

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 2

УДК 541.64:535.557

ДВОЙНОЕ ЛУЧПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ В РАСТВОРАХ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИДИХЛОРФЕНИЛСИЛОКСАНА

Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Беляева Е. В.,
Бойков А. А., Музрафов А. М., Емельянов В. Н.,
Андранинов К. А., Цветков В. Н.

Для фракций циклолинейного полидихлорфенилсилоксана в интервале молекулярных масс от $42 \cdot 10^3$ до $2,16 \cdot 10^6$ исследованы двойное лучепреломление в потоке и углы ориентации в трех растворителях: тетрабромэтане, бромоформе и бензole. Сопоставление экспериментально наблюдаемых углов ориентации с теоретически предсказываемыми выполнено с учетом полидисперсности фракций. Используя экспериментальные значения молекулярных масс M_{SD} , характеристических вязкостей $[\eta]$ и углов ориентации $[\chi/g]$, определены значения коэффициента B в уравнении $[\chi/g] = BM[\eta]\eta_0/RT$. Сравнение экспериментально найденной для фракций исследованного полимера зависимости B от M указывает на то, что в явлении двойного лучепреломления в его растворах заметную роль играет кинетическая гибкость молекулярных цепей. Изучение зависимости двойного лучепреломления фракций полимера от M показало, что динамооптические свойства в области малых молекулярных масс для данного полимера не могут быть адекватно описаны моделью тонких палочкообразных частиц.

Изучение гидродинамических, динамооптических и электрооптических свойств лестничных полисилоксанов в растворе [1—3] показало, что двухтяжевое строение молекул лестничных полимеров приводит к значительному уменьшению гибкости молекулярной цепи по сравнению с однотяжевыми макромолекулами силоксанов и к появлению специфических особенностей физических свойств макромолекул.

Изучение гидродинамических свойств (седиментации, диффузии и вискозиметрии) циклолинейных полифенилсилоксанов [1] (ЦЛФС), полихлорфенилсилоксана [2] (ЦЛХФС) и полидихлорфенилсилоксана [3] (ЦЛДХФС) показало, что введение атомов хлора в боковой радикал не влияет существенным образом на равновесную жесткость макромолекул.

В данной работе представлены результаты исследования двойного лучепреломления в потоке Δn в растворах циклолинейного полидихлорфенилсилоксана. Кроме величины Δn измеряли также углы ориентации. Сделана попытка учесть влияние полидисперсности фракций на измеряемые значения углов ориентации.

Исследованы 11 фракций ЦЛДХФС, гидродинамические свойства которых изучались ранее в работе [3]. Восемь из них детально исследованы в бензole методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге G-120 «МОМ» при скорости вращения ротора 50 000 об/мин, температуре 21° в односекторной ячейке. Регистрацию седиментации осуществляли с помощью поляризационно-интерферометрической приставки [4]; двоение шпатов 0,103 и 0,020 см. Малая величина инкремента показателя преломления 0,065 д.л./г явилась причиной исследования растворов значительных концентраций, поэтому проводили экстраполяцию экспериментальных значений коэффициентов седиментации S к $c=0$ (рис. 1). На оси ординат отсекается $1/S_0$, наклон прямых равен $k_s S_0$. Параметр k_s монотонно увеличивается с ростом S_0 : $k_s = 3 \cdot 10^{-4} [S]^{2,6}$, где $[S] = S_0 \eta_0 / (1 - \bar{\rho}) = 1,25 \cdot S_0$. Зависимости S от скорости вращения ротора обнаружено не было.

Значения констант седиментации S_0 , приведенные в табл. 1, использованы для расчета M_{SD} по формуле Сведберга с использованием коэффициентов диффузии D , измеренных в работе [3].

Измерения двойного лучепреломления Δn и углов ориентации α в растворах фракций проводили обычным методом [4] в титановом приборе с внутренним ротором высотой 4 см и шириной зазора 0,035 см. Измерения проводили в трех раствор-

