

УДК 541.64 : 535.5 : 539.199

© 1991 г. Н. В. Погодина

**ОРИЕНТАЦИОННО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПРИРОДА  
ДИНАМИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ  
В РАСТВОРАХ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ ЦЕПЕЙ**

Экспериментально подтверждена ориентационно-деформационная природа динамического двойного лучепреломления в растворах червеобразных цепей. Показана возможность прямого определения коэффициента внутренней вязкости червеобразной цепи по зависимости времени релаксации от вязкости растворителя и подтверждено ее косвенное проявление во времени релаксации в зависимости модельного коэффициента от степени сворнутости цепи.

Метод ДЛП растворов полимеров является источником информации о кинетической жесткости (внутренней вязкости) макромолекул [1, 2]. Особенно сильно наличие внутренней вязкости сказывается на величине угла ориентации ДЛП  $\varphi_m$  (угол между оптической осью анизотропного раствора и направлением потока) [3, 4] и характере его зависимости от градиента скорости потока  $\varphi_m = f_1(g)$  [2, 5, 6] и концентрации полимера  $\varphi_m = f_2(c)$  [7].

Характеристический угол ориентации определяет время релаксации ДЛП  $\tau$

$$\tau = \left[ \frac{\operatorname{tg} 2\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\operatorname{tg} 2\chi}{g} \right) = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\operatorname{tg} 2\left(\frac{\pi}{4} - \varphi_m\right)}{g} \right) \quad (1)$$

В общем случае процесс релаксации ДЛП имеет сложную ориентационно-деформационную природу [2, 8], связанную с ориентацией и деформацией цепи. Тогда полное время релаксации ориентационно-деформационного процесса выражается как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{в.р}}} + \frac{1}{\tau_{\text{деф}}} \quad (2)$$

Здесь  $\tau_{\text{в.р}}$  — время вращательной релаксации, сильно зависящее от  $M$ ;  $\tau_{\text{деф}}$  — время релаксации деформации, зависящее от индивидуальных структурных свойств молекулы и связанное с внутренней вязкостью цепи  $\eta_c$ ;  $\tau$  — среднее время ориентационно-деформационного процесса, которое определяется минимальным временем из двух величин  $\tau_{\text{в.р}}$  и  $\tau_{\text{деф}}$ . Время релаксации ДЛП  $\tau$  связано с молекулярными параметрами цепи  $M$  и  $[\eta]$  соотношением

$$\tau = 2G \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (3)$$

где величина коэффициента  $G$  в общем случае определяется многими, отчасти взаимозависимыми факторами (кинетической и равновесной жесткостью, конформацией цепи, гидродинамическим взаимодействием), учитываемыми тем полнее, чем более реалистична используемая модель.

Результаты теории показывают, что для кинетически жесткой одно-

сегментной вязкоупругой гантели величина  $G=1,5$  [2] или  $1,17$  [9, 10], для многосегментной модели кинетически жесткого гауссова клубка  $G=-0,5$  [11], для кинетически гибкой цепи без внутренней вязкости  $G=-0,1$  [12]. Для кинетически гибкой цепи с учетом внутренней вязкости время релаксации ДЛП выражается двучленным уравнением

$$\tau = 2G \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} = 2(a\eta_0 + b) \frac{M[\eta]}{RT}, \quad (4)$$

где  $a$  — коэффициент, определяемый гидродинамическим взаимодействием и равный  $0,5$  [2, 9, 10] и  $0,1$  [13] для гантельной и многосегментной цепи соответственно;  $b$  — коэффициент, который определяется гидродинамическим взаимодействием и внутренней вязкостью цепи  $\eta_i$  [13];  $\eta_i$  — коэффициент внутренней вязкости, не зависящий от молекулярной массы цепи  $M$  и вязкости растворителя  $\eta_0$ .

В настоящей работе изучена зависимость времени релаксации ДЛП  $\tau$  от  $M$  и вязкости растворителя  $\eta_0$  в растворах жесткоцепного полимера, что позволяет судить о его кинетических свойствах [3, 4, 8, 14–16]. Для исследования выбран полинафтоиленимидохиназолин (ПНИХ), охарактеризованный ранее гидродинамическими [17] и оптическими [18] методами. Его макромолекулы отличаются высоким значением длины сегмента Куна  $A=1500$  Å и стержнеобразной конформацией.

