

УДК 541.64

ПОЛУЖЕСТКИЕ ЦЕПНЫЕ МЕЛЕКУЛЫ

В. Н. Цветков

Рассматривается вопрос о том, в какой степени гидродинамическое и оптическое поведение цепных молекул в растворах может быть использовано для обнаружения и количественной характеристики их жесткости и внутренней упорядоченности их структуры.

Общие теоретические положения иллюстрируются экспериментальными данными для ряда полимеров, молекулы которых имеют жестко-цепное строение. Библиография — 106 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1674
II. Теоретические основы	1675
III. Некоторые экспериментальные результаты	1685

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что характерным свойством цепных молекул полимеров является их гибкость, т. е. способность изменять конформацию под влиянием теплового движения или под действием деформирующих сил. Именно этим свойством объясняется каучукоподобное поведение высокомолекулярных эластомеров в области температур выше их температуры стеклования. В растворах такие гибкие цепные молекулы имеют конформацию статистического клубка, который в Θ -условиях («идеальный» растворитель) может рассматриваться как «гауссов» клубок.

Свойства растворов гибких цепных молекул подробно и всесторонне изучали многие исследователи и описали в ряде обзоров и монографий¹⁻¹⁰.

В связи с развитием синтеза полимеров, пригодных для создания высокопрочных и термостойких волокон, пленок и других материалов специального назначения, за последние годы стала все более очевидной необходимость изучения морфологических и конформационных свойств макромолекул таких полимеров.

Химическое строение указанных макромолекул свидетельствуют о том, что многие из них, несмотря на цепное строение, должны иметь ограниченную гибкость, занимая промежуточное положение между абсолютно жесткими субмикроскопическими частицами (как, например, вирусы или глобулярные белки) и идеально гибкими цепными молекулами многих синтетических полимеров.

Классическими примерами таких «полужестких» цепных молекул являются молекулы производных целлюлозы, а также полипептидов и нуклеиновых кислот в спиральной конформации. До сравнительно недавнего времени наши практические сведения о жесткоцепных молекулах исчерпывались этими примерами. Однако в последние годы различными исследователями были синтезированы новые полимеры, в макромолекулах которых обнаружены свойства, характерные для полужестких цепных молекул.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

1. Конформация и жесткость молекулярной цепи

К оценке жесткости или гибкости макромолекулы можно подходить различными путями, приводящими к двум понятиям: термодинамической (равновесной) и кинетической (неравновесной) гибкости. Суждение о равновесной гибкости цепи делается на основании изучения конформации (размеров и геометрической формы), которые принимают макромолекулы в той или иной среде в равновесном состоянии.

Сведения о кинетической гибкости получают путем исследования скорости протекания процессов, переводящих макромолекулу из одной конформации в другую.

Хотя есть основание полагать, что для определенной молекулярной структуры оба типа гибкости взаимосвязаны, однако степень и характер этой связи в каждом отдельном случае требуют специального изучения.

В последующем изложении будет рассмотрен первый из двух названных типов гибкости — равновесная гибкость (и соответственно жесткость) цепных молекул. Количественной мерой равновесной жесткости молекулярной цепи может служить длина статистического сегмента A (Кун¹⁰), или персистентная длина цепи $a = A/2$ (Пород¹¹).

Длина A определяется из двух условий¹⁰. Первое из них — равенство $L = NA$, где N — число сегментов в цепи, L — ее контурная длина, т. е. длина максимально растянутой цепи без нарушения валентных углов и связей; при наличии в молекуле упорядоченной вторичной структуры (например, типа α -спиралей) имеется в виду сохранение этой структуры при таком растяжении. Второе условие формулируется так: при большой длине цепи ($L \gg A$) и отсутствии взаимодействия дальнего порядка¹² она моделируется гауссовой цепью, т. е. средний квадрат расстояний между ее концами \bar{h}^2 пропорционален ее контурной длине, $\bar{h}^2 = NA^2$. Совокупность этих двух условий приводит к равенству:

$$A = \bar{h}^2/L \quad (1)$$

действительному для гауссовой цепи.

Если контурная длина L недостаточно велика для выполнения условия $L \gg A$, $N \gg 1$ (что для жесткоцепных молекул, где A велико, может иметь место при довольно больших значениях L , т. е. в области значительных молекулярных весов), то молекулярная цепь не является гауссовой и зависимость (1) не выполняется.