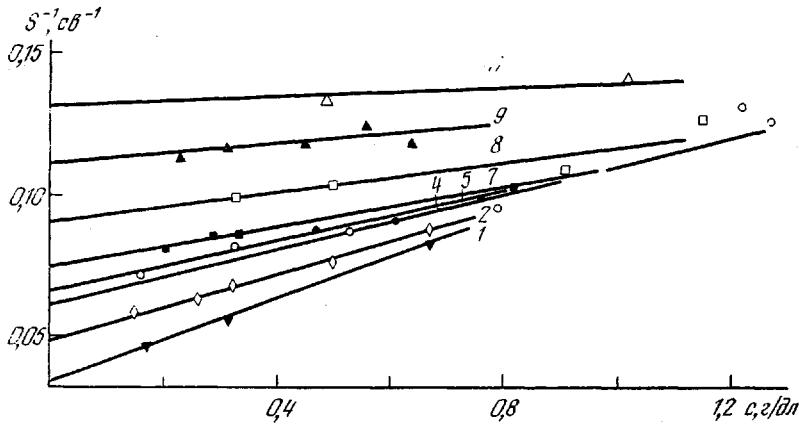


Рис. 1. Зависимость $1/S$ от концентрации c . Здесь и на рис. 2; 3, б;
4 цифры у кривых — номера фракций

риториях: тетрабромэтане, бромоформе и бензоле. Вязкости растворителей η_0 , показатели преломления n_s и инкременты показателей преломления $\Delta n/\Delta c$ для указанных растворителей при температуре 21° следующие:

Растворитель	тетрабромэтан	бромоформ	бензол
η_0 , спусзы	10,4	2,02	0,64
n_s	1,637	1,600	1,500
$\Delta n/\Delta c$, дж/г	-0,011	0,010	0,065

Измерения проводили в интервале концентраций $c=(0,05-1,5)$ г/дл при градиентах скорости g от 100 до 2000 (Δn) и от 100 до 9500 сек $^{-1}$ (α). Измерение вязкости растворов η проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда.

Таблица 1

Коэффициенты седиментации, молекулярные массы и параметры полидисперсности фракций циклонинейного полидихлорфенилсиликсана (бензол, 21°)

Фракция, №	S_0 , сб	$M_{SD} \cdot 10^{-8}$	σ_S , сб	M_z/M_w	M_w/M_n
4	30	2200	12 ± 2	$2,6 \pm 0,4$	7,7
2	21	590	4,7	1,6	3,0
4	16,4	370	2,9	1,4	1,6
5	15,3	350	2,3	1,2	1,4
7	13,5	240	2,7	1,4	1,8 *
8	11,1	130	2,4	1,5	1,9 *
9	9,2	91	2,1	1,5	1,1 *
11	7,6	42	1,8	1,6	2,2 *

* Значение M_w/M_n взято из графика зависимости M_z/M_w от M_w/M_n для первых четырех фракций.

Растворы фракций ЦЛДХФС во всех указанных выше растворителях имеют большое по величине и отрицательное по знаку двойное лучепреломление, пропорциональное градиенту скорости g . Величина двойного лучепреломления, приходящаяся на единицу сдвигового напряжения $\Delta n/\Delta t$, где $\Delta t=g(\eta-\eta_0)$, с изменением концентрации остается неизменной, и зависимость $\Delta n/\Delta t$ для каждой фракции представляется прямой, параллельной оси абсцисс. На рис. 2 представлена серия таких прямых зависимостей $\Delta n/\Delta t=\Delta n/\Delta t(c)$ для растворов фракций в тетрабром-

этане. С уменьшением ММ фракций величина приведенного двойного лучепреломления $[\eta]/[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta t}$ уменьшается по абсолютной величине (табл. 2).

Большая величина двойного лучепреломления для исследуемого полимера позволила проводить измерения углов ориентации α в области весьма низких концентраций, где зависимость α от концентрации незначительна. На рис. 3, а в качестве иллюстрации представлены величины α в зависимости от c для первой фракции в трех растворителях, различающихся между собой по вязкостям более чем в десять

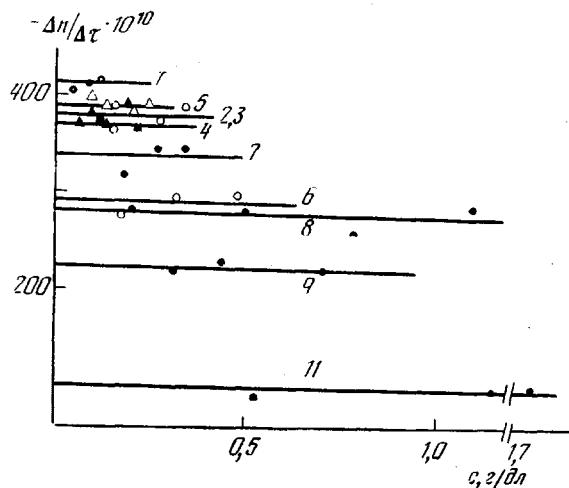


Рис. 2. Зависимость величины удельного двойного лучепреломления $\Delta n/\Delta t$ от c для фракций ЦЛДХФС в тетрабромэтане. Цифры у прямых – номера фракций

раз. Точки для различных концентраций укладываются на три различные кривые, соответствующие этим растворителям. На рис. 3, б приведены результаты измерений $\alpha = \alpha(z)$ в тетрабромэтане для фракций 1–9. Начальные наклоны $\left(\frac{\chi}{g}\right) = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{45 - \alpha}{g}$ определены по линейным участкам зависимости $\alpha = \alpha(g)$ в области α , близких к 45° .