Ориентацию ДЛП измеряли в световом пучке гелий-неонового лазера (длина волны  $\lambda=6320$  Å) компенсационным методом с использованием модуляции эллиптической поляризации света и фотозлектрической регистрации эффекта [19, 20]. Исследования проводили в терmostатируемом фторопластовом динамооптиметре с высотой ротора  $l=5,5$  см по ходу луча и зазором  $0,05$  см. Температуру в динамооптиметре (водное термостатирование) контролировали термометром с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Характеристические вязкости измеряли стандартным способом в вискозиметрах Оствальда. Градиентная зависимость  $[\eta]$  в исследованном интервале градиентов (от  $2,8$  до  $78$  см $^{-1}$ ) отсутствовала.

Изучали ориентацию ДЛП растворов молекул ПНИХ в интервале  $M=(10-63)\cdot10^3$  при  $21^\circ$  в двух растворителях —  $96\%$ -ной серной кислоте и смеси сульфоновых кислот с вязкостями  $\eta_0=22,2\cdot10^{-2}$  и  $11,6\cdot10^{-2}$  П соответственно. Для наиболее высокомолекулярного образца с  $M=63\cdot10^3$  исследовали также ориентацию ДЛП в серной кислоте с вариацией температур от  $7$  до  $60^\circ$ . Характеристические значения

углов ориентации  $\left[ \frac{\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\chi}{g} \right)$  определяли с проведением двойной экстраполяции к  $g \rightarrow 0$ ,  $c \rightarrow 0$  для каждого образца (например, работа [21]). Значительная положительная величина эффекта  $\Delta n=n_e-n_0$  (эффект собственной анизотропии), наблюдаемая в растворах жесткоцепных полиаримидов, высокая вязкость растворителей и применение высокочувствительной методики позволили проводить исследования в области сильного разбавления  $c=(0,05-0,005)\%$ , что практически исключало концентрационные эффекты и способствовало прослеживанию влияния внутренней вязкости на гидродинамическое поведение молекул. Времена релаксации ДЛП  $\tau$ , вычисленные по формуле (1), приведены вместе с другими характеристиками  $M$ ,  $[\eta]$ ,  $\eta_0$  в табл. 1.

На рис. 1 представлена зависимость  $\tau$  от параметра  $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT}$ , полученная изменением  $M$  и  $\eta_0$ . При этом существует область изменения параметра  $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT} < 2\cdot10^{-4}$ , где наблюдается резкий рост  $\tau$ , отражающий сильную зависимость времени вращательной релаксации от длины цепи  $\tau_{\text{в.р.}} \sim M^3$ . Это значит, что в данной области изменения параметра  $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT}$  время релаксации деформации оказывается неконкурентноспособным с временем вращательной релаксации ( $\tau_{\text{деф.}} \gg \tau_{\text{в.р.}}$ ) и процесс определяется  $\tau \approx \tau_{\text{в.р.}}$ . Проявление деформационного движения в цепи на временном масштабе вращательного движения происходит с ростом  $M \rightarrow \infty$  и с увеличением трения сопротивления среды  $\eta_0 \rightarrow \infty$ , что

собным с временем вращательной релаксации ( $\tau_{\text{деф.}} \gg \tau_{\text{в.р.}}$ ) и процесс определяется  $\tau \approx \tau_{\text{в.р.}}$ . Проявление деформационного движения в цепи на временном масштабе вращательного движения происходит с ростом  $M \rightarrow \infty$  и с увеличением трения сопротивления среды  $\eta_0 \rightarrow \infty$ , что

Таблица I

## Гидродинамические характеристики молекул ПНИХ в серной и сульфоновых кислотах

Образец, №	$M \cdot 10^{-3}$	$\tau \cdot 10^4, \text{с}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^2/\text{г}$	$\eta_0 \cdot 10^2, \text{П}$	Растворитель	$\frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \cdot 10^6$	$G$	$T^\star$
1	63,2	840	10,8	34	96%-ная $\text{H}_2\text{SO}_4$ » »	920	0,46	7
	63,2	700	10,3	22		567	0,61	21
	63,2	512	8,6	9		205	1,25	60
1	63,2	730	10,2	22	96%-ная $\text{H}_2\text{SO}_4$	580	0,6	21
2	36,9	440	6,3	22	»	209	1,0	21
3	31,2	440	6,4	22	»	160	1,2	21
4	26,5	340	5,4	22	»	136	1,25	21
5	27,1	240	4,4	22	»	109	1,1	21
6	26,5	200	4,1	22	»	100	1,0	21
7	25,4	180	3,8	22	»	90	1,0	21
8	10,9	32	1,25	22	»	12,6	1,27	21
1	63,2	420	10,8	11,6	$\text{HCH}_3\text{SO}_3 : \text{HClO}_3 = 9 : 1$	324	0,64	21
3	31,2	250	6,5	11,6	»	96,3	1,28	21
4	26,5	180	6,1	11,6	»	76,8	1,15	21

