

УДК 541.64:539.2:532.77

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УМЕРЕННО
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ
С РАЗЛИЧНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ**

***Каллистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А.,
Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В.***

Рассеянием неполяризованного света показано, что радиус корреляции флуктуаций поляризуемости для растворов гибкоцепных полимеров (ПС и ПММА) уменьшается с ростом концентраций в хорошем растворителе и остается постоянным в θ -системе. В разбавленных растворах этих полимеров выполняется соотношение $a_c = R_g/\sqrt{6}$, где R_g — радиус инерции изолированной макромолекулы. В умеренно концентрированных растворах полиамидокислот в ДМФА обнаружены микроанизотропные структуры, что связано с повышенной жесткостью элементов молекуллярной цепи. Радиусы корреляции флуктуации ориентации и поляризуемости уменьшаются с уменьшением концентрации, причем последняя величина при разбавлении стремится к значению, определяемому радиусом инерции изолированной макромолекулы.

Структурные особенности умеренно концентрированных растворов во многом определяют технологию получения и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Известно, что структура растворов полимеров зависит от таких молекуллярных характеристик, как равновесная жесткость макроцепи, ММ, термодинамическое качество растворителя. В связи с этим изучение связи молекуллярных параметров с надмолекуллярной структурой концентрированных растворов представляет в настоящее время как научный, так и практический интерес.

Одним из наиболее чувствительных и прямых методов изучения пространственной надмолекуллярной организации в полимерных системах является метод рассеяния поляризованного света. Впервые статистическая теория рассеяния света в конденсированных системах была предложена Дебаем и Бики [1]. В дальнейшем [2] она была распространена на системы, содержащие микроанизотропные рассеивающие элементы объема, имеющие цилиндрическую симметрию. При этом среда в целом рассматривается как макроизотропная. Рассеяние поляризованного света в этом случае происходит благодаря флуктуациям средней поляризуемости α_i , оптической анизотропии δ_i и ориентации главных оптических осей элементарных объемов.

Из указанных выше работ следует

$$R_{H_v} = \frac{4}{15} \pi k_0^4 \delta^2 \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(2krs)}{2krs} \cdot r^2 dr \quad (1)$$

$$R_{V_v} - \frac{4}{3} R_{H_v} = 4\pi k_0^4 \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(2krs)}{2krs} \cdot r^2 dr \quad (2)$$

Здесь R_{H_v} и R_{V_v} — известные отношения Релея, экспериментально определяемые при различных углах рассеяния θ , соответственно для горизонтально и вертикально поляризованного света (при вертикальной поляризации падающего); $k=k_0 n$, где n — средний показатель преломления среды, $k_0=2\pi/\lambda_0$, λ_0 — длина волны света в вакууме; $s=\sin \theta/2$.

При выводе этих уравнений рассматриваются локальные элементы рассеивающих объемов Q_i и Q_j , разделенных векторным расстоянием $r_{i,j}$. Эти элементы предполагаются оптически анизотропными с поляризостями α_{\parallel} и α_{\perp} соответственно вдоль главной оси и в перпендикулярном направлении. Средняя поляризуемость характеризуется величиной $\alpha_i = \frac{1}{3}(\{\alpha_{\parallel}\}_i + 2\{\alpha_{\perp}\}_i)$, ее флуктуация $\eta_i = \alpha_i - \bar{\alpha}$ (от средней по объему поляризуемости $\bar{\alpha}$), а оптическая анизотропия характеризуется значением $\delta = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$. Тогда флуктуации поляризуемости в локальных объемах Q_i и Q_j могут быть связаны между собой, и эта связь определяется функцией корреляции $\gamma(r) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle}{\langle \eta^2 \rangle}$ где $\langle \eta^2 \rangle$ – средний квадрат флуктуации средней поляризуемости. На основе работы [2] функция корреляции ориентации определяется следующим образом: $f(r) = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \phi_{i,j} - 1) \rangle$, где $\phi_{i,j}$ – угол, определяемый вектором $r_{i,j}$ [2].

