют также большое практическое значение, так как дают возможность непосредственного определения коэффициентов вращательной диффузии D_r жесткоцепных молекул по дисперсионным характеристикам их растворов. Последнее важно как для определения конформаций макромолекул, так и для изучения молекулярно-весовых распределений полимеров, поскольку величина D_r весьма чувствительна к полидисперсности образца по молекулярным весам.

Теоретический анализ возможных форм движения гибкоцепных молекул в электрическом поле [56] приводит к заключению [57] о возможнос-

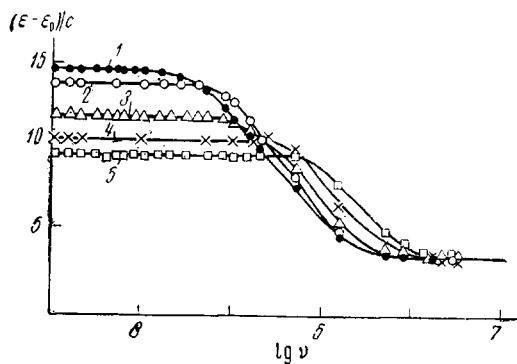


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость диэлектрического инкремента $(\epsilon - \epsilon_0)/c$ от ν для растворов фракций карбанилата целлюлозы в диоксане; ϵ_0 и ϵ — диэлектрические постоянные растворителя и раствора соответственно. $M \cdot 10^{-4} = 6,8$ (1); $5,8$ (2); $4,3$ (3); $2,8$ (4); $2,3$ (5)

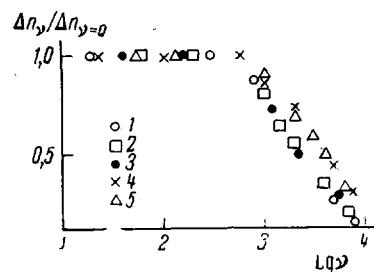


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость относительного двойного лучепреломления от частоты приложенного электрического поля для растворов ряда фракций полиметакрилфенилового эфира цетилоксибензойной кислоты. $M \cdot 10^{-6} = 19,1$ (1); $9,9$ (2); $6,3$ (3); $2,98$ (4) и $1,1$ (5)

ти ориентационного механизма поляризации кинетически гибкоцепного полимера в тех случаях, когда его мономерные звенья имеют составляющую диполя, параллельную основной цепи и жестко с нею связанную. Соответствующие времена релаксации также должны быть пропорциональными $M[\eta]$, однако вдвое большими для диэлектрической релаксации, нежели для эффекта Керра. Для всех исследованных жесткоцепных полимеров экспериментальные данные показывают совпадение диэлектрических и электрооптических времен релаксации (рис. 8 и 9), что, в принципе, дает возможность отличать жесткоцепной полимер от гибкоцепного в тех случаях, когда имеет место поляризация за счет ориентации составляющих диполей, параллельных основной цепи молекулы. Дополнительный критерий можно получить, сравнивая равновесную поляризацию растворов и значения дипольных моментов молекул (см. ниже). Что касается экспериментального доказательства существования ориентационного механизма поляризации у гибкоцепных полимеров, то имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют в пользу такой возможности для олигомерных образцов и об исчезновении этого механизма с увеличением молекулярного веса [54, 57]. Особое положение занимают данные для цилиолефинсульфонов [58], о чём будет сказано ниже.

В растворах типично жесткоцепных полимеров наряду с ориентационной диэлектрической поляризацией нередко можно наблюдать поляризацию по деформационному механизму. В качестве примера на рис. 10 представлена зависимость диэлектрического инкремента от частоты для растворов фракций карбанилата целлюлозы в диоксане. Видно, что дисперсионные кривые претерпевают спад в области частот, где выключается ориентационный механизм поляризации молекул данного молекулярного веса, и при дальнейшем возрастании ν образуют область плато, высота которого не зависит от молекулярного веса. Это значит, что остаточная поляризация раствора в области плато для всех фракций вызвана механизмом, релаксация которого может иметь место лишь при частотах более высоких, чем использованные в эксперименте. Поскольку в области плато $\Delta\epsilon/c$ не зависит от M , этот механизм, очевидно, связан с мелкомасштабным, внутримолекулярным движением, т. е. является деформационным. По-видимому, он определяется ориентацией полярных связей молекулы, входящих в лабильные боковые группы молекулярной цепи.