выражается в ослаблении зависимости  $\tau = f\left(\frac{M[\eta]\eta_0}{RT}\right)$ . Это же проявляется и в характере изменения величины коэффициента  $G$ , представленного на рис. 2, в зависимости  $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT}$ . Область плато на рис. 2

отражает ориентационное движение цепи, когда  $G$  постоянно и соответствует значению  $G=1,1 \pm 0,1$  для кинетически жесткой гантеля [9] (табл. 1 и рис. 1, прямая 1). Область резкого убывания параметра  $G$  на рис. 2 при  $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT} > 2 \cdot 10^{-4}$  соответствует конкуренции вращательного-

и деформационного движения  $\tau_{\text{в.р}} \approx \tau_{\text{деф}}$  и отражает проявление эффектов внутреннего трения.

Описание такого движения требует учета многосегментности цепи, и соответствующее время релаксации  $\tau$  в терминах «нормальных мод», характеризующих движение соседних субцепей, имеет вид [22]

$$\tau_i = 0,345 \frac{M[\eta]}{RT} \cdot \frac{1}{i^{0,5}} \left[ \eta_0 + 0,103 \cdot i^{0,5} \frac{\Phi}{(h^2)^{1/2}} \right], \quad (5)$$

где  $i$  — номер моды;  $\Phi$  — параметр «внутренней вязкости» для нормальной моды, характеризующий движение соседних субцепей;  $h^2$  — квадрат расстояния между концами цепи;  $\eta_{\text{вн.}i} = 0,103 \cdot i^{0,5} \frac{\Phi}{(h^2)^{1/2}}$  — величина внутренней вязкости  $i$ -й нормальной моды. Для времени релаксации первой

моды  $\tau_1$  ( $i=1$ ) зависимость от параметра  $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT}$  дается уравнением

$$\tau_1 = 0,345 \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} + 0,345 \frac{M[\eta]\eta_1}{RT}, \quad (6)$$

представленным на рис. 1 (прямая 2) и вполне удовлетворяющим экспериментальным данным. Это значит, что движение молекул ПНИХ в поле градиента происходит в основном по первой моде в области значений  $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT} > 2 \cdot 10^{-4}$ . При этом отсекаемый отрезок позволяет оценить эн-

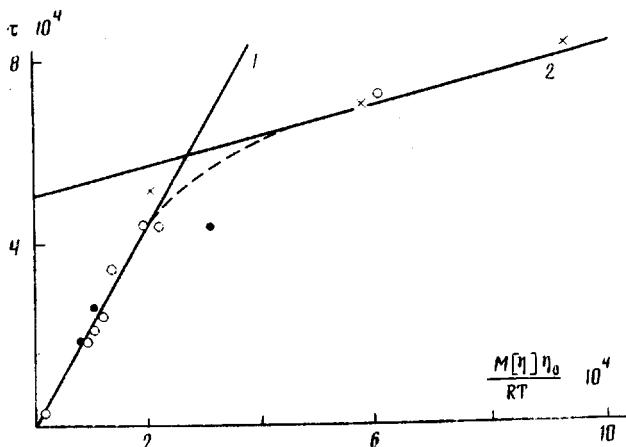


Рис. 1. Зависимость времени релаксации двойного лучепреломления  $\tau$  от параметра  $M[\eta]\eta_0/RT$  для молекул ПНИХ. Пояснения в тексте. Здесь и на рис. 2 крестики соответствуют данным при вариации температуры 60, 21, 7°, при постоянной  $M=63 \cdot 10^3$ ; кружки – данным при вариации образцов при постоянной температуре 21° в серной (светлые точки) и сульфоновой кислотах (темные)