В этом случае эффективным методом описания конформационных свойств молекулы является модель «персистентной» или «червеобразной» цепи¹¹ — пространственной линии постоянной кривизны. Эта кривизна характеризуется параметром a — персистентной длиной (длиной корреляции)^{11–15}; a определяется соотношением $a = -\Delta L / \ln \cos \Delta\theta$, где $\Delta\theta$ — угол между касательными к отрезку червеобразной цепи в его начальной и конечной точках. Черта означает усреднение по всем конформациям цепи, соответствующим заданным значениям L и h . Таким образом, a является мерой равновесной жесткости цепи, увеличиваясь с уменьшением свернутости последней.

Для персистентных цепей, вместо формулы (1), теория^{11, 16} приводит к соотношениям:

$$\bar{h}^2/L = A[1 - (1/x)(1 - e^{-x})] \quad (2)$$

$$6\bar{R}^2/L = A\{1 - (3/x)[1 - (2/x)\{1 - (1/x)(1 - e^{-x})\}]\} \quad (3)$$

где \bar{R}^2 — радиус инерции молекулы, $x=L/a=2L/A$. Формулы (2) и (3) применимы в любой области значений параметра x , т. е. к цепным молекулам любой длины, при условии отсутствия в них эффектов взаимодействия дальнего порядка (дальнодействия).

В предельном случае, при $x \rightarrow 0$, из (2) и (3) следует $h=L$ и $\bar{R}^2=L^2/12$, т. е. конформация молекулы подобна прямому стержню. И наоборот, в области больших x выражения (2) и (3) соответствуют свойствам гауссовых цепей — формула (2) эквивалентна формуле (1), а из (3) следует $\bar{R}^2=h^2/6$.

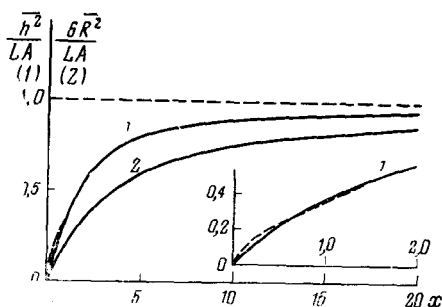


Рис. 1. Зависимость статистических размеров персистентной (червеобразной) цепи от ее контурной длины L . 1 — h^2/LA как функция параметра $x=L/A$. Сплошная кривая — по теории ¹¹, пунктирная кривая — по теории ¹⁷. 2 — $6\bar{R}^2/LA$ как функция $x=L/A$ по теории ¹⁶

Зависимости величин h^2/LA и $6\bar{R}^2/LA$ от x согласно (2) и (3) представлены кривыми 1 и 2 рис. 1.

Для сопоставления с экспериментальными данными в формулах (2) и (3) удобно заменить $L=P\lambda$, где P — степень полимеризации, λ — проекция мономерного звена на направление молекулярной цепи. Вместо (2) в этом случае получим:

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

где S — число мономерных звеньев в сегменте.

Откладывая экспериментальные значения h^2/P как функцию P , получим кривую, аналогичную кривой 1 рис. 1. Ее начальный наклон дает λ^2 , тогда как асимптотический предел $S\lambda^2$ позволяет определить S и соответственно $A=S\lambda$. Величина S может быть определена также из хода кривой, по ее отклонению от асимптотического предела при заданном значении P (это отклонение определяется значением параметра S/P). Аналогичные данные можно получить из экспериментальной зависимости $6\bar{R}^2/P$ от P .

Преимуществом рассматриваемой червеобразной модели является ее универсальность, поскольку в ней определяется гибкость молекулярной цепи без каких-либо априорных предположений о механизме этой гибкости (заторможенное или свободное вращение вокруг валентных связей, поворотная изомерия, дефекты вторичной структуры и т. п.). Напротив, по экспериментальным данным о размерах молекул (h^2 или \bar{R}^2) и степени их полимеризации P рассматриваемая теория позволяет не только оценить жесткость молекулярной цепи, но дает возможность судить и о ее конформации, поскольку при этом определяется также и проекция мономера λ .

С другой стороны, можно показать, например, что для молекулярной цепи с заторможенным вращением персистентная модель приводит к тем же результатам, что и вычисление h^2 методом статистической механики в поворотно-изомерном приближении. Такой метод в применении к цепям любой длины был недавно разработан Флори ¹⁸ и использован для вычисления молекулярных размеров некоторых полимеров ^{17, 19}. Результаты приведены в виде графика зависимости h^2/nl^2 от n ($1 < n < \infty$), где n — число валентных связей в цепи с валентным углом $\pi - \theta$ между соседними связями, l — длина связи. Этот график легко может быть преобразован в зависимость $h^2/AL = f(x)$, если учесть, что в рассматри-

ваемом случае $x = 2n \cos^2 \frac{\theta}{2} / \lim_{n \rightarrow \infty} (\overline{h^2}/nl^2)$, $A = l \lim_{n \rightarrow \infty} (\overline{h^2}/nl^2) / \cos \theