

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ
ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ*Светлов Ю. Е.*

Молекулярно-массовая зависимость отношения динамооптической постоянной $[n]$ к характеристической вязкости $[\eta]$ вычислена для модели полимерной цепочки с фиксированным валентным углом и заторможенным вращением вокруг валентных связей. Рассчитанные зависимости сравниваются с аналогичной зависимостью для персистентных цепей. Показано, что в зависимости от состава поворотных изомеров величины геометрического и оптического сегментов цепи могут быть примерно равными или значительно различаться. В первом случае рассчитанные молекулярно-массовые зависимости близки к соответствующей зависимости для персистентных цепей, а в последнем — они сильно отличаются. Анализируются имеющиеся экспериментальные данные для гибкоцепных полимеров.

В работе [1] была получена молекулярно-массовая зависимость характеристического двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$. Здесь динамооптическая постоянная $[n]=(\Delta n/Gc\eta_s)_{c \rightarrow 0}$ и характеристическая вязкость

$[\eta]=(\eta-\eta_s/c\eta_s)_{c \rightarrow 0}$ определены через экспериментально измеримые величины: Δn — разность показателей преломления раствора, c — концентрация полимера в растворе, η , η_s — соответственно вязкости раствора и растворителя и G — градиент скорости потока.

Впоследствии теория неоднократно использовалась для обработки экспериментальных данных [2, 3] по двойному лучепреломлению полимерных растворов. Было установлено, что она позволяет надежно интерпретировать эксперимент как для жесткоцепных полимеров, так и для гибкоцепных макромолекул. С другой стороны, в ряде теоретических работ было выяснено влияние некоторых факторов, не учтенных в работе [1], на молекулярно-массовую зависимость $[n]/[\eta]$. Так, в работах [4—6] была проанализирована роль гидродинамических взаимодействий между элементами цепной молекулы и показано, что учет гидродинамики практически не изменяет результатов, полученных в работе [1]. Было показано также [7], что объемные эффекты не оказывают заметного влияния на молекулярно-массовую зависимость $[n]/[\eta]$ в области больших ММ, т. е. именно там, где можно было бы ожидать проявления этого эффекта. Наконец, в работе [8] была рассчитана молекулярно-массовая зависимость $[n]/[\eta]$ с учетом конечной толщины персистентной цепи. На важность такого учета впервые указал Цветков [9]. Таким образом, вышеперечисленные усовершенствования теории практически не изменили ее основных выводов и конкретных результатов, за исключением небольшой области малых молекулярных масс, где существенна толщина персистентной цепочки.

Теория молекулярно-массовой зависимости характеристического двойного лучепреломления персистентных цепей является однопараметрической.

Единственный параметр $x=L/a$, где L – контурная длина цепи, а a – персистентная длина, определяет всю молекулярно-массовую зависимость $[n]/[\eta]$ от x как для гибких, так и для жестких полимеров. Однако в последнее время появились работы [10, 11], в которых авторы пришли к выводу о невозможности интерпретации некоторых экспериментальных результатов посредством однопараметрической теории персистентных цепей. Поэтому нам представляется важным включить в рассмотрение более широкий круг моделей, не сводящихся к персистентной.

В настоящей работе рассчитана молекулярно-массовая зависимость характеристического двулучепреломления для модели полимерной цепи с фиксированным валентным углом и независимыми потенциалами внутренних вращений (модель I). Мы показали, что в некоторых случаях полученные результаты хорошо аппроксимируют результаты расчетов для более реалистической модели со взаимозависимыми потенциалами внутренних вращений [12] (модель II). Эти модели сопоставлены с моделью персистентных цепей. Найдены условия, при которых основные зависимости как персистентной, так и неперсистентных моделей близки, и условия, при которых эти зависимости сильно различаются. Наконец, мы проанализировали имеющиеся экспериментальные результаты для гибкоцепных полимеров.

Характеристическое двойное лучепреломление цепочек с независимыми потенциалами внутренних вращений (модель I).