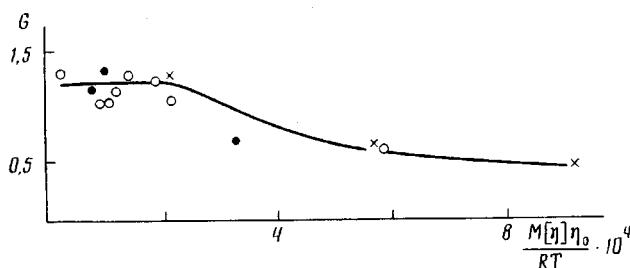


Рис. 2. Зависимость коэффициента  $G = \frac{\tau RT}{2M[\eta]\eta_0}$  от параметра  $M[\eta]\eta_0/RT$  для молекул ПНИХ в серной и сульфоновой кислотах

чение  $\eta_{\text{ппт}}=0,537$  П, что по порядку величины ближе всего к значению  $\eta_{\text{ппт}}=0,36$  П, полученному для цепи ПММА с  $M=4 \cdot 10^6$  [22]. Однако такое сравнение не несет количественного смысла, поскольку полученные данные относятся к образцам различной ММ.

Итак, вариацией двух параметров  $M$  и  $\eta_0$  для молекул стержнеобразного жесткоцепного полимера с высоким значением равновесной жесткости  $A=1500$  Å показан переход от ориентационного к деформационному ДЛП и возможность прямого определения величины «внутренней вязкости» полимерной цепи  $\eta_{\text{ппт}}$  при экстраполяции  $\tau$  к  $\eta_0 \rightarrow 0$ .

Ниже приводятся аналогичные экспериментальные данные по сопоставлению времени релаксации  $\tau$  с молекулярными параметрами  $M$  и  $[\eta]$  для гомологических рядов исследованных нами ранее жесткоцепных полимеров со слабой степенью свернутости цепи  $x$  [21, 23–30]. Представлены жесткоцепные полимеры с различными структурами, содержащими ароматические [21, 23–25, 28] и глюкозидные циклы [26, 27, 29, 30]. Методы получения образцов (поликонденсационный для полиариленов и реакция этерификации с последующим фракционированием для производных полисахаридов) способствуют их невысокой полидисперсности  $M_w/M_n < 1,5$ . Ароматические полимеры приведены в сернокислотном растворителе [21, 23–25], полисахаридные [26, 27] и полипептидные [31] цепи – в маловязком органическом растворителе. Равновесная жесткость определена для них гидродинамическими методами (табл. 2).

Таблица 2

Изменение кинетических и конформационных характеристик молекул гомологических рядов жесткоцепных полимеров в различных растворителях по данным ДЛИ

Образец, №	Полимер	Структура звена полимера	$\eta_0 \cdot 10^2$	$x$	$G$	$A, \text{ \AA}$	Литература
Вязкий растворитель ( $\eta_0 = 22 \cdot 10^{-2} \text{ П}$ (96%-ная $\text{H}_2\text{SO}_4$ ))							
1	ПНИХ		22	0,2–2,4	1,3–0,6	1500	Данная работа
2	ППВА		22	0,85–3,1	1,1–0,7	600	24
3	ПОФБТФА		22	0,26–12,6	1,5–0,7	320	23
4	ПНИБ		22	3,7–97	1,2–0,33	170	21
5	ПНВИ		22	20,8–1088	0,68–0,15	50	25

Таблица 2 (окончание)

Образец, №	Полимер	Структура звена полимера	$\eta_0 \cdot 10^2$	$x$	$G$	$A, \text{ \AA}$	Литература
Растворитель промежуточной вязкости ( $\eta_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ П}$ )							
6	ПАГ		2 (ДМСО)	3-25	1,13-0,52	200	28
7	НЦ $N=13; 4\%$		2 (ЦГ)	5-71,5	0,71-0,26	300	29
8	НЦ $N=12; 1\%$		2 (ЦГ)	11,3-116	0,52-0,33	200	30
Растворитель маловязкий ( $\eta_0 < 1 \cdot 10^{-2} \text{ П}$ )							
9	П- $\gamma$ -БГ		0,85 (ДХЭ - ДМФА)	0,7-2,7	2,5-1,8	2000	31
10	НХ		0,8 (ДМФА)	0,5-24,0	2,2-0,7	250	26
11	НЦ		0,43 (ΘА)	10-168	0,67-0,2	380	27