Выше было указано, что кинетика поведения полярной цепной молекулы в электрическом поле определяется сравнительными значениями

времен релаксации ее ориентации τ_0 и деформации τ_d . Поскольку τ_0 возрастает с молекулярным весом пропорционально $M[\eta]$, а τ_d не зависит от M , можно ожидать, что для всякого полимера при достаточно больших M будет выполняться неравенство $\tau_0 > \tau_d$ и, следовательно, поляризация раствора будет осуществляться по деформационному механизму. Подобная ситуация, кроме гибкоцепных олигомеров [53, 57], очевидно, имеет место в случае полизэфиров аллоксибензойных кислот — молекул гребнеобразного строения. В их растворах был обнаружен большой по величине эффект

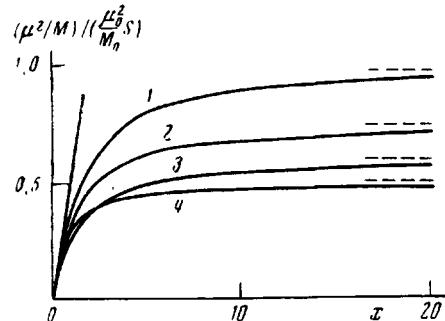


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость $(\bar{\mu}^2/M) / (\mu_0^2 S/M_0)$ от x для червеобразной цепи при $b=1$ (θ любое) (1), 0,5 (2, 3) и 0,2 (4) и $\theta=\pi/4$ (2, 4); $\pi/2$ (3)

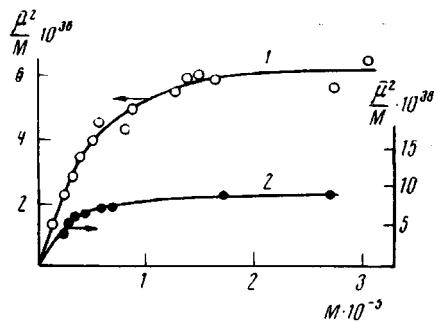


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость $\bar{\mu}^2/M$ от M для молекул полихлоргексилизоцианата (1) и карбанилата целлюлозы (2) в диоксане

Керра, релаксирующий в области низких частот, однако с временем релаксации, практически не зависящим от молекулярного веса (рис. 11). Очевидно, ориентация в электрическом поле в этом случае происходит за счет внутримолекулярного движения участков цепи, однако размеры этих участков ($\tau_d \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ сек.) во много раз превышают величину электрических «кинетических единиц» обычных гибкоцепных полимеров [20].

Равновесные электрооптические свойства жесткоцепных молекул

Дипольные моменты. Поскольку основным механизмом поляризации растворов жесткоцепных полимеров является вращение их полярных макромолекул как целое, то для количественного описания их равновесных электрооптических свойств решающее значение имеет суммарный дипольный момент μ молекулы. Последний является геометрической суммой моментов всех полярных связей, жестко связанных с основной цепью молекулы, а потому может быть вычислен по формулам, аналогичным выражению (1) для среднего квадрата расстояния между концами цепи \bar{h}^2 .

Моделируя жесткоцепную молекулу червеобразной цепью и считая дипольный момент ее мономерного звена μ_0 жестко связанным с цепью и направленным под углом ϑ к направлению цепи, можно ввести в рассмотрение дипольные моменты сегментов $\mu_s \parallel$ и $\mu_s \perp$ для параллельной и перпендикулярной составляющих мономерных диполей μ_0 соответственно

$$\mu_{s \parallel} = \mu_0 S \cos \vartheta; \quad \mu_{s \perp} = \mu_0 b S \sin \vartheta \quad (5)$$

Здесь S — число мономерных звеньев в геометрическом сегменте Куна (удвоенной персистентной длине цепи), а bS — их число в электрическом сегменте для перпендикулярной составляющей.