Отношение $[n]/[\eta]$ выражается через внутримолекулярные характеристики цепных молекул [1] следующим образом:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45} \frac{(n^2+2)^2}{nkT} \Gamma \Delta \alpha \quad (1)$$

$$\Gamma \Delta \alpha = \frac{\langle S_p I S_p B - 3S_p (IB) \rangle}{\langle S_p I \rangle} \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) введены следующие обозначения: n – показатель преломления растворителя, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $\Delta \alpha$ – оптическая анизотропия звена в собственных осях, I – тензор момента инерции цепочки, B – тензор ее поляризуемости. Выражения тензоров I и B через внутримолекулярные координаты цепи приведены в работе [13]. Символ $\langle \rangle$ означает усреднение по всем конформациям цепной молекулы. В работе [2] показано, что вычисление средних в формуле (2) сводится к вычислению следующих четырех сумм:

$$\Gamma = \frac{1}{2} N \frac{3(S_3 - S_4) - (S_1 - S_2)}{S_1 - S_2} \quad (3)$$

$$S_1 = N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^k \sum_{n=1}^k \langle (\mathbf{z}_l, \mathbf{z}_n) \rangle$$

$$S_2 = \frac{N}{N+1} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (N+1-k)(N+1-l) \langle (\mathbf{z}_k, \mathbf{z}_l) \rangle$$

$$S_3 = \sum_{s=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^k \sum_{n=1}^k \langle (\mathbf{z}_l \mathbf{z}_s) (\mathbf{z}_n \mathbf{z}_s) \rangle$$

$$S_4 = \frac{1}{N+1} \sum_{s=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (N+1-k)(N+1-l) \langle (\mathbf{z}_k \mathbf{z}_s) (\mathbf{z}_l \mathbf{z}_s) \rangle$$

Здесь N — число звеньев цепочки, $\langle (z_l z_n) \rangle$ — средний косинус угла между l - и n -звеном, вдоль которых направлены z -оси локальных систем координат, связанных со звеном. В этой работе мы считали потенциал вращения вокруг валентных связей симметричным. Для модели I с симметричным потенциалом выражения для средних косинусов хорошо известны [14]

$$\langle (z_l z_n) \rangle = (\langle A \rangle^{l-n})_{33}, \quad (4)$$

где $\langle A \rangle$ — известная матрица косинусов углов между осями последовательных локальных систем координат, зависящая от угла дополнительного к валентному α и параметра $\eta = \langle \cos \phi \rangle$ — косинуса угла внутреннего вращения, усредненного по всем возможным изомерам. Выражения для средних от квадратичных функций косинусов $\langle (z_k z_s) (z_l z_s) \rangle$ получены Готлибом [15]. Метод вычисления этих функций подробно изложен в работе [14]

$$\begin{aligned} & \langle M^{(k-s)} \langle A \rangle^{l-k} \rangle_{33} \quad s \leq k \leq l \\ & \langle (z_k z_s) (z_l z_s) \rangle = (\langle A \rangle^{l-k} N^{(s-l)})_{33} \quad k \leq l \leq s \\ & \langle \langle A \rangle^{s-k} \langle A \rangle^{l-s} \rangle_{33} \quad k \leq s \leq l \end{aligned} \quad (5)$$

Матрицы третьего порядка $M^{(n)}$ и $N^{(n)}$ могут быть вычислены из соотношений

$$\begin{aligned} & (M^{(n)})_{3v} = \sum_{\tau=1}^3 D_{vt} \lambda_{\tau}^n + \frac{1}{3} \delta_{3v} \\ & (N^{(n)})_{vv} = \sum_{\tau=1}^3 C_{vt} \lambda_{\tau}^n + \frac{1}{3} \delta_{vv}, \end{aligned} \quad (6)$$

где λ_{τ} — корни кубического уравнения

$$\begin{aligned} & \lambda^3 - \lambda^2 [\cos \alpha (\gamma - \eta + 1) + \eta \sin^2 \alpha - 1 + \gamma] + \\ & + \lambda [(2\gamma - 1) \cos 2\alpha - \eta \sin^2 \alpha - \gamma \eta (2 \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)] + \eta (2\gamma - 1) = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