Таблица 2

Оптические и гидродинамические характеристики фракций циклонинейного полидихлорфенилсилоксана в бромоформе, тетрабромэтане и бензоле

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	[η], g/dл			$-\frac{[\alpha]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$			$[\chi/g] \cdot 10^4$, рад·сек			B		
		бромо-форм		бензол	бромо-форм		бензол	бромо-форм		бензол	бромо-форм		бензол
		ТБЭ *	бензол	ТБЭ *	бензол	ТБЭ *	бензол	ТБЭ *	бензол	ТБЭ *	бензол	ТБЭ *	бензол
1	2,160	2,40	1,86	3,10	330	415	340	1,66	6,28	0,77	0,39	0,36	0,43
2	0,590	1,28	1,11	1,34	390	380	320	0,29	1,30	--	0,46	0,46	--
3	0,515	1,24	1,09	1,22	390	380	--	0,19	0,88	0,07	0,36	0,36	0,42
4	0,370	0,98	0,92	0,91	360	380	310	0,18	0,98	--	0,60	0,67	--
5	0,350	1,00	0,92	0,91	380	390	--	0,17	0,65	--	0,57	0,45	--
6	0,250	0,46	0,58	0,43	310	295	--	0,07	0,32	--	0,70	0,52	--
7	0,240	0,60	0,60	0,73	335	340	--	0,11	0,40	--	0,89	0,63	--
8	0,130	0,38	0,38	0,38	260	280	--	0,04	0,18	--	0,91	0,85	--
9	0,091	0,19	0,19	0,24	206	225	--	--	0,07	--	--	0,91	--
10	0,076	0,14	--	0,18	165	--	--	--	--	--	--	--	--
11	0,042	0,07	0,08	0,07	92	100	--	--	--	--	--	--	--

* Тетрабромэтан.

Значения характеристических углов ориентации $[\chi/g] = \lim_{c \rightarrow 0} (\chi/g)$ получены экстраполяцией величин (χ/g) к бесконечному разбавлению (рис. 4). Найденные значения $[\chi/g]$ приведены в табл. 2.

Применение в данной работе высокочувствительной поляризационно-интерферометрической оптической системы регистрации седиментации и тщательный учет $S(c)$ привели к некоторому отличию полученных гидро-

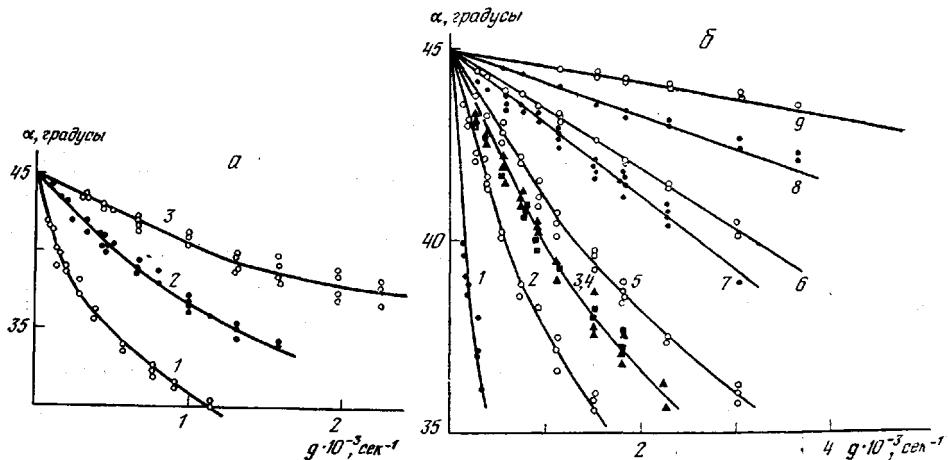


Рис. 3. Изменение α с градиентом скорости g для фракции 1 (а) и 1–9 (б) ЦЛДХФС
а: 1 – тетраброматан, $c=0,10–0,04$ г/дл; 2 – бромоформ, $c=0,15–0,04$ г/дл; 3 – бензол, $c=0,23–0,09$ г/дл; б: тетрабромэтан; интервал концентраций для каждой фракции указан на рис. 4

динамических характеристик фракций ЦЛДХФС от приведенных в работе [3]. Зависимость S_0 от M_{sv} , представленная на рис. 5, отвечает уравнению $S_0=0,14 \cdot M^{0,37}$.