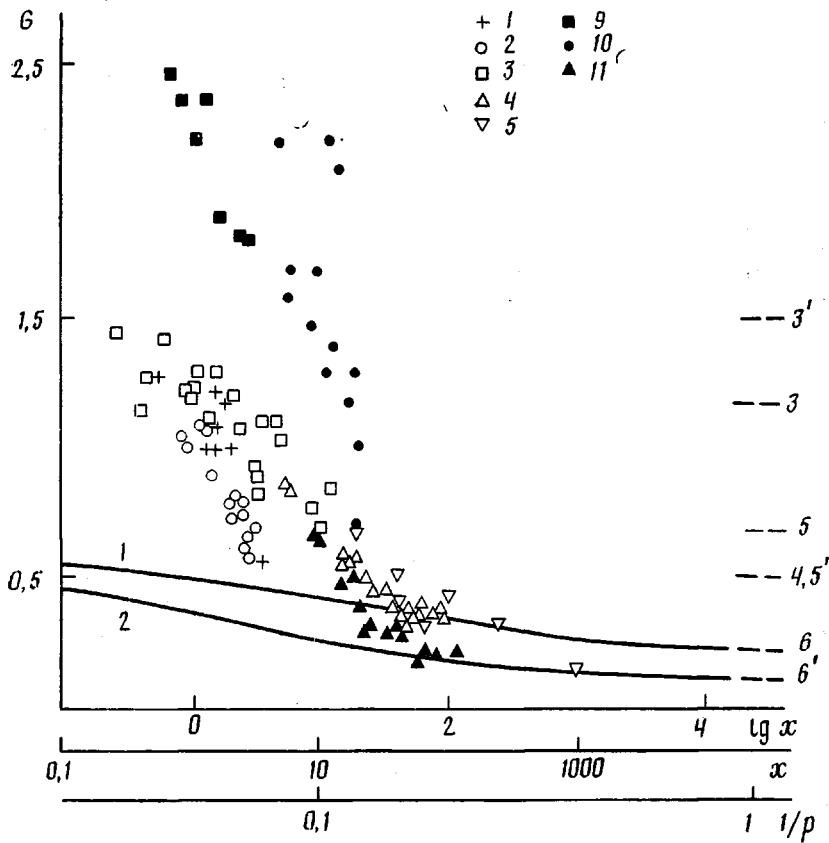


Рис. 3. Зависимость коэффициента  $G$  от параметра свернутости цепи  $x$  для молекул исследованных жесткоцепных полимеров различной структуры. Светлые точки относятся к экспериментальным данным в серной кислоте ( $\eta_0=22 \cdot 10^{-2}$  П); темные – в маловязком растворителе ( $\eta_0 \approx (0,4-0,8) \cdot 10^{-2}$  П). Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 2. 1 – теоретическая кривая для эллипсоида вращения  $G=1/2F(p)$  [32]; 2 – теоретическая кривая для многосегментарной цепи  $G=f(x)$  [33, 34]; 3, 3' – кинетически жесткая гантель (3 – по работе [9], 3' – по работе [2]); 4 – кинетически гибкая гантель [2]; 5 и 5' – кинетически жесткий гауссов клубок (трехмерный случай со слабым (5) и сильным (5') гидродинамическим взаимодействием) [11]; 6 – кинетически гибкий гауссов клубок с учетом внутренней вязкости и слабым гидродинамическим взаимодействием [13]; 6' – кинетически гибкий гауссов клубок с сильным гидродинамическим взаимодействием без учета [12] и с учетом [13] внутренней вязкости; 3, 3', 4 – для односегментной модели; 5, 5', 6, 6' – для многосегментной

Эксперимент показывает, что величина коэффициента  $G$  убывает с ростом  $M$  практически в любом исследованном полимерномологическом ряду ( $\eta_0=\text{const}$ ) [21, 23–30], хотя и гораздо медленнее, чем при вариации  $\eta_0(M=\text{const})$ , что отмечалось и ранее [3, 4, 16]. На рис. 3 показана зависимость  $G$  от степени свернутости цепи  $x=2L/A$  для всех гомологических рядов (пройден значительный интервал изменения параметра  $x \approx 0,25-1000$ ). На этом же рисунке приведены также теоретические кривые 1 и 2 зависимости  $G$  от асимметрии формы  $p=L/d$  и степени свернутости  $x$  соответственно. Кривая 1 при моделировании цепи сплошной недеформируемой частицей (эллипсоид вращения)

$$G = \frac{1}{2F(p)},$$

где  $F(p)=\frac{6v(p)}{f(p)}$  – функция Куна [32]. Кривая 2 –  $G=f(x)$  для много-

сегментной модели с учетом гидродинамического взаимодействия [33, 34].