По аналогии с формулой (1') для среднего квадрата дипольного момента цепи $\bar{\mu}^2$ получим

$$\frac{\bar{\mu}^2}{M} = \frac{\mu_0^2}{M_0} S \cos^2 \vartheta [1 - (1 - e^{-x})/x] \left[1 + b \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{1 - b(1 - e^{-x/b})/x}{1 - (1 - e^{-x})/x} \right] \quad (6)$$

где $x = L/a = 2M/M_0S$. Кривые зависимости $(\bar{\mu}^2/M)/(\mu_0^2 S/M_0)$ от x , согласно (6), представлены на рис. 12. Кривая 1 соответствует случаю ($b=1$), когда равновесная «дипольная» гибкость цепи для нормальной составляющей диполя μ_{\parallel} равна гибкости для продольной составляющей μ_{\perp} и, следовательно, совпадает с «геометрической» гибкостью цепи (определенной величиной S). В этом случае зависимость $\bar{\mu}^2/M$ от M соответствует зависимостям \bar{h}^2/M от M при любых значениях угла ϑ , а правая часть формулы (6) при замене в ней μ_0 на λ полностью совпадает с формулой (1'). Кривые 2–4 соответствуют червеобразным цепям, у которых дипольная гибкость для нормальной составляющей μ_{\perp} больше, чем для продольной ($b < 1$). В этих случаях общий характер кривых сохраняется в соответствии с переходом конформации от прямого стержня при малых x (когда $\bar{\mu}^2/M$ пропорционально M) через область полужестких цепей, к гауссову клубку при больших x (когда $\bar{\mu}^2/M$ не зависит от M). При этом начальные наклоны всех кривых совпадают, а предельные значения тем меньше, чем больше дипольная гибкость для нормальной составляющей по сравнению с продольной и чем больше угол ϑ наклона мономерного диполя к направлению цепи. В осах $\bar{\mu}^2/M = f(M)$ начальный наклон кривых равен $(\mu_0/M_0)^2$, что позволяет по его экспериментальному значению определять μ_0 ; предельное значение равно $\mu_0^2 S [1 - (1 - b) \sin^2 \vartheta]/M_0$ и может служить для определения S , b или ϑ .

Измерения в раствора полимера, если известна частотная зависимость ε , непосредственно позволяют определять величину $\bar{\mu}^2/M$ по известной формуле Дебая

$$\bar{\mu}^2/M = (9kT/4\pi N_A c) [(\varepsilon_0 - 1)/(\varepsilon_0 + 2) - (\varepsilon_\infty - 1)/(\varepsilon_\infty + 2)] \quad (7)$$

где ε_0 и ε_∞ — величина ε при частотах $v \rightarrow 0$ и $v \rightarrow \infty$ соответственно. Использование дисперсионных экспериментальных кривых, аналогичных кривым рис. 10, приводит к значениям $\bar{\mu}^2/M$, соответствующим вращению молекул как целого (ориентационный механизм) и потому зависящим от молекулярного веса. Эти зависимости представлены на рис. 13 для двух образцов жесткоцепных полимеров [24, 38]. Общий характер экспериментальных кривых рис. 13 соответствует форме, предсказываемой теорией (рис. 12), а использование их начальных наклонов и асимптотических пределов приводит к значениям A , приведенным в таблице.

Следует отметить, что в области больших M , т. е. в области насыщения кривых рис. 13, характер зависимости $\bar{\mu}^2/M$ от M для жесткоцепных полимеров тот же, что и для обычных гибкоцепных в любой области не слишком малых M ($\bar{\mu}^2/M$ постоянно). При этом, однако, если использование предельных значений $\bar{\mu}^2/M \approx \mu_0^2 S/M_0$ для жесткоцепных молекул приводит к значениям S , исчисляемым многими десятками, сотнями и даже тысячами, то для гибкоцепных неизменно получается $S \leq 1$. В этом наглядно проявляется различие в механизмах поляризации первых и вторых — в первом случае в электрическом поле вращается как целое гауссов клубок в «замороженной» конформации, во втором — каждое мономерное звено цепи практически независимо от других (значение $S < 1$ обычно трактуется как проявление взаимодействий между звеньями, препятствующих их вращению [9]). Это относится также и к тем гибкоцепным полимерам, у которых наблюдается максимум потерь в низкочастотной области, положение которого зависит от M . Иллюстрацией этого могут служить данные, полученные для фракций полиолефинасульфона [58], равновесные конформации и гибкость молекул которого являются типичными для гибкоцеп-

ного полимера [59]. Хотя времена релаксации, найденные для этого полимера, по положению максимума потерь коррелируют с величиной $M[\eta]$, как у полимеров, поляризующихся по ориентационному механизму, однако значения S , вычисленные по кривым дисперсии ε , оказываются близкими к единице [58]. Здесь решающее значение имеет наличие у мономерных звеньев составляющей диполя, однородно направленной вдоль по цепи, что создает суммарный момент молекулы, совпадающий по направлению с вектором h . Поэтому здесь переориентация мономерных диполей в электрическом поле неизбежно связана с изменением пространственного расположения одного конца молекулярной цепи относительно другого, т. е. с