По данным седиментации была рассчитана полидисперсность фракций ЦЛДХФС. Симметричные диаграммы аппроксимировали гауссовыми кривыми, изменение дисперсии которых во времени сильно зависит от концентрации (рис. 6). Последняя исключалась согласно методике [5]. Значения стандартных отклонений $\Delta(c, t)$ при нескольких фиксированных моментах времени t откладывали в зависимости от $\Delta S=S_0-S(c)$. На оси ординат прямые отсекали отрезки, равные $\Delta(t)$. Часть дисперсии границы по смещениям, обусловленная полидисперсностью, определялась по уравнению $\Delta_s^2=[\Delta(t)]^2-2Dt$, где в качестве D использовали коэффициенты диффузии, определенные на диффузометре. Стандартные отклонения по константам седиментации σ_s определяли из наклона зависимости Δ_s от x_0 , равного $\omega^2 \sigma_s$, где ω – угловая скорость вращения ротора. Значения σ_s приведены в табл. 1.

В предположении, что полидисперсность фракций обусловлена различием только по молекулярным массам, рассчитали дисперсию распределения по M по уравнению $\langle \sigma_s^2 \rangle / S^2 = (1-b)^2 \langle \sigma_M^2 \rangle / M_\omega^2$, справедливому для умеренно широких ММР. В нашем случае $1-b=0,37$. Рассчитанные по соотношению $\langle \sigma_M^2 \rangle / M_\omega^2 = (M_z / M_\omega) - 1$ параметры полидисперсности M_z / M_ω фракций ЦЛДХФС велики (табл. 1) и лежат в пределах 1,2–2,5. Близкие величины M_z / M_ω были получены из интегральных кривых ММР фракций, построенных из распределений по смещениям [4] с исключением концентрационной зависимости $M^*(c)$ и влияния диффузии. В табл. 1 приведены также рассчитанные из ММР значения M_ω / M_n . Подобная значительная полидисперсность фракций наблюдалась и для других лестничных полисилоксанов [1, 2]. Полидисперсность исходного нефракционированного образца ЦЛДХФС характеризовалась параметрами $M_z / M_\omega = 3,5$ и $M_\omega / M_n = 3,0$.

Определение равновесной жесткости молекул ЦЛДХФС, выполненное согласно работе [6] из построения [S] от $M^{1/2}$ (рис. 5), приводит к значениям длины сегмента Куна $A=220 \text{ \AA}$ (что соответствует числу мономерных

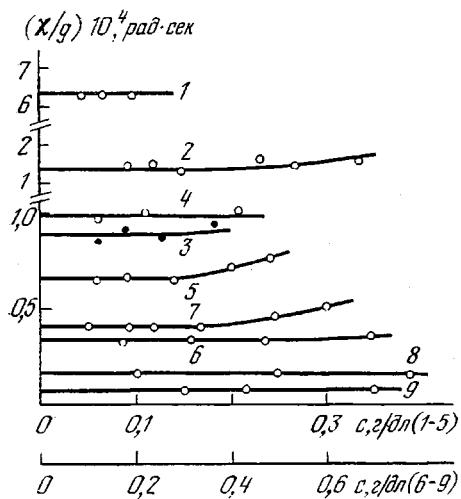


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость углов ориентации (χ/g) от концентрации c в тетрабромэтане. Цифры у кривых — номера фракций

Рис. 5. Зависимость $\lg S_0$ от $\lg M_{SD}^{1/2}$ (1) и $[S]$ от $M_{SD}^{1/2}$ (2); константа седиментации выражена в сведбергах

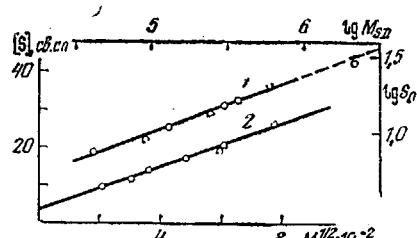


Рис. 5

единиц в сегменте $s=88$) и эффективной толщины $d=13,5 \text{ \AA}$ (при молекулярной массе единицы длины цепи $M_L=M/L=159 \cdot 10^8 \text{ г/моль\cdot см}$).