а величины D_{vt} и C_{vt} могут быть получены из первых рекуррентных соотношений для матриц $M^{(n)}$ и $N^{(n)}$ [14, 15]. Квадратичные функции косинусов зависят от двух параметров: η и $\gamma = \langle \cos^2 \phi \rangle$. Окончательные выражения для сумм в формуле (3) слишком громоздки, и мы их не приводим. Приведем только асимптотическое выражение для Γ^{∞} в пределе $N \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \Gamma^{\infty} = & 3 \left\{ \frac{(\eta + \cos \alpha)^2}{(1-\eta^2) \sin^2 \alpha} - \frac{1}{3} \cdot \frac{\eta \sin^2 \alpha + (1+\eta \cos \alpha)^2}{(1-\eta^2) \sin^2 \alpha} + \right. \\ & + \frac{1}{9} \left[\frac{8\gamma - 7}{1-\gamma} + \frac{4}{\sin^2 \alpha} + \frac{8\eta}{1-\eta} \operatorname{ctg}^2 \alpha \right] + \frac{2}{1+\eta} \frac{\eta + \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} + \\ & \left. + \frac{2}{3} \cdot \frac{1-\eta}{1+\eta} \frac{1-\cos \alpha}{1+\cos \alpha} - \frac{4}{3} \cdot \frac{\eta}{1-\eta^2} \cdot \frac{\cos \alpha}{1+\cos \alpha} \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

Величина $\Delta \alpha \Gamma^{\infty}$ является оптической анизотропией сегмента Куна $\Delta \alpha_e \cdot \Gamma^{\infty}$ для тетраэдрического угла в точности совпадает с соответствующей величиной, полученной ранее Готлибом [15].

Обычно при обработке экспериментальных результатов строят зависимости $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_{\infty} = \Gamma/\Gamma^{\infty}$ от $x = L/a$, где a — персистентная длина, равная половине геометрического сегмента Куна. Поскольку для очень длинных цепей величина $([n]/[\eta])_{\infty}$ определяется величиной оптического, а не геометрического сегмента, молекулярно-массовая зависимость Γ/Γ^{∞} будет зависеть от соотношения размеров геометрического и оптического сегментов.

Определим число звеньев в геометрическом сегменте $s_{\Gamma}=2a/d$, где d — проекция звена цепи на направление полностью вытянутой *транс*-цепи; в нашем случае $d=l \cos \frac{\alpha}{2}$ и l — длина звена. Число звеньев в оптическом

сегменте $s_0=\Delta\alpha_s/\Delta\alpha_t$, где $\Delta\alpha_s$ — величина оптической анизотропии сегмента, а $\Delta\alpha_t$ — оптическая анизотропия звена в осях *транс*-цепи. Для перsistентной цепочки $\Delta\alpha_s=5\beta a/3$ [16], где β — оптическая анизотропия единицы длины этой цепи. Таким образом, для перsistентной цепи $s_{\Gamma}/s_0=6\Delta\alpha/5\beta a=1,2$, независимо от жесткости. Независимость отношения величин геометрического и оптического сегментов от жесткости, как мы увидим ниже, характерна именно для перsistентной цепи. Не приходится удив-

Таблица 1

Зависимость величин геометрического и оптического сегментов от жесткости цепей. Модель I. Тетраэдрический валентный угол

η	C_{∞}	s_{Γ}	Γ^{∞}	s_0	$\delta=s_{\Gamma}/s_0$
0	2,00	3,00	1,25	2,50	1,20
0,1	2,44	3,66	1,63	3,26	1,12
0,2	3,00	4,50	2,08	4,16	1,08
0,5	6,00	9,00	4,42	8,84	1,02
0,8	18,00	27,00	13,5	27,00	1,00
0,9	38,00	57,00	28,5	57,00	1,00
$\rightarrow 1$	$4,00/(1-\eta)$	$6,00/(1-\eta)$	$3,00/(1-\eta)$	$6,00/(1-\eta)$	1,00

ляться некоторому различию в величинах геометрического и оптического сегментов, поскольку понятие сегмента, введенное первоначально для характеристики среднеквадратичных размеров цепи, не вполне применимо для характеристики других величин, определяемых другими моментами функции распределения.

Для непersistентных моделей полимерной цепи определим величину геометрического сегмента из сопоставления ее размеров с размерами persistентной цепи. Среднеквадратичное расстояние между концами для очень длинных цепей моделей I или II $\langle h^2 \rangle_{\infty} = C_{\infty} N l^2$. Контурная длина $L=Nd=Nl \cos \frac{\alpha}{2}$. Приравнивая эти величины их persistентным анало-

гам, получим $s_{\Gamma}=C_{\infty}/\cos^2 \frac{\alpha}{2}$. Для тетраэдрического угла $s_{\Gamma}=1,5C_{\infty}$. Для

определения s_0 нам необходимо выразить анизотропию звена $\Delta\alpha$ в его собственных осях через его анизотропию $\Delta\alpha_t$ в осях *транс*-цепи. Соотношение между этими величинами $\Delta\alpha_t = \left(\frac{3}{2} \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2} \right) \Delta\alpha$ или для тетраэдри-

ческого угла $\Delta\alpha_t=0,5\Delta\alpha$. Следовательно, для моделей I или II $s_0=2\Gamma^{\infty}$. Для модели I C_{∞} и Γ^{∞} зависят от валентного угла $\pi - \alpha$ и от механизма гибкости, а в случае поворотно-изомерного механизма гибкости цепи — от состава поворотных изомеров и вероятностей их осуществления. В табл. 1 приведены интересующие нас величины для цепочек с тетраэдрическим валентным углом, механизм гибкости которых определяется одним *транс*- и двумя *гош*-изомерами ($0 \pm 120^\circ$) в зависимости от степени заторможенности внутренних вращений. В этом случае $\gamma = \frac{1+\eta}{2}$ и жесткость цепочек

определяется единственным параметром η . Как видно из табл. 1, отношение s_{Γ}/s_0 близко к единице и к соответствующему отношению для persistентной цепи. (Примерное равенство $s_{\Gamma} \approx s_0$ было установлено ранее в ра-

боте [17].) С увеличением жесткости $\delta = s_r/s_0$ стремится к постоянной величине, однако для гибких цепей ($\eta < 0,5$) δ зависит от жесткости.

Значительно более сильные эффекты обнаруживаются при сопоставлении молекулярно-массовых зависимостей Γ/Γ^∞ от x для модели I и персистентной цепи, представленных на рис. 1 (кривые 1—3). Как видно из этого рисунка, жесткие цепи ($\eta > 0,5$) ведут себя аналогично персистентной цепи и качественно и количественно, поскольку при $\eta \rightarrow 1$ зависимость Γ/Γ^∞ от x стремится к универсальной зависимости, близкой к универсальной зависимости для персистентной цепи. Гибкие цепи ($\eta < 0,5$) с непостоянным отношением s_r/s_0 дают зависимости $\Gamma/\Gamma^\infty - x$, заметно отличающиеся от универсальной зависимости персистентной цепи. Аналогичный факт был отмечен ранее Бирштейн [18] при анализе размеров макромолекул. Таким образом, основные зависимости $\Gamma/\Gamma^\infty - x$ (за исключением

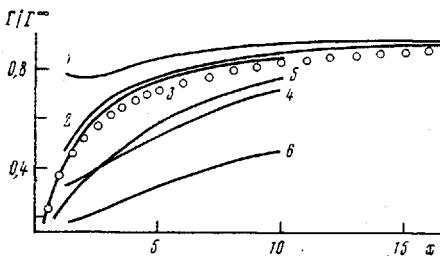


Рис. 1

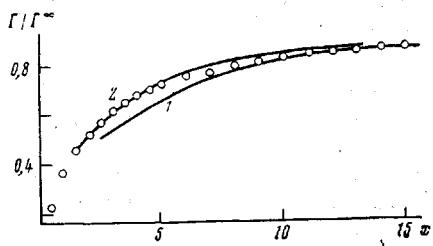


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость Γ/Γ^∞ от $x=L/a$ для модели I: 1 — $\eta=0,1$; $s_r=3,7$; 2 — $\eta=0,5$; $s_r=9$; 3 — $\eta=0,8$; $s_r=27$ и $\eta=0,9$; $s_r=57$; 4 — $\eta=0$; $\gamma=0,9$; $s_r=3$; $s_0=7,9$; 5 — $\eta=0,5$; $\gamma=0,95$; $s_r=9$; $s_0=19,5$; 6 — $\eta=0$; $\gamma=0,95$; $s_r=3$; $s_0=14,6$. Точки — персистентная модель

Рис. 2. Зависимость Γ/Γ^∞ от x для модели II: 1 — $\Delta E=0$; 2 — $\Delta E=3,3$ кДж/моль. Точки — персистентная модель

очень гибких цепей) модели I близки к универсальной кривой для персистентной цепи, а их геометрические и оптические сегменты примерно одинаковы.

Совершенно иным оказывается поведение цепочек, гибких за счет транс- и цис-изомеров ($0,180^\circ$) примерно равной заселенности. В этом случае η близко к нулю, а γ — к единице. Оптический сегмент существенно больше геометрического. Например, при $\eta=0$ и $\gamma=0,9$, $s_r=3$, $s_0=7,88$ и $\delta=0,38$; при $\eta=0,5$ и $\gamma=0,95$, $s_r=6$, $s_0=7,28$ и $\delta=0,62$. Зависимости Γ/Γ^∞ от x (рис. 1, кривые 4—6) имеют существенно иной вид по сравнению с универсальной зависимостью персистентной цепи. Эти зависимости отражают тот простой факт, что цепочки с таким поворотно-изомерным составом являются гибкими по своим геометрическим свойствам ($\eta \sim 0$). Поэтому асимптотические размеры достигаются быстро, однако в смысле оптических свойств эти цепочки, образуя почти «плоскую» структуру, являются жесткими, и их оптическая анизотропия растет значительно медленнее геометрических размеров.

Модель I, как известно [19, 20], плохо описывает размеры реальных цепей и их температурные коэффициенты, поскольку в реальных цепях вращения соседних связей не являются независимыми. Вышеупомянутые разграничения гибких и жестких цепей ни коим образом не характеризуют гибкость реальных цепочек. Учет взаимозависимости потенциалов внутреннего вращения, т. е. переход от модели I к модели II, требует больших и трудоемких расчетов. Нам известен единственный расчет величины Γ в зависимости от степени полимеризации N для цепей ПЭ [12]. В табл. 2 приведены величины C_∞ и Γ^∞ , рассчитанные Нагаи, а также величины геометрического и оптического сегментов. Как видно из таблицы, во всем исследованном диапазоне изменения разности энергий ΔE между транс- и

Таблица 2

Зависимость величин геометрического и оптического сегментов от жесткости цепей. Модель II. Тетраэдрический валентный угол

ΔE , кДж/моль	c_∞	s_Γ	Γ^∞	s_0	$\delta = s_\Gamma/s_0$
0	5,57	8,35	2,64	5,28	1,58
1,7	6,89	10,3	3,89	7,78	1,38
2,1	7,39	11,1	4,32	8,64	1,28
2,5	8,00	12,0	4,80	9,60	1,25
3,3	9,54	14,3	6,01	12,00	1,19

гош-изомерами отношение s_Γ/s_0 зависит от ΔE , т. е. от жесткости цепочек. Однако величина δ близка к δ персистентной цепи, а зависимость Γ/Γ^∞ от N — к ее универсальной зависимости персистентной цепи, как это видно из рис. 2. Таким образом, учет взаимной корреляции вращений в соседних звеньях цепей ПЭ не изменяет выводов, полученных выше. Отметим также, что зависимость Γ от N , рассчитанная Нагаи для модели II, может быть с хорошей точностью аппроксимирована посредством модели I при соответствующем подборе параметров η и γ .

Как мы видели выше, зависимость Γ от N определяется поворотно-изомерным составом и жесткостью цепей (параметрами η и γ). Рассмотренные нами изомеры транс-гош и транс-цис в чистом виде редко осуществляются в реальных полимерах. Как правило, в состав мономера входят звенья и с тем и с другим поворотно-изомерным составом. Поэтому вычисление геометрических (а тем более оптических) сегментов для реальных макромолекул — задача сложная. Вышеприведенный анализ позволяет утверждать, что в случае приблизительного равенства геометрического и оптического сегментов молекулярно-массовая зависимость динамического двупреломления должна хорошо описываться моделью персистентной цепи. Только при большом различии геометрического и оптического сегментов могут наблюдаться «аномальные» зависимости Γ/Γ^∞ от длины цепей, которые не сводятся к универсальной зависимости для персистентной цепи.

Анализ экспериментальных результатов. Как уже указывалось выше, теория динамического двойного лучепреломления персистентной цепи [1] неоднократно привлекалась для интерпретации экспериментальных данных как для жесткоцепных, так и для гибкоцепных полимеров. В этой работе мы ограничимся обзором последних.

Чэмпион и сотрудники провели обработку собственных экспериментальных данных для жидких полиэтиленгликолов и полипропиленгликолов [21], а также для полизобутилена [22] и обнаружили хорошее соответствие теории персистентной цепи и опыта. Большое количество экспериментальных данных для различных систем полимер — растворитель было интерпретировано посредством модели персистентной цепи с учетом конечной толщины цепочки в работе [8]. Неплохое соответствие между теорией персистентной цепи и экспериментом для некоторых гибкоцепных полимеров было получено в обзоре Кригеля [3]. Для всех этих систем $s_0 \approx s_\Gamma$, а условия вращения в мономерной единице могут быть эффективно описаны изомерами транс-гош.

Однако имеется несколько полимеров, для которых экспериментальные данные плохо описываются указанной теорией. На этих полимерах мы остановимся подробнее. Таким «аномальным» полимером оказался ПС. Три серии экспериментальных данных для ПС в бензole [23], в бромоформе [24] и в арохлоре [25] резко «противоречат» друг другу. Система ПС — бензол хорошо описывается теорией персистентной цепи. В бромоформе и арохлоре молекулярно-массовая зависимость $[n]/[\eta]$ существенно иная,

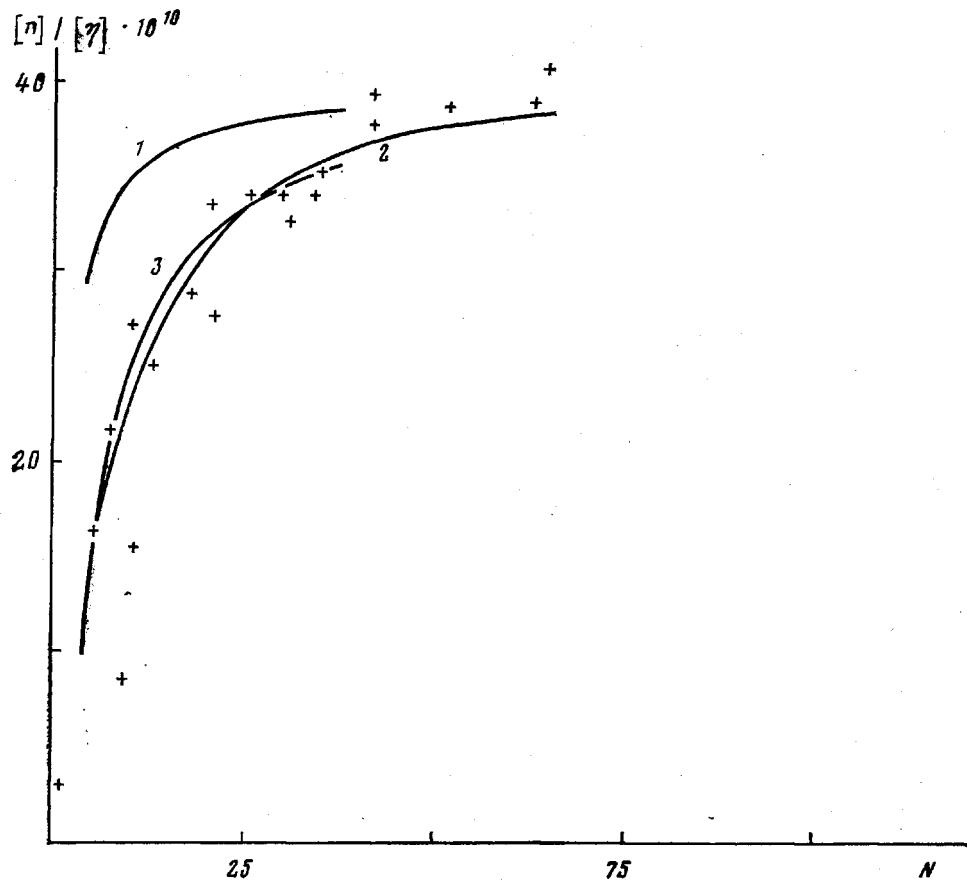


Рис. 3. Зависимость $[n]/[\eta]$ от степени полимеризации N : 1 – персистентная модель с сегментом Куна $225 \cdot 10^{-11}$ м; 2 – модель I с $\eta=0$; $\gamma=0,95$; $s_r=3$; $s_0=14,6$; 3 – персистентная модель с $A=225 \cdot 10^{-11}$ м и с отношением толщины цепи к персистентной длине, равным 3. Точки – экспериментальные данные для ПАК ПМ [11]

хотя оптическая анизотропия, вычисленная из предельного значения $([n]/[\eta])$, одинакова в обоих растворителях [25]. По-видимому, в случае ПС требуется более детальное рассмотрение гидродинамического взаимодействия полимер – растворитель, а также оптических свойств макромолекул ПС, выходящее за рамки обсуждаемой теории.

Значительны расхождения между теорией и экспериментом для n -алканов [12]. Теоретический расчет [12] выполнен для растворов и не учитывает межмолекулярное взаимодействие, а экспериментальные данные [26] относятся к жидким n -алканам, где межмолекулярное взаимодействие, по-видимому, оказывает существенное влияние на характер зависимости $[n]/[\eta]$ от степени полимеризации.

Остановимся в заключение на экспериментальных данных работы [11] по динамическому двулучепреломлению поли-(4,4'-оксидафенилен) пиромеллитаминоокислоты (ПАК ПМ) в ДМФ. В работе [27] из данных по вискозиметрии и светорассеянию были определены размеры ПАК ПМ и получена величина $(\langle h^2 \rangle / M)^{1/2} = 9 \cdot 10^{-11}$ м. По теоретическим оценкам эта величина близка к 10^{-10} м, а величина сегмента Куна порядка $3 \cdot 10^{-9}$ м [27]. Обработка экспериментальных данных [11] посредством модели персистентной цепи дала величину сегмента Куна в несколько раз большую. Попробуем обработать эти экспериментальные данные с помощью теории, развитой выше.

Мономер ПАК ПМ состоит из двух массивных звеньев длиной $9,2 \cdot 10^{-10}$ м с углом 120° между ними [28]. Зная ММ мономера $M_0=418$ и длину про-

екции на транс-цепь, найдем $C_\infty = 2$. Следовательно, параметр η близок к нулю. На рис. 3 (кривая 2) представлена теоретическая кривая со значениями $\eta=0$ и $\gamma=0,95$, наилучшим образом аппроксимирующая экспериментальную зависимость $[\eta]/[\eta]$ от степени полимеризации N . Для сравнения на этом же рисунке приведена аналогичная зависимость для перsistентной цепи (кривая 1) с величиной сегмента Куна $A \approx 2,4 \cdot 10^{-9}$ м, соответствующей $C_\infty = 2$. Вследствие близости γ к единице и большой величины оптического сегмента $s_0 = 14,6$ мы получили оптическую анизотропию мономера $\Delta\alpha_r = 7 \cdot 10^{-30}$ м³ вдвое меньшую величины, оцененной в работе [11] по валентно-оптической схеме $\Delta\alpha_r = 16 \cdot 10^{-30}$ м³. Однако предлагааемая интерпретация не является единственной. На рис. 3 (кривая 3) приведена аналогичная зависимость, рассчитанная для перsistентных цепей с учетом их конечной толщины [8]. Эта модель также неплохо описывает экспериментальные данные, если предположить, что толщина цепи в 1,5 раза превышает величину сегмента Куна. Правда, в этом случае толщина цепочки оказывается порядка $3,5 \cdot 10^{-9}$ м, что не укладывается в наши представления о структуре ПАК ПМ. По-видимому, дальнейшие эксперименты и более точные оценки оптической анизотропии сегмента ПАК ПМ позволят дискриминировать обсуждаемые модели.