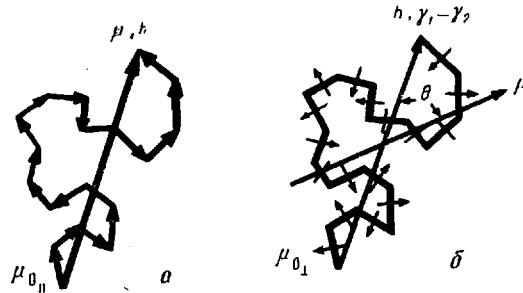


Рис. 14. Направления дипольного момента μ и оптической оси γ_1 (или h) в цепной молекуле для составляющей дипольного момента мономерного звена, параллельной молекулярной цепи (a); то же, нормальной к молекулярной цепи (б)

«крупномасштабными» движениями в молекуле. Таким образом, кооперативность внутренних вращений в молекулах полиолефинсульфона возникает не за счет кинетической жесткости его молекул (как предполагается в работе [58]), а в силу чисто геометрических условий дипольного строения молекулярной цепи.

Постоянная Керра. Рассмотрение кинетики дипольной поляризации и эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров, как мы видели, показывает полную идентичность механизмов молекулярной ориентации в этих двух явлениях (рис. 8 и 9), что позволяет рассматривать эффект Керра как результат ориентации кинетически жестких молекул с постоянным дипольным моментом $(\bar{\mu}^2)^{0.5}$, определяемым формулой (6), и с анизотропией оптической поляризуемости $\gamma_1 - \gamma_2$, согласно выражению (4).

Как известно, для раствора молекул с осевой симметрией оптической поляризуемости и дипольно-ориентационным характером электрического двойного лучепреломления постоянная Керра равна

$$K = (\Delta n/cE^2)_{c \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 0} = B(\gamma_1 - \gamma_2)(\bar{\mu}^2/M)(3\overline{\cos^2 \theta} - 1) \quad (8)$$

Здесь θ — угол между направлением диполя в молекуле и осью ее оптической симметрии (вектор h , соединяющий концы цепи). Для системы цепных молекул с набором конформаций $\overline{\cos^2 \theta}$ усреднен по всем конформациям; B — оптический коэффициент, равный

$$B = \pi N_A (n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)^2 / [1215n(kT)^2]$$

В выражении (8) отчетливо проявляется различие в равновесных свойствах диэлектрической поляризации $\Delta\varepsilon$ и электрического двойного лучепреломления (K) жесткоцепных полимеров. Если $\Delta\varepsilon$ зависит в основном от абсолютной величины дипольного момента молекулы, то на величину и знак K существенное влияние оказывает также угол θ . При этом направление той части молекулярного диполя, которая составлена суммой продольных составляющих мономерных диполей ($\sum \mu_0 \cos \theta$), совпадает с вектором h (рис. 14, a). Напротив, нормальные составляющие ($\mu_0 \sin \theta$), сум-

мируясь, дают молекулярный диполь, направление которого в гауссовой цепи не коррелировано с направлением h (рис. 14, б); корреляция между направлениями μ и h в этом случае возникает лишь с уменьшением L при переходе в область полужестких цепей и может быть количественно выражена формулами «ленжевеновых цепей» Куна [60]. Использование этих представлений, формул (1), (4), (5), (8) и метода, изложенного в работе [61], позволяет получить выражение для постоянной Керра раствора жесткоцепного полимера в равновесных условиях как функцию $x=L/a$

$$K/K_\infty = \frac{[1-(1/x)(1-e^{-x})]^2}{1-(0,8/x)[1-(1/x)(1-e^{-x})]} \left\{ 1 - (0,6/x)b^2 \operatorname{tg}^2 \vartheta \times \right. \\ \left. \times \frac{[1-(b/x)(1-e^{-x/b})]^2}{[1-(1/x)(1-e^{-x})][1-0,8(b/x)[1-(b/x)(1-e^{-x/b})]]} \right\} \quad (9)$$

Здесь K_∞ — предельное значение, которого достигает K в гауссовой области ($x \rightarrow \infty$),

$$K_\infty = B(^\circ/5) \Delta a (\mu_0^2/M_0) S^2 \cos^2 \vartheta, \quad (10)$$

где $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ — оптическая анизотропия мономерного звена цепи.