Из выражения $\gamma(r)$ и $f(r)$ следует, что на достаточно больших расстояниях между элементами $r_{i,j} \rightarrow \infty$ значения $\gamma(r) = 0$ и $f(r) = 0$, т. е. корреляции поляризуемости и ориентации отсутствуют вследствие хаотического распределения в пространстве центров тяжести и направлений оптических осей рассеивающих элементов объема (макроизотропное состояние). При $r_{i,j} = 0$ $\gamma(r) = 1$ и $f(r) = 1$, что соответствует «полней» корреляции флуктуации поляризуемости $\langle \eta_i \eta_j \rangle = \langle \eta^2 \rangle$ и параллельной ориентации главных осей элементов объема.

Для решения экспериментальных задач, связанных с определением структурных параметров рассеивающей среды, необходимо знать зависимость функции корреляции от r , которая в общем виде [3] может быть получена Фурье-преобразованием соотношений (1) или (2). Согласно предложению Дебая [1], для практических целей (при измерениях в неполяризованном свете) можно использовать простое экспоненциальное выражение $\gamma(r) = e^{-r/a_c}$, а радиус корреляции a_c в этом случае рассчитывается из уравнения (2) при условии $R_{H_v} = 0$.

При вертикально поляризованном падающем свете для расчетов радиуса корреляции флуктуации поляризуемости a_{H_v} и радиуса корреляции ориентации a_{H_o} в большинстве случаев также используют экспоненциальные зависимости $\gamma(r) = e^{-r/a_{H_v}}$ и $f(r) = e^{-r/a_{H_o}}$, при этом измерения рассеянного света производятся соответственно при вертикальной R_{V_v} и горизонтальной R_{H_o} поляризации.

Экспоненциальный вид функции корреляции предполагает линейность экспериментальных зависимостей $(R_{H_o})^{-1/2}$ и $\left(R_{V_v} - \frac{4}{3} R_{H_o} \right)^{-1/2}$ от s^2

в рассматриваемом диапазоне углов рассеяния.

Рассчитанное из этих данных значение параметра a_{H_o} характеризует размер области повышенного ориентационного порядка рассеивающих элементов объема, в которой средняя величина $(\cos^2 \phi_{i,j})^{1/2}$ не менее 0,76, так как максимальная средняя разориентация между оптическими осями не превышает 40°.

Если линейность экспериментальных зависимостей в указанных выше координатах не выполняется, то в ряде случаев для изотропных характеристик используют другие виды функции корреляции [4] с соответствующими построениями и расчетными формулами [5].

Для определения анизотропных параметров δ^2 и a_{H_o} в настоящей работе приведены формулы применительно к анизотропной компоненте R_{H_o} при различных функциях корреляции ориентации $f(r)$ (таблица).

Таким образом, используя экспериментальные величины R_{V_v} и R_{H_o} при различных углах рассеяния θ , построением соответствующих линейных зависимостей, приведенных в таблице и в работе [5], можно рас-

Расчет параметров a_{H_v} и δ при использовании анизотропной компоненты рассеяния R_{H_v} и функций корреляции $f(r)$ различного вида