Общий характер экспериментальной зависимости  $G=f(x)$  соответствует ходу теоретических кривых (Z-образные кривые), однако экспе-

риментальные кривые в области  $x < 10$  идут значительно выше, имея своим пределом величину  $G = 1,5 - 2,0$ , примерно втрое превышающую максимальное теоретическое значение  $G_{\max} = 0,63$  для сплошной недеформируемой частицы с предельной асимметрией формы  $\rho = \infty$  [32] или  $G = 0,5$  для многосегментной цепи при  $x \rightarrow 0$  [33, 34]. Таким образом, экспериментальные значения  $G$ , а следовательно и  $\tau$ , в области малых  $x$  не укладываются в теоретические представления для жестких недеформируемых частиц (рис. 3).

В то же время, используя уравнения (2) и (3) для коэффициента  $G$ , имеем

$$G = \frac{\tau_{\text{в.р}} RT}{2M[\eta]\eta_0} \left( \frac{\tau_{\text{в.р}}}{\tau_{\text{деф}}} + 1 \right)^{-1} \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что величина коэффициента  $G$  с изменением  $M$  может служить качественным критерием кинетической жесткости, поскольку определяется временной характеристикой ( $\tau_{\text{в.р}}/\tau_{\text{деф}} > 1$  — кинетически гибкая цепь;  $\tau_{\text{в.р}}/\tau_{\text{деф}} < 1$  — кинетически жесткая цепь).

Поскольку доля деформационного времени релаксации  $\tau_{\text{деф}}$ , связанного с внутренней вязкостью, уменьшается в общем времени  $\tau$  с ростом  $M$  ( $\tau_{\text{в.р}}/\tau_{\text{деф}}$  возрастает), согласно уравнению (7), низкомолекулярные образцы проявляют характер большей кинетической жесткости, а высокомолекулярные — меньшей, что иллюстрируют рис. 3 и табл. 2. Широкий интервал изменения приведенной длины цепи  $x$  позволил экспериментально наблюдать на последовательности гомологических рядов весь переход от кинетически жестких до кинетически гибких цепей (рис. 3) и классифицировать по величине коэффициента  $G$  структуры 1–3, 6, 9 как полимеры с высокой кинетической жесткостью, структуры 4, 5, 7, 8, 10 — как полимеры с умеренной кинетической жесткостью, а структуры 5, 11 отнести к кинетически гибким цепям (табл. 2). В области  $x < 2$  природа ДЛП ориентационная (рис. 3) (цепь не превышает сегмента). При этом  $G$  близко к значению для односегментной гантельной модели  $G = 1,17$  [9, 10]. Переходная область (ориентационно-деформационная природа ДЛП) наблюдается при  $2 < x < 100$  (рис. 3). При этом коэффициент  $G$  является функцией возрастающей степени свернутости цепи  $x$  и в указанной области  $x$  может быть выражен  $G = a + (b/\eta_0)$ , где  $b = f(\eta_0/x)$ . В области  $x > 100$  природа ДЛП деформационная, при которой кинетически гибкая цепь характеризуется практически постоянным значением  $G \approx 0,2$ . В первом приближении можно считать переходом от ориентационного характера ДЛП к деформационному середину Z-образной кривой (рис. 3), что соответствует  $x \approx 10$  (пять сегментов).

Сравнение двух экспериментальных кривых, полученных в растворителях с сильно различающимися вязкостями ( $\eta_0$  различаются в 30 раз), показывает, что при одной степени свернутости цепи значения  $G$  выше в маловязком растворителе. Это подтверждает большую кинетическую жесткость цепи в растворителях с малым  $\eta_0$  ( $G \sim 1/\eta_0$ ).