Для фракций ЦЛДХФС с рассчитанным ММР учтено влияние полидисперсности фракций на величину A путем использования значений M , $[S]$ и P одного типа усреднения. Изменение внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия в теории [6] учитывается через зависимость

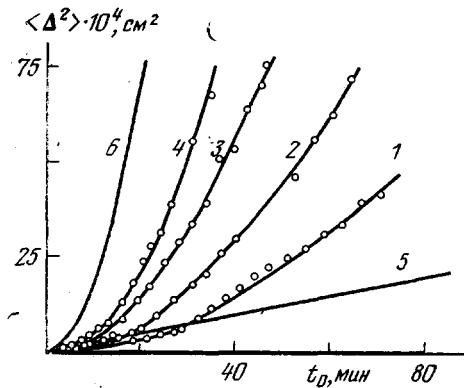


Рис. 6. Зависимость дисперсии седиментационной границы $\langle\Delta^2\rangle$ в растворе фракции 2 ЦЛДХФС в бензole от времени t при концентрации 0,65 (1), 0,50 (2), 0,35 (3), и 0,26 $\text{г}/\text{дл}$ (4); скорость вращения ротора 46 160 об/мин; 5 — дисперсия, обусловленная диффузией $\langle\Delta^2\rangle_D = -2Dt$; 6 — кривая, полученная экстраполяцией к $\Delta S=0$ (т. е. $c=0$)

гидродинамического параметра P от M , поэтому для фракции с ММР $q_w(M)$ средневесовое значение $\langle P \rangle_w$ можно рассчитать

$$\langle P \rangle_w = \int_0^\infty P(M) q_w(M) dM / \int_0^\infty q_w(M) dM$$

Функция $P(M)$ была взята из работы [5] для приведенных выше A и d . Для наиболее полидисперской первой фракции этот расчет приводит к увеличению A на 15%, что лежит в пределах погрешности определения A . Для остальных менее полидисперсных фракций изменение A , естественно, меньше. Этот результат иллюстрирует слабое влияние полидисперсности фракций на характеристики равновесной жесткости молекул таких полимеров, определяемые методом скоростной седиментации.

Углы ориентации. Имеющиеся теории связывают величину характеристического угла ориентации $[\chi/g]$ с ММ частиц, характеристической вязкостью $[\eta]$ и вязкостью растворителя η_0 общим соотношением

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = B \frac{M(\eta) \eta_0}{RT} \quad (1)$$

Теоретическое значение коэффициента B определяется моделью, принятой для описания поведения частицы в гидродинамическом потоке. Так, при описании динамооптических свойств полимерной молекулы гибкой субцепной моделью [7] было показано, что B уменьшается с увеличением

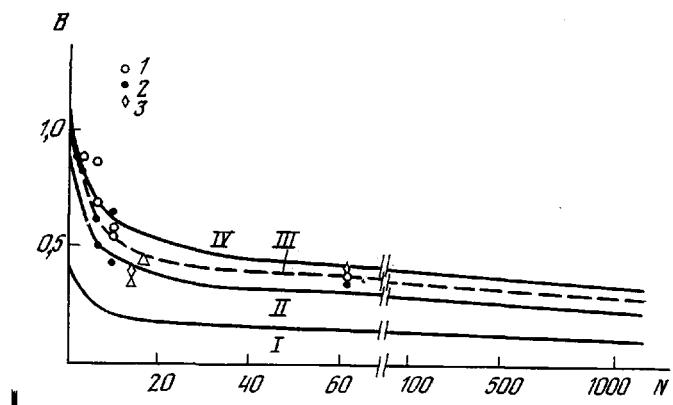


Рис. 7. Зависимость коэффициента B от числа сегментов $N=L/A$ эквивалентной цепи:

I — по теории [11]; II, III, IV — по теории [11] с учетом фактора полидисперсности ($W=1,4$ (II), 1,6 (III) и 1,8 (IV)); 1 — бромоформ, 2 — тетрабромэтан и 3 — бензол

гидродинамического взаимодействия в цепи от значения 0,2 для гидродинамически протекаемого гауссова клубка до величины 0,1 для непротекающего клубка [8].

Для кинетически жестких гауссовых клубков величина B значительно больше, но слабо зависит от гидродинамического взаимодействия. Так, согласно работе [9] при слабом гидродинамическом взаимодействии $B=0,66$, при сильном — 0,52. Если моделировать молекулу кинетической жесткой червеобразной цепью, то можно показать [10], что с изменением ее конформации от прямого стержня до жесткого гауссова клубка B изменяется от 0,5 до 0,4, т. е. уменьшается всего на 20 %. Напротив, если при указанном переходе конформация цепи меняется от прямого стержня до кинетически гибкого гауссова клубка, то согласно сказанному выше можно ожидать более резкого уменьшения коэффициента B .