$f(r)$	R_{H_v}	Линейная зависимость	q_1	δ^2
$f_1(r) = \exp(-r/a_{H_v})$	$\frac{\pi}{15} \cdot \frac{k}{n^4} \cdot \delta^2 \cdot \frac{q_1^3}{(1+q_1^2 s^2)^3}$	$R_{H_v} = U_1 + U_2 s^2$	$\sqrt{\frac{U_2}{U_1}}$	$\frac{15}{\pi} \cdot \frac{n^4}{k} \cdot \frac{1}{q_1^3} \cdot \frac{1}{U_1^2}$
$f_2(r) = \exp(-r^2/a_{H_v}^2)$	$\frac{\pi \sqrt{\pi}}{120} \cdot \frac{k}{n^4} \cdot \delta^2 q_1^3 \exp\left(-\frac{q_1^2 s^2}{4}\right)$	$\ln(R_{H_v}) = U_1 - U_2 s^2$	$2\sqrt{U_2}$	$\frac{120}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot \frac{n^4}{k} \cdot \frac{1}{q_1^3} \exp(U_1)$
$f_3(r) = 1/\left(1 + \frac{r^2}{a_{H_v}^2}\right)^2$	$\frac{\pi^2}{120} \cdot \frac{k}{n^4} \cdot \delta^2 q_1^3 \exp(-q_1 s)$	$\ln(R_{H_v}) = U_1 - U_2 s$	U_2	$\frac{120}{\pi^2} \cdot \frac{n}{k} \cdot \frac{1}{q_1^3} \exp(U_1)$
$f_4(r) = \left(1 + \frac{r}{a_{H_v}}\right) \exp\left(-\frac{r}{a_{H_v}}\right)$	$\frac{4\pi}{15} \cdot \frac{k}{n^4} \cdot \delta^2 \cdot \frac{q_1^3}{(1+q_1^2 s^2)^3}$	$(R_{H_v})^{-1/3} = U_1 + U_2 s$	$\sqrt{\frac{U_2}{U_1}}$	$\frac{15}{4\pi} \cdot \frac{n^4}{k} \cdot \frac{1}{q_1^3} \cdot \frac{1}{U_1^3}$
$f_5(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{2a_{H_v}^2}\right)$	$\frac{\pi \sqrt{2\pi}}{60} \cdot \frac{k}{n^4} \cdot \delta^2 q_1^3 \exp\left(-\frac{q_1^2 s^2}{4}\right)$	$\ln(R_{H_v}) = U_1 - U_2 s^2$	$2\sqrt{U_2}$	$\frac{60}{\pi \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{n^4}{k} \cdot \frac{1}{q_1^3} \exp(U_1)$
$f_6(r) = \frac{r}{a_{H_v}} K_1\left(\frac{r}{a_{H_v}}\right)$	$\frac{\pi^2}{20} \cdot \frac{k}{n^4} \cdot \delta^2 \cdot \frac{q_1^3}{(1+q_1^2 s^2)^{5/2}}$	$R_{H_v}^{-\frac{2}{5}} = U_1 + U_2 s^2$	$\sqrt{\frac{U_2}{U_1}}$	$\frac{20}{\pi^2} \cdot \frac{n^4}{k} \cdot \frac{1}{q_1^3} \cdot \frac{1}{U_1^{5/2}}$
$f_7(r) = \frac{1}{2^{v-1}\Gamma(v)} \left(\frac{r}{a_{H_v}}\right)^v K_v\left(\frac{r}{a_{H_v}}\right)$	$\frac{\pi \sqrt{\pi}}{15} \cdot \frac{k}{n^4} \cdot \delta^2 q_1^3 \cdot \frac{\Gamma(v + \frac{3}{2})}{\Gamma(v)(1+q_1^2 s^2)^{v+3/2}}$	$(R_{H_v})^{-1/(v+3/2)} = U_1 + U_2 s^2$	$\sqrt{\frac{U_2}{U_1}}$	$\frac{15}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot \frac{n^4}{k} \cdot \frac{\Gamma(v)}{\Gamma(v + 3/2)} \cdot \frac{1}{q_1^3} \cdot \frac{1}{U_1^{v+3/2}}$

Примечание. K_1 , K_v и $\Gamma(v)$ — соответственно функции Бесселя порядка 1, v и v -функция [5]; $q_1 = 2ka_{H_v}$.

считать значения корреляционных параметров $\langle \eta^2 \rangle$; a_v ; δ^2 ; a_n , дающих количественную характеристику микроструктуры изучаемой среды. Цель настоящей работы — определение таких параметров для изучения структуры сравнительно разбавленных и умеренно концентрированных растворов. Кроме того, большой интерес представляло выяснение роли молекулярных характеристик (в том числе жесткости цепи) при формировании и развитии надмолекулярной организации в умеренно концентрированных растворах.

Исследовали следующие полимеры, различной молекулярной массы M_w : фракцию атактического ПС с $M_w=2,7 \cdot 10^6$; фракцию атактического ПММА с $M_w=5,9 \cdot 10^6$; поли-(4,4-оксидифенилен) пиromеллитамидокислоту (ПАК ПМ) с $M_w=14 \cdot 10^5$ и поли-(4,4-дифенилен) пиромеллитамидокислоту (ПАК ПМ-ПФ) с $M_w=32 \cdot 10^4$.

Измерение интенсивности рассеянного света проводили при помощи прибора ФПС-3М с фотоэлектрической регистрацией. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-250. Рефрактометрические измерения выполняли на рефрактометре ИРФ-23.

Ранее было показано [6, 7], что радиусы инерции дейтерированных макромолекул гибкоцепных полимеров (ПС и ПММА) в хороших растворителях уменьшаются с ростом концентрации до размеров, соответствующих θ -состоянию. Эти исследования были выполнены с помощью малоуглового рассеяния тепловых нейтронов, применяя при расчетах двойную экстраполяцию интенсивностей ($k = 0$ и $\theta = 0$), согласно известному построению Зимма.