Единая молекулярная теория кинетической жесткости (внутренней вязкости) червеобразной цепи, удовлетворяющая экспериментальному изменению коэффициента  $G$  еще не построена. Можно только сказать, что полученные значения  $G = (2,0 - 0,2)$  изменяются в пределах теоретических представлений для кинетически жесткой гантели при  $x \rightarrow 0$  [2, 9, 10] и кинетически гибкой многосегментной цепи с малой [13] либо отсутствующей [12] внутренней вязкостью при  $x \rightarrow \infty$ . Однако правомерность применения этих моделей, развитых для гауссовых цепей, к рассматриваемым здесь структурам требует дополнительного обсуждения. В то же время к аналогичным выводам о наличии спектра времен релаксации, описывающего гидродинамическое поведение жестких квазицепных палочек в динамических полях, приходят авторы работ [35–37].

В заключение отметим, что в области малых длин цепей на величине  $G$  может сказываться неточность определения ММ и неучет полидисперсности (по  $M$  и по конформациям), искажающий (завышающий) численные значения  $\tau$ , а следовательно и  $G$ . Однако указанные факторы

не могут принципиально изменить основного вывода работы о проявлении крупномасштабной деформации червеобразной цепи в явлении ДЛП, связанной с внутренней вязкостью макромолекулы.

Представленные в настоящей работе результаты иллюстрируют возможность прямого определения коэффициента внутренней вязкости по зависимости времени релаксации от вязкости растворителя и подтверждают ее косвенное проявление в зависимости модельного коэффициента  $G$  от степени свернутости цепи. Эксперимент показывает также необходимость построения молекулярной теории внутренней вязкости червеобразной цепи.

Автор приносит благодарность В. Н. Цветкову и В. П. Будтову за полезную дискуссию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. chim. acta. 1945. V. 28. S. 1533.
2. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. chim. acta. 1946. V. 29. S. 71, 609.
3. Цветков В. Н., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 16.
4. Цветков В. Н., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 7. С. 1201.
5. Будтов В. П. // Вестн. ЛГУ. 1964. № 4. С. 60.
6. Будтов В. П. // Вестн. ЛГУ. 1966. № 4. С. 47.
7. Будтов В. П. // Вестн. ЛГУ. 1964. № 4. С. 152.
8. Cerf R. // J. chim. Phys. 1951. V. 48. P. 59, 85.
9. Copic M. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1382.
10. Гоглиб Ю. Я., Светлов Ю. Е. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 2. С. 317.
11. Chaeffey C. E. // J. chim. Phys. 1966. V. 63. № 10. Р. 1379.
12. Zimm B. H. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. Р. 269.
13. Cerf R. // J. Phys. Rad. 1958. V. 19. Р. 122.
14. Leray I. // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. Р. 167.
15. Leray I. // J. chim. Phys. 1960. V. 57. Р. 323.
16. Будтов В. П., Пеньков С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 42.
17. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Пономарев И. И. // Высокомол. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 755.
18. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Пономарев И. И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 810.
19. Пеньков С. Н., Степаненко В. З. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. № 4. С. 156.
20. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченко А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
21. Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 905.
22. Будтов В. П. // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975. 500 с.
23. Погодина Н. В., Цветков В. Н., Старченко Л. В., Колот В. М., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 799.
24. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1405.
25. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н., Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Леке Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 278.
26. Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Лезов А. В., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2599.
27. Коломиец И. П., Погодина Н. В., Лезов А. В., Евлампиева Н. П., Степченко Т. А., Шипина О. Г., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2494.
28. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Хрусталев А. З., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2057.
29. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2454.
30. Погодина Н. В., Лавренко П. Н., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 332.
31. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Охрименко Г. И. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1466.
32. Kuhn W., Kuhn H., Büchner P. // Ergebni. Exact. Naturwiss. 1951. B. 25. S. 1.
33. Noda I., Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. Р. 2342.
34. Светлов Ю. Е. // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 1963.
35. Rosser R. W., Nestler F. H. M., Schrag J. L., Ferry J. D. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. Р. 1239.
36. Nakajima H., Okubo N. O., Komatsubara M., Wada Y. // J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1979. V. 20. № 1. Р. 49.
37. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 57.

N. V. Pogodina

ORIENTATION-DEFORMATIONAL NATURE OF DYNAMIC  
BIREFRINGENCE IN SOLUTIONS  
OF WORM-LIKE CHAINS

S u m m a r y

The orientation-deformational nature of dynamic birefringence in solutions of worm-like chains has been experimentally confirmed. The possibility of the direct determination of the coefficient of internal viscosity of the worm-like chain from the dependence of relaxation time on solvent viscosity was shown and its indirect manifestation in relaxation time was confirmed for the dependence of the model coefficient on the degree of chain coiling.