Теория динамооптических свойств цепных молекул в широком диапазоне их конформаций (от прямого стержня до гибкого гауссова клубка) разработана Хирстом с сотр. [11] на основе предложенной им динамической молекулярной модели [12]. Зависимость коэффициента B от длины цепи (выраженной числом N содержащихся в ней сегментов Кунда), согласно теории [11], представлена кривой 1 на рис. 7. В интервале изменения N от 0 до ∞ коэффициент B изменяется от 0,5 (прямой стержень) до 0,1 (непротекаемый гауссов клубок) [8], т. е. уменьшается в 5 раз.

В табл. 2 приведены значения B , вычисленные для фракций ЦЛДХФС по уравнению (1) с использованием экспериментальных значений M_{sp} , $[\eta]$ и $[\chi/g]$. Из приведенных значений следует, что величина B с увеличением ММ от $91 \cdot 10^3$ до $2,2 \cdot 10^6$ уменьшается более чем в 2 раза. Эти же

Таблица 3

**Оптические характеристики сегмента и мономерного звена
полимеров ЦЛФС, ЦЛХФС и ЦЛДХФС**

Полимер	Растворитель	$\frac{[\eta]}{[\eta_0]} \cdot 10^{10}$	$-(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^2$	$-(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	s (бензол)
ЦЛФС	Бромоформ	160	1800	25	80
	»	110	1230	23	56
	»	95	1060	31	32
ЦЛХФС	CCl ₄	380	4700	40	120
	Бромоформ	425	4700	53	
ЦЛДХФС	Тетрабромэтан	425	4450	50	88

данные представлены на рис. 7 точками в зависимости от числа сегментов $N = M_{sp}/M_L A$, которое рассчитано при $M_L = 158 \cdot 10^8 \text{ г} \cdot \text{моль}/\text{см}$ и $A = 220 \text{ \AA}$.

Из графика также видно, что теоретическая и экспериментальная зависимости $B = B(N)$ имеют одинаковый характер: в области $N < 15$ наблюдается резкое увеличение значений коэффициента B . Однако численные значения B , полученные экспериментально, отличаются от теоретических при одинаковых N приблизительно в 2 раза. Одной из причин несоответствия теоретической кривой и экспериментальных точек может быть полидисперсность фракций.

Для полидисперсных систем уравнение (1), как это предложено в работах [13, 14], следует заменить на уравнение

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = \left(\frac{p}{W} \right) B \frac{M_w [\eta] \eta_0}{RT}, \quad (2)$$

где p – фактор полидисперсности, который зависит от показателя степени в уравнении Марка – Куна $[\eta] = KM^\alpha$, от ширины ММР исследуемого об-

разца и от типа ММР. Для распределения типа Шульца – Зимма (p/W) выражается следующим уравнением:

$$\left(\frac{p}{W} \right) = \frac{n! (n+2\alpha+1)!}{(n+1) [(n+\alpha)!]^2},$$

где

$$n = \frac{1}{W-1}, \quad W = \frac{M_w}{M_n}.$$

Для логарифмического типа распределения

$$\frac{p}{W} = W^{[(\alpha+1)^2 - 1]} \quad (3)$$

С учетом поправки на полидисперсность (полагая, что для исследованных фракций ЦЛДХФС характерны ММР типа Шульца – Зимма и $\alpha = 1,0$) теоретическая кривая сместится наверх и займет положение II, III или IV при значениях M_w/M_n , равных 1,4; 1,6 и 1,8 соответственно. Экспериментальные точки наилучшим образом соответствуют теоретической кривой III. Значение $W = 1,6$, которому соответствует кривая III, близко к

параметрам полидисперсности, полученным при исследовании молекулярной неоднородности фракций (табл. 1).

Тот факт, что зависимость B от ММ, экспериментально найденная для фракций ЦЛДХФС, качественно соответствует теории [11] и оказывается значительно более резкой, чем это можно ожидать для кинетически жесткого цепного полимера [10], означает, что в явлении двойного лучепреломления в растворах ЦЛДХФС заметную роль играет кинетическая гибкость молекулярных цепей и соответствующая ей динамика внутримолекулярных движений. Поэтому интерпретация полученных здесь экспериментальных данных не может производиться с позиций теорий двойного лучепреломления, учитывающих только движение молекулы «как целого» и применимых только к кинетически жестким молекулам [10].