В области малых молекулярных весов, когда $x \rightarrow 0$, выражения (9) и (10) дают

$$K_{x \rightarrow 0} = BP^2 \Delta a \mu_0^2 (3 \cos^2 \vartheta - 1) / M_0 \quad (11)$$

Это значит, что постоянная Керра растет пропорционально квадрату степени полимеризации P^2 , как и следует ожидать для палочкообразной молекулы, в которой и дипольный момент и разность главных поляризумств пропорциональны длине цепи. При этом знак электрического двойного лучепреломления может как совпадать со знаком двойного лучепреломления в потоке (т. е. знаком Δa , см. формулу (3)), так и быть противоположным ему в зависимости от величины угла ϑ .

Напротив, в гауссовой области, как следует из формулы (10), знак постоянной Керра совпадает со знаком Δa (поскольку $\cos^2 \vartheta > 0$) и, следовательно, со знаком анизотропии раствора в потоке, что как указывалось выше, для жесткоцепного полимера всегда оправдывается опытом. Отмеченный экспериментальный факт является еще одним доказательством того, что полярная жесткоцепная молекула в электрическом поле вращается как целое. Действительно, если бы поляризация происходила по деформационному механизму, когда в качестве кинетической единицы вращается каждый сегмент, в формуле (10) множитель $\cos^2 \vartheta$ следовало бы заменить множителем $(3 \cos^2 \vartheta - 1)/2$, который может быть как положительным, так и отрицательным.

Из формулы (10) следует, что для высокомолекулярного полимера K пропорциональна S^2 . Этим объясняется весьма большое значение K для жесткоцепных полимеров по сравнению с гибкоцепными, поскольку для первых S составляет многие десятки и сотни, а для вторых в электрическом поле $S \approx 1$. Этим же можно объяснить тот факт, что при релаксации ориентационного механизма, в отличие от диэлектрических свойств (рис. 10), кривая дисперсии эффекта Керра с увеличением частоты поля во всех известных случаях падает практически до нуля.

Так как эффект Керра в области больших молекулярных весов осуществляется за счет продольной составляющей дипольного момента мономерного звена, то сравнение анизотропии раствора в потоке (формула (3)) и в электрическом поле (формула (10)) позволяет определить $\mu_0 S \cos \vartheta$. Дополнительное использование диэлектрических измерений дает возможность вычислить μ_0 и ϑ , т. е. определить не только величину, но и направление дипольного момента мономерного звена.

В области полужестких цепей постоянная Керра изменяется соглас-

но формуле (9), что видно из рис. 15, на котором представлена зависимость $K/K_{\infty, \vartheta=0}$ от x для случая $b = 1$. Цифры на кривых указывают значения угла ϑ , для которых эти кривые вычислены.

Кривые отличаются не только предельными значениями (пропорциональными $\cos^2 \vartheta$), но также и формой. Если диполь μ_0 перпендикулярен к направлению цепи ($\vartheta=90^\circ$), то эффект Керра противоположен по знаку Δa при всех значениях x , а при возрастании x убывает по абсолютной величине до нуля. При всех значениях ϑ роль нормальной

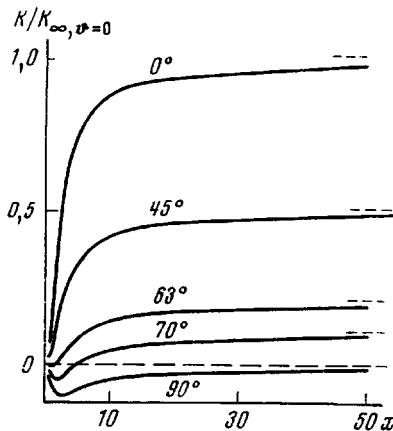


Рис. 15

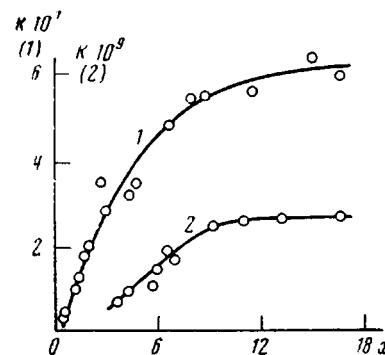


Рис. 16

Рис. 15. Зависимость относительной константы Керра $K/K_{\infty, \vartheta=0}$ от $x=L/a$ для жесткоцепного полимера. Цифры у кривых дают угол ϑ между диполем мономерного звена и направлением молекулярной цепи