Метод рассеяния видимого света, существенно более простой в техническом оснащении, позволяет при использовании статистической теории рассеяния определять молекулярные размеры при различных концентрациях для достаточно разбавленных систем [3]. В таком случае имеет место соотношение

$$a_c = R_g / \sqrt{6} \quad (3)$$

Эта зависимость была нами исследована для модельных полимеров: ПС в термодинамически «плохом» растворителе — метилэтилкетоне (МЭК) [8] и ПММА в ацетоне и в θ -системе.

Среднеквадратичный радиус инерции R_g изолированного молекулярного клубка образца ПС в МЭК, определенный методом Зимма, составил 68 нм. Экспериментальные зависимости $(1/R_g)^{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$, полученные при измерениях в неполяризованном свете, оказались линейными во всем рабочем диапазоне углов θ (рис. 1) и подтверждали правомерность выбора для расчета a_c функции корреляции вида $\gamma(r) = e^{-r/a_c}$. Используя эти данные, определили радиусы корреляции a_c для всех исследованных концентраций (рис. 2). Там же отмечено пунктирной линией значение a_c^0 , рассчитанное по уравнению (3). Приведенные данные показывают, что радиусы корреляции флуктуаций поляризуемости a_c для данной системы близки к a_c^0 , т. е. в основном определяются радиусом инерции изолированного молекулярного клубка. Незначительное уменьшение a_c с ростом концентрации вполне объяснимо небольшим отклонением системы от θ -состояния.

Для растворов другого гибкоцепного полимера — ПММА в сравнительно хорошем растворителе — ацетоне (второй вариальный коэффициент $A_2=0,95 \cdot 10^{-4}$) было обнаружено существенное уменьшение a_c с ростом концентрации (рис. 2). Однако, как и для системы ПС — МЭК, значение экстраполированной к $c=0$ величины a_c близко к a_c^0 , рассчитанной по формуле (3). Радиус инерции $R_g=91$ нм для исследованного образца ПММА в ацетоне определен методом характеристической асимметрии светорассеяния [9].

Для получения аналогичной информации применительно к системе, находящейся в θ -состоянии, использовали раствор ПММА в ацетоне с добавкой осадителя — этилового спирта, имеющего показатель преломления, близкий к ацетону. При объемной доле этилового спирта $\gamma=0,5$ второй вариальный коэффициент был равен нулю, т. е. система находилась в θ -состоянии. Радиус инерции молекулярного клубка при этом был равен 53 нм, а $a_c=22$ нм. Рассчитанные значения a_c оказались практически независимыми от концентрации (рис. 2) и весьма близки к величине a_c^0 .

Для умеренно концентрированных растворов полимеров, имеющих повышенную жесткость молекулярной цепи, подобных исследований в литературе опубликовано сравнительно мало. В основном они относятся к

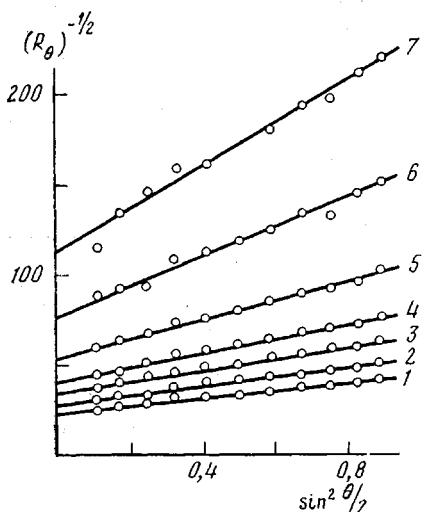


Рис. 1

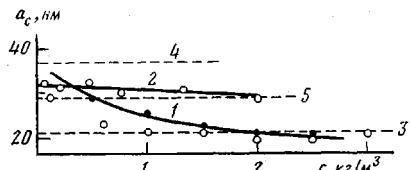


Рис. 2

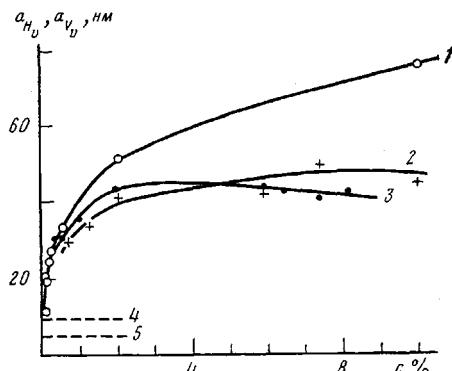


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $R_g^{-1/2}$ от c для растворов ПС в МЭК при $c=2,01$ (1); $1,33$ (2); $0,755$ (3); $0,465$ (4); $0,190$ (5); $0,123$ (6) и $0,053$ кг/м³ (7)