Оптические свойства. Величины инкремента показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ в тетрабромэтане и бромоформе малы: $\Delta n/\Delta c = \pm 0,01$, т. е. в этих растворителях измеряемая величина двойного лучепреломления обусловлена собственной анизотропией макромолекул ЦЛДХФС. В бензole $\Delta n/\Delta c = 0,065$ и величина двойного лучепреломления, обусловленная эффектом микроформы [4], вносит заметный вклад ($\approx 10\%$) в экспериментально наблюдаемое двойное лучепреломление. В табл. 2 величины $[n]/[\eta]$ в бензole приведены с учетом эффекта микроформы $[n]/s/[n]$, вычисленного с использованием соотношения (4)

$$\frac{[n]/s}{[\eta]} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{180\pi R T n_s^3 \rho} M_L A (L_2 - L_1) s \quad (4)$$

В этом уравнении n_k — показатель преломления полимера, $(L_2 - L_1)_s$ — функция асимметрии формы сегмента, которая ввиду его значительной вытянутости ($A/d \approx 15$) может быть принята равной 2π .

Предельная величина $([n]/[\eta])_\infty = -425 \cdot 10^{-10}$ (тетрабромэтан, бромоформ) и общий характер зависимости $[n]/[\eta]$ от степени полимеризации, полученные для фракций ЦЛДХФС, практически совпадают с тем, что наблюдалось ранее для ЦЛХФС [1, 2]. В области степеней полимеризации ниже 700 наблюдается резкое уменьшение величины $[n]/[\eta]$, указывающее на отклонение конформации молекул ЦЛДХФС от гауссовой.

Для количественной оценки разности поляризуемостей сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ молекул ЦЛДХФС воспользовались соотношением Кунна [15], которое справедливо для гибкоцепного полимера в гауссовой области

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5)$$

Разность поляризуемостей мономерного звена $\Delta a = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{s}$ вычислена

с использованием величины $s = 88$, которая получена из исследований по поступательному трению. Величины Δa , как это следует из данных, приведенных в табл. 3, в тетрабромэтане и бромоформе совпадают между собой: $\Delta a = -(52 \pm 2) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Равенство Δa показывает, что по крайней мере в указанных растворителях специфическое влияние окружающей среды не влияет на оптические свойства данного полимера. Значения Δa несколько превышают по абсолютной величине разность поляризуемостей мономерной единицы ЦЛХФС [1], содержащей в фенильном кольце один атом хлора в мета-положении, и существенным образом отличается от Δa для ЦЛФС (табл. 2).

На рис. 8 экспериментальные данные по двойному лучепреломлению (точки) представлены в виде зависимости $\Delta = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от приведенной длины цепи $x = 2L/A$. Кривыми 1 и 2 представлены теорети-

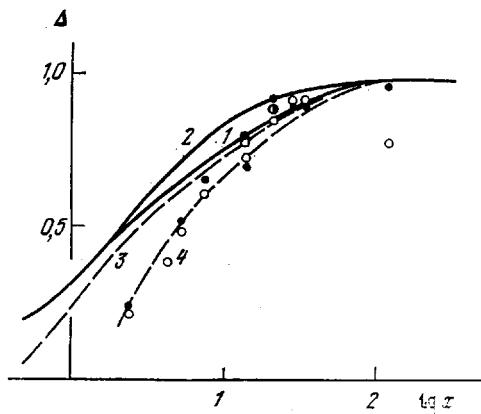


Рис. 8. Зависимость $\Delta = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от приведенной длины цепи $x = 2L/A$:

1 — по теории [11], 2 — по теории [10], 3 — по теории [11] при $A/d=6$; 4 — по теории [11] при $A/d=2$

деления длины сегмента Куна. В области $x < 10$ экспериментальные точки резко выпадают вниз по сравнению с теоретической зависимостью. Начальный наклон теоретических кривых 1 и 2 соответствует полученной выше анизотропии мономерного звена $\Delta a = -52 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, тогда как начальный наклон, проведенный по экспериментальным точкам рис. 8, привел бы к величине Δa в 5 раз меньшей, что не соответствует структуре мономерного звена ЦЛДХФС и противоречит ряду других экспериментальных данных.

С другой стороны, если в области малых x конформация молекулярной цепи моделируется прямым тонким стержнем, то независимо от общего хода зависимости $\Delta = \Delta(x)$ отношение предельного значения $([n]/[\eta])_\infty$ к начальному наклону кривой равно длине сегмента A (что соответствует свойствам обеих теоретических кривых). Однако использование экспериментального начального наклона (рис. 8) приводит к длине сегмента в 5 раз большей по сравнению с результатами, полученными надежными гидродинамическими методами. Аналогичная ситуация имеет место и для ЦЛФС, ЦЛХФС [1, 2] и ряда других полимеров [16], равновесная жесткость которых близка к жесткости обсуждаемого здесь ЦЛДХФС. Очевидно, динамооптические свойства молекул таких полимеров в области малых ММ не могут быть адекватно описаны моделью тонких палочкообразных частиц.