Рис. 16. Зависимость постоянной Керра от $x=L/a$ для фракции ПХГИ в CCl_4 (1) и КЦ в диоксане ($-k \cdot 10^9$) (2)

составляющей диполя $\mu_0 \sin \vartheta$ возрастает с уменьшением x , вследствие чего при $\vartheta > 55^\circ$ двойное лучепреломление может менять знак в области малых x . Этот эффект выражен слабее в тех случаях, когда $b < 1$.

Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают общий характер зависимости K от x , предсказываемый кривыми рис. 15. Это иллюстрирует рис. 16, где представлена зависимость K от x для полихлоргексилизоцианата (ПХГИ) [38] и карбанилата целлюлозы (КЦ) [24]. Кривые отличаются не только абсолютной величиной и знаком эффекта Керра, но также и более пологим ходом кривой для второго полимера. Этот факт указывает на большую роль нормальной составляющей диполя для КЦ по сравнению с ПХГИ, что, вероятно, вызвано наличием у молекул КЦ полярных боковых групп.

Приведенный теоретический и экспериментальный материал показывает, что изучение эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров дает богатую информацию о структурных, равновесных и кинетических характеристиках их макромолекул.

Заключительные замечания

Резюмируя сказанное выше, мы можем утверждать, что молекулы жесткоцепных полимеров обнаруживают ряд характерных свойств, многие из которых не удается наблюдать у гибкоцепных полимеров. Это обстоятельство оправдывает выделение и изучение жесткоцепных полимеров, как особого класса высокомолекулярных соединений, для молекул которых характерна повышенная жесткость как равновесная, так и кинетическая.

Хотя в настоящее время число количественно исследованных жесткоцепных полимеров невелико (практически ограничивается рассмотренными выше примерами), общее количество синтезированных полимеров этого класса весьма значительно и непрерывно возрастает в соответствии с созданием термостойких материалов.

Поэтому дальнейшее расширение исследований молекулярной структуры и свойств жесткоцепных полимеров является неотложной и важной задачей, диктуемой запросами техники и задачами их практического использования.

Особенности структуры молекул жесткоцепных полимеров позволяют с успехом применять для их исследования ряд гидродинамических и электрооптических методов, использование которых в области гибкоцепных полимеров значительно менее эффективно. Применение этих методов может приводить к установлению новых закономерностей, имеющих общее значение, и выявлению свойств, в известной степени характерных и для гибкоцепных молекул (исследование вращательной подвижности молекул, нахождение связи между их равновесной и кинетической гибкостью, изучение полидисперсности полимеров и т. п.). Поэтому изучение жесткоцепных полимеров на молекулярном уровне обогащает наши общие представления о цепных молекулах и способствует развитию молекулярной физики полимеров.

Кроме того, в жесткоцепных полимерах мы встречаемся с новым деформационным механизмом гибкости цепных молекул, проявление которого никогда не учитывалось в теориях конформаций полимерных цепей. Поэтому исследования жесткоцепных полимеров стимулируют дальнейшее развитие теории молекулярных конформаций, и, в первую очередь, теории гибкости цепных молекул, связанной не только с вращением вокруг валентных связей, но и с деформацией этих связей и валентных углов.

Таким образом, мы вправе считать, что областью жесткоцепных полимеров открывается новый, важный этап в науке о полимерах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Штайдингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
2. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, 25, 100, 1951.
3. P. J. Flory, *Principles of the Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
4. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
7. W. DeWinter, *Rev. Macromolec. Chem.* 1, 329, 1966.
8. G. G. Overberger, J. A. Moore, *Fortsch. Hochpol. Forsch.*, 7, 113, 1970.
9. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook* Interscience, New York – London – Sydney, 1965.
10. G. Porod, *Monatsh. Chem.*, 80, 251, 1949.
11. W. Kuhn, *Kolloid-Z.*, 68, 2, 1934.
12. Э. В. Фриzman, М. А. Сибилева, Высокомолек. соед., 7, 674, 1965.
13. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич, Высокомолек. соед., 8, 980, 1966; В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Е. В. Коровина, Высокомолек. соед., A13, 884, 1971.
14. G. Thurston, J. Schrag, *J. Polymer Sci.*, 6, A-2, 1331, 1968.
15. W. Burchard, *Makromolek. Chem.*, 88, 11, 1965.
16. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
17. В. Н. Цветков, Успехи химии, 28, 1674, 1969.
18. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штениникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогоа, К. Ниграи, Высокомолек. соед., A11, 349, 1969; Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A12, 1369, 1970; В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., A13, 2226, 1971; В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Д. Харди, К. Ниграи, Высокомолек. соед., B13, 427, 1971; В. Н. Цветков, Е. В.