Рис. 2. Зависимости радиуса корреляции флуктуации поляризуемости a_c от концентрации c для ПММА в ацетоне (1), ПС в МЭК (2) и ПММА в θ -системе ацетон – этиловый спирт (3). Значения a_c^0 , отмеченные пунктиром (4, 5), отвечают соответственно системам (1) и (2)

Рис. 3. Зависимость радиусов корреляции флуктуаций поляризуемости a_{V_v} и ориентации a_{H_v} от концентрации c для растворов в ДМФА: a_{V_v} для ПМ-ПФ (1); a_{H_v} для ПМ-ПФ (2); a_{V_v} – для ПМ (3); 4 и 5 – значения $a_{V_v}^0$ соответственно для ПМ и ПМ-ПФ

производным целлюлозы. Для растворов ацетата целлюлозы [10] отмечается тенденция к межмолекулярной ассоциации, возрастающая с ростом концентрации. В растворах цианэтилцеллюлозы в ацетоне [11], переходящих при возрастании концентрации в жидкокристаллическое состояние, обнаружены структурные изменения в предпереходной области концентраций. Для растворов метилцеллюлозы в воде [12] с увеличением концентрации наблюдалось увеличение средней оптической анизотропии δ и уменьшение радиусов корреляции поляризуемости и ориентации. Эти изменения связывали с образованием поликристаллических агрегатов в растворе.

Наблюдаемые структурные изменения могут быть более полно анализированы с использованием молекулярных параметров. В связи с этим в настоящей работе исследовали растворы ПАК ПМ и ПАК ПМ-ПФ, молекулярные характеристики для которых были ранее изучены [13]. Условия синтеза этих полимеров не позволяли получать высокомолекулярные образцы, поэтому размеры макромолекул были много меньше длины волны света, и угловой зависимости интенсивности рассеянного света в разбавленных растворах не наблюдали.

Однако при умеренных концентрациях ($c=2\%$) была обнаружена существенная асимметрия рассеяния, которая не могла относиться к посторонним примесям, так как раствор предварительно центрифугировали при $4 \cdot 10^4$ об/мин в течение 1 ч. Измеренные угловые зависимости R_h и R_v компонент в области углов рассеяния $30-120^\circ$ при различных концентрациях позволили рассчитать соответствующие корреляционные параметры, часть из которых представлена на рис. 3.

С целью количественного анализа обнаруженных закономерностей были оценены по известному соотношению Флори радиусы инерции изолированных макромолекул ПАК ПМ ($R_g=23$ нм) и ПАК ПМ-ПФ ($R_g=11$ нм). При этом использовали экспериментальные значения характеристических вязкостей в ДМФА и коэффициент Флори $\Phi=2,6 \cdot 10^{23}$, учи-

тывая протекаемость макромолекул ПАК ПМ-ПФ или набухание клубка ПАК ПМ [14]. Рассчитанные по уравнению (3) значения радиусов корреляции отмечены пунктиром на рис. 3.

Анализ полученных зависимостей показывает, что даже при незначительных концентрациях в растворах ПАК ПМ и ПАК ПМ-ПФ в ДМФА наблюдаются надмолекулярные структуры, размеры которых существенно превышают молекулярные. Следует подчеркнуть, что образование таких структур происходит и в растворах ПАК ПМ, молекулярная цепь которой в целом весьма гибкая из-за наличия шарнирных кислородных атомов [13]. Можно предположить, что при увеличении концентрации процессы агрегации в растворах ПАК ПМ активизируются протяженным жестким участком в ее молекулярной цепи. Размеры микроанизотропных областей a_n , с коррелированным расположением оптических осей рассеивающих элементов при увеличении концентрации также увеличиваются, однако по абсолютной величине a_n остается меньше a_v . Возникновение микроанизотропных областей в растворах ПАК ПМ и ПАК ПМ-ПФ можно связать с появлением параллельно уложенных жестких участков цепей макромолекул. При возрастании концентрации доля и размеры ориентированных областей увеличиваются за счет межмолекулярного взаимодействия, что приводит в ряде случаев к возникновению в концентрированных растворах [11] или в твердой фазе [12] мезоморфных структур, непосредственно регистрируемых рентгеновскими, оптическими и калориметрическими методами.