В заключение автор выражает глубокую признательность Т. М. Бирштейн и Ю. Я. Готлибу за ценные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Готлиб Ю. Я., Светлов Ю. Е. Теория динамического двойного лучепреломления в потоке для растворов полужестких (коротких) макромолекул.— Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 3, с. 621.
2. Светлов Ю. Е. Некоторые вопросы теории динамического двойного лучепреломления в потоке растворов макромолекул: Автогр. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1967.
3. Janeschitz-Kriegl H. Flow Birefringence of Elastico-viscous Polymer Systems.— Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 2, p. 170.
4. Noda I., Hearst J. E. Polymer Dynamics. V.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 6, p. 2342.
5. Добродумов А. В., Светлов Ю. Е. Динамооптическая постоянная полужестких макромолекул.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2496.
6. Shitada J., Yamakawa H. Intrinsic Flow Birefringence of Warmlike Chains.— Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 583.
7. Светлов Ю. Е. Динамическое двойное лучепреломление и объемные эффекты.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 112.
8. Светлов Ю. Е. Динамическое двойное лучепреломление растворов полужестких макромолекул с конечной толщиной.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 526.
9. Цветков В. Н. Двойное лучепреломление в потоке в растворах коротких цепных молекул конечной толщины.— Докл. АН СССР, 1970, т. 192, № 2, с. 380.
10. Цветков В. Н. Структура и свойства жесткоцепных полимерных молекул в растворах.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.
11. Мазарик С. Я., Тимофеева Г. Э., Бессонов М. И. Динамическое двойное лучепреломление растворов поли-(4'-оксидифенилен)пиромеллитатидокислоты.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 581.
12. Nagai K. Flow Birefringence of Real Polymer Chains. Application to *n*-alkanes.— J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 18, p. 3422.
13. Светлов Ю. Е. Динамическое двойное лучепреломление в потоке.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2593.
14. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
15. Готлиб Ю. Я. Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства.— Ж. техн. физики, 1957, т. 27, № 4, с. 707.
16. Готлиб Ю. Я. К теории оптической анизотропии коротких или жестких цепных макромолекул для перsistентной модели цепи.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 3, с. 389.
17. Бирштейн Т. М., Волькенштейн М. В., Готлиб Ю. Я., Птицын О. Б. Приближенный метод расчета оптических анизотропий макромолекул.— Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 5, с. 670.
18. Бирштейн Т. М. Анизотропия тензорных характеристик молекул сополимеров и ее зависимость от состава сополимера.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2616.
19. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

20. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
21. Champion J. V., Dandridge A. Conformation of Liquid Short Chain Polyethers from Flow Birefringence.— Polymer, 1978, v. 19, № 6, p. 632.
22. Champion J. V., Dandridge A., Downer D., McGrath J. C., Meeten G. H. Optical Anisotropy of Polyisobutene.— Polymer, 1976, v. 17, № 6, p. 511.
23. Цвегков В. Н., Гармонова Т. И., Станкевич Р. В. Двойное лучепреломление в потоке и вязкость некоторых олигомеров.— Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 980.
24. Фрисман Э. В., Сибилева М. А. Оптические свойства макромолекул низких степеней полимеризации.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 4, с. 674.
25. Thurston G. B., Schrag J. L. Relaxation Characteristic and Intrinsic Birefringence and Viscosity of Polystyrene Solutions for a Wide Range of Molecular Weights.— J. Polymer Sci., A-2, 1968, v. 6, № 7, p. 1331.
26. Champion J. V., Meeten G. H. Flow Birefringence in Simple Liquids.— Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, № 1, p. 238.
27. Birshstein T. M., Zubkov V. A., Milevskaya I. S., Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Koton M. M., Kudravtzev V. V., Sklizkova V. P. Flexibility of Aromatic Polyimides and Polyamidoacids.— Europ. Polymer J., 1977, v. 13, p. 375.
28. Бирштейн Т. М. Гибкость полимерных цепей, содержащих плоские циклические группировки.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 54.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.V.1980

DYNAMIC BIREFRINGENCE OF SOLUTIONS OF FLEXIBLE POLYMERS

Svetlov Yu. Ye.

Summary

The molecular-mass dependence of the ratio of dynamooptical constant $[n]$ to intrinsic viscosity $[\eta]$ has been calculated for the model of polymer chain with fixed valent angle and hindered rotation around valent bonds. The calculated dependences are compared with analogous dependence for persistent chains. It is shown that depending on the composition of rotational isomers the values of geometrical and optical segments of the chain can be approximately equal or rather different. For the first case the calculated molecular-mass dependences are close to the corresponding dependence for persistent chains, while for the second case they differ from them. The available experimental data for flexible polymers are analyzed.