- Корнеева, И. Н. Штеникова, П. Н. Лавренко, Г. Ф. Колбина, Д. Харди, К. Ниграи*, Высокомолек. соед., A14, 427, 1972; *В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин*, Высокомолек. соед., A14, 1737, 1972; *В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко*, Докл. АН СССР, 205, 895, 1972.
19. *Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диценко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев*, Высокомолек. соед., B15, 209, 1973.
20. *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель*, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1969; *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев*, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971; *В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель*, Высокомолек. соед., A14, 67, 1972; *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель*, Высокомолек. соед., A15, 2158, 1973; *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель*, Высокомолек. соед., A15, 2270, 1973; *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Е. В. Корнеева, Г. И. Охрименко, Н. А. Михайлова, А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель*, Высокомолек. соед., A15, 2570, 1973; *В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк*, Европ. Polymer J., 9, 481, 1973.
21. *В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, В. Е. Эскин, С. И. Кленин*, Высокомолек. соед., б, 400, 1964; *В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, В. Е. Эскин, С. И. Кленин*, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965; *В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Каидыров, Г. А. Андреева*, Высокомолек. соед. A10, 943, 1968; *В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин*, Высокомолек. соед., A13, 2011, 1971; *Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямчиков, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., A15, 1696, 1973; *С. Я. Магарик, Г. М. Павлов, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., A15, 2318, 1973.
22. *A. M. Holtzer, H. Benoit, P. Doty*, J. Phys. Chem., 58, 624, 1954.
23. *M. L. Hunt, S. Newman, H. A. Scheraga, P. J. Flory*, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.
24. *В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, П. Н. Лавренко, Л. И. Кученко*, Европ. Polymer J. (в печати).
25. *С. Я. Любина, И. А. Стрелина, А. В. Трошикай, В. И. Курляндина, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., A15, 691, 1973; *В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, М. М. Круничак*, A10, 685, 1968; *Э. Н. Захарова, Л. И. Кученко, В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямчиков*, Вестник ЛГУ, 1970, № 16, 55.
26. *N. Yathindra, V. S. Rao*, J. Polymer Sci., 8, A-2, 2033, 1970; 9, A-2, 1149, 1971; 10, A-2, 1369, 1972; Biopolymers, 9, 783, 1970; 10, 1891, 1971.
27. *W. Burchard*, Brit. Polymer J., 3, 209, 1971.
28. *G. Berry, H. Nomura, K. G. Mayhan*, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
29. *В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, Н. Н. Куприянова, В. С. Сказка*, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967; *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова*, Высокомолек. соед., A10, 903, 1968; *В. Н. Цветков, Н. И. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова*, Высокомолек. соед., A12, 1974, 1970; *В. Н. Цветков, Г. В. Тарасова, Е. Л. Виноградов, Н. И. Куприянова, В. М. Ямчиков, В. С. Сказка, В. С. Иванов, В. Н. Смирнова, И. И. Мигунова*, Высокомолек. соед., A13, 620, 1971.
30. *В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. Н. Захарова, Н. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская*, Высокомолек. соед., A13, 2532, 1971.
31. *К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенкова, В. А. Мягков, В. А. Авилов*, Высокомолек. соед., 7, 1477, 1965; *К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьев*, Высокомолек. соед., A10, 1721, 1968; *К. А. Андрианов*, Высокомолек. соед., A11, 1362, 1969, A13, 253, 1971.
32. *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова*, Высокомолек. соед., A9, 3, 1967; *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов*, Высокомолек. соед., A10, 547, 1968; *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев*, Высокомолек. соед., A12, 1892, 1970; *К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, П. Н. Лавренко, Т. И. Гармонова, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин*, Высокомолек. соед., A13, 2746, 1971; *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко*, Высокомолек. соед., A14, 369, 1972; *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко*, Высокомолек. соед., A14, 2603, 1972; *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Н. А. Курашева*, Высокомолек. соед., A15, 400, 1973; *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, С. В. Бушин, Э. Н. Захарова, А. А. Горбунов, П. Н. Лавренко*, Высокомолек. соед., A15, 872, 1973; *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев*, Высокомолек. соед., A15, 1248, 1973; *М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямчиков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., A15, 2549, 1973; *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штеникова*,