Сказанное можно проиллюстрировать следующим образом. Как было показано ранее [17, 18], в области малых x реальная полимерная цепь с поперечником d не может быть моделирована бесконечно тонкой персистентной нитью. В этом случае в явлении двойного лучепреломления необходимо учитывать конечность отношения A/d , приближенно описывая молекулу телом вращения с асимметрией формы

$$p = \langle h^2 \rangle^{1/2}/d = \frac{A}{d} \cdot [(x-1+e^{-x})/2]^{1/2} \quad (6)$$

С учетом этого теоретические значения $\Delta = \frac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_\infty}$ представленные

кривыми 1 и 2 на рис. 8, должны быть заменены произведениями $b \cdot \Delta$, где величина $b = (p^2 - 1)/(p^2 + 1)$ в соответствии с работой [17] является функцией x и A/d . Зависимость $b \cdot \Delta$ от x (значения Δ соответствуют кривой 1)

ческие зависимости. Первая получена для кинетически жесткой цепи без учета зависимости асимметрии от x (кривая 1) [10]. Кривая 2 соответствует теории двойного лучепреломления, учитывающей механизм кинетической гибкости цепи [11]. Кривая 1 не соответствует экспериментальным данным, еще раз иллюстрируя, что динамооптические свойства ЦЛДХФС не могут быть адекватно описаны в рамках теорий, оперирующих движением молекул «как целого».

Кривая 2 в области средних и больших x значительно лучше согласуется с экспериментальными данными и поэтому, в принципе, может быть использована для независимого опре-

при разных значениях A/d представлены пунктирными кривыми 3 и 4 на рис. 8. Кривые 3 и 4 отклоняются от кривой 1 в ту же сторону, как и экспериментальные точки, качественно иллюстрируя тот факт, что гидродинамические свойства молекул ЦЛДХФС в области малых x не соответствуют бесконечно тонкой палочкообразной модели. Однако для количественного согласия теории и эксперимента следует принять $A/d = -2$ (кривая 4), что по порядку величины может быть разумно для многих гибкоцепных полимеров, однако, нереалистично для такого жесткоцепного полимера, как лестничный ЦЛДХФС.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, М. Г. Битовская, Н. Н. Макарова, Н. Н. Курашева, Высокомолек. соед., А15, 400, 1973.
2. М. Г. Битовская, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, С. В. Бушин, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б17, 593, 1975; В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., А17, 2493, 1975.
3. К. А. Андрианов, М. Г. Битовская, С. В. Бушин, В. Н. Емельянов, А. Н. Музрафов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А20, 1277, 1978.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Э. У. Уринов, Высокомолек. соед., А18, 244, 1976.
6. J. E. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962; H. Yamakawa, H. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973.
7. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
8. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
9. Ch. Chaffey, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 63, 1385, 1966.
10. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 239, 80, 1978.
11. I. Noda, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 54, 2342, 1971.
12. R. A. Harris, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 44, 2595, 1966.
13. A. Peterlin, J. Chem. Phys., 39, 224, 1963.
14. U. Daum, J. Polymer Sci., 6, A-2, 141, 1968.
15. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.
17. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
18. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 192, 380, 1970.

FLOW BIREFRINGENCE IN THE SOLUTIONS OF CYCLOLINEAR POLYDICHLOROPHENYLSILOXANE

*Andreeva L. N., Lavrenko P. N., Belyaeva E. V.,
Boikov A. A., Muzafarov A. M., Emelianov V. N.,*

Andrianov K. A., Tsvetkov V. N.

Summary

Flow birefringence and orientation angles in three solvents: tetrabromethane, bromoform and benzene have been investigated for the fractions of cyclolinear polydichlorophenylsiloxane in the range of molecular masses from $42 \cdot 10^3$ to $2,16 \cdot 10^3$. It is shown that the polydispersity of fractions is revealed within the orientation angles not so apparent as it is predicted in theoretical works. Using the experimental values of molecular masses M_{SD} , the characteristic viscosities $[\eta]$ and the orientation angles $[\chi/g]$, the values of the coefficient B in the equation $[\chi/g] = BM[\eta]\eta_0/RT$ are determined. Comparison of the B vs. M relationship obtained experimentally for the fractions of polymer investigated shows the noticeable role of the kinetic elasticity of molecular chains in the birefringence phenomenon in polymer solutions. The study of the relationship between the birefringence of polymer fractions and M has shown that dynamooptical properties in the region of low molecular masses could not be adequately described by the model of thin stick-like particles.