Таким образом, структурной особенностью растворов гибкоцепных полимеров (в данном случае ПС и ПММА) является уменьшение в хорошем растворителе и постоянство в θ -системе радиуса корреляции флуктуации поляризуемости a_c при возрастании концентрации. При этом выполняется даваемое формулой (3) количественное соотношение между a_c и радиусом инерции R_g молекулярного клубка.

Для растворов ПАК ПМ и ПАК ПМ-ПФ, имеющих повышенную жесткость молекулярной цепи или ее участков, характерно образование надмолекулярных микроанизотропных структур. При этом для полимера, который обладает сравнительно большей жесткостью макроцепи (ПАК ПМ-ПФ), надмолекулярная организация в умеренно концентрированных растворах более выражена. При уменьшении концентрации размеры надмолекулярных структур уменьшаются, а их радиус корреляции флуктуации поляризуемости при бесконечном разбавлении определяется радиусом инерции изолированной макромолекулы.

Полученные данные показывают, что метод рассеяния поляризованного света при использовании статистической теории позволяет на количественном уровне изучать структурные явления, происходящие в разбавленных и умеренно концентрированных растворах полимеров. Особо следует отметить большую чувствительность метода к оценке параметров микроанизотропных образований.

Авторы благодарят В. П. Склизовку за синтез исследованных в работе полиамидокислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye P., Bueche A. J. Appl. Phys., 1949, v. 26, № 6, p. 518.
2. Stein R. S., Wilson P. R. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 6, p. 1914; Goldstein M., Michalik E. R. J. Appl. Phys., 1955, v. 2, № 12, p. 1455.
3. Стейн Р. В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 437.
4. Ross G. Optika Acta, 1968, v. 15, № 5, p. 451.
5. Juen H. K., Kislinger J. B. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 329.
6. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
7. Kirste R. G., Kruse W. A. Polymer, 1975, v. 16, № 2, p. 120.
8. Outer P., Carr C. J., Zimm B. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 6, p. 830.
9. Фаттахов К. З., Цветков В. Н., Каллистов О. В. Журн. эксперим. и теорет. физики, т. 26, № 3, с. 345; Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. В кн.: Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 225.
10. Goebel K. D., Berry G. C., Tanner D. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 17, № 6, p. 917.

11. Кривобоков В. В., Каллистов О. В., Лаврентьев В. К., Струнников А. Ю., Кузенко Л. И., Сидорович А. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 604.
12. Петрапавловский Г. А., Каллистов О. В., Васильева Г. Г., Волкова Л. А., Наследов Д. М. Журн. прикл. химии, 1983, т. 79, № 3, с. 709.
13. Kallistov O. V., Svetlov Ju. E., Silinskaya I. G., Sklizkova V. P., Kudriavtsev V. V., Koton M. M. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 12, p. 1103.
14. Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силинская И. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 532.
15. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.IX.1983

**STRUCTURAL FEATURES OF MODERATELY CONCENTRATED
SOLUTIONS OF POLYMERS WITH VARIOUS RIGIDITY
OF THE MOLECULAR CHAIN**

KALLISTOV O. V., KRIVOBOKOV V. V., KALININA N. A.,
SILINSKAYA I. G., KUTUZOV Yu. I., SIDOROVICH A. V.

S u m m a r y

It has been shown by nonpolarized light scattering that the radius of correlation of fluctuations of polarizability a_c for flexible polymers (PS and PMMA) is decreased with increase of concentration in the good solvent and remains constant in the θ -system. In dilute solutions of these polymers the relation $a_c = R_g/\sqrt{6}$ is valid, where R_g is the radius of gyration of an isolated macromolecule. In moderately concentrated solutions of polyamid acids in DMFA the microanisotropic structures are observed, the formation of those is a result of elevated rigidity of elements of the molecular chain. The radii of correlation of fluctuation of orientation and polarizability are decreased with decrease of concentration, the last magnitude with dilution tends to the value dependent on the radius of gyration of the isolated macromolecule.