- C. E. Якушкина, В. И. Пахомов, J. Polymer Sci., C23, 385, 1969; В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, М. Г. Витовская, Europ. Polymer J., 7, 1215, 1971; В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Europ. Polymer J., 9, 27, 1973; В. Н. Цветков, Makromolek. Chem., 160, 1, 1972.*
33. *T. M. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.*
34. *Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 207.*
35. *В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, Высокомолек. соед., 6, 600, 1964; В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A14, 1956, 1972.*
36. *R. S. Saunders, J. Polymer Sci., A2, 3765, 1964; A3, 1221, 1965.*
37. *И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A13, 1707, 1971.*
38. *В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., A10, 2132, 1968; В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971; В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Ф. М. Алиев, Е. И. Рюмцев, Europ. Polymer J., 10, 55, 1974.*
39. *В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., B13, 707, 1971; С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, Р. В. Антипова, С. С. Гоухберг, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., B15, 357, 1973; С. П. Папков, С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, Высокомолек. соед., B15, 370, 1973; С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., B15, 757, 1973.*
40. *Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 168, 622, 1972.*
41. *В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глушенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965; В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Л. Н. Квитченко, Высокомолек. соед., 7, 2001, 1965; В. Н. Цветков, Е. Л. Виноградов, Высокомолек. соед., 8, 662, 1966; В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 8, 1466, 1966; В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., A9, 1575, 1967; В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, J. Polymer Sci., C16, 3205, 1968.*
42. *В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Т. В. Барская, Высокомолек. соед., 6, 806, 1964; В. Н. Цветков, С. Я. Любина, В. Е. Бычкова, И. А. Стрелкина, Высокомолек. соед., 8, 846, 1966; В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщикова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., A10, 74, 1968; В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, М. М. Круничак, Высокомолек. соед., A10, 685, 1968; Э. Н. Захарова, В. Н. Цветков, Вестник ЛГУ, 1967, № 10, 41; Э. Н. Захарова, Л. И. Кузенко, В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщикова, Вестник ЛГУ, 1970, № 16, 55.*
43. *H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 57, 2839, 1972.*
44. *H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971.*
45. *J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.*
46. *W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942; Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.*
47. *В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Л. Н. Квитченко, Высокомолек. соед., 7, 2001, 1965; В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965; 192, 380, 1970.*
48. *Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Докл. АН СССР, 168, 621, 1966.*
49. *I. Noda, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 54, 2342, 1971.*
50. *A. E. Грищенко, Высокомолек. соед., A15, 836, 1973.*
51. *В. А. Маринин, Л. В. Полякова, С. С. Королькова, Вестник ЛГУ, 1958, № 3, 16.*
52. *C. G. LeFevre, R. J. LeFevre, J. Chem. Soc., 1958, 1648; 1960, 1814; 1962, 1494, 4009; 1963, 1880, 3188, 3547.*
53. *A. M. North, Chem. Soc. Rev., 1, 49, 1972.*
54. *A. Peterlin, H. A. Stuart, Hand und Jahrbuch d. Chem. Phys., 8, 1, 1943.*
55. *J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948; 18, 512, 1950.*
56. *B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.*
57. *W. H. Stockmayer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3485, 1964; Pure Appl. Chem., 15, 539, 1967; Macromolecules, 2, 647, 1969; 5, 766, 1972.*
58. *T. W. Bates, K. J. Ivin, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 63, 1964, 1976, 1967.*
59. *K. J. Ivin, T. W. Bates, G. Meyerhoff, Polymer, 3, 129, 1962; Makromolek. Chem., 87, 180, 1965.*
60. *W. Kuhn, Helv. chim. acta, 31, 1092, 1948.*
61. *В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 205, 328, 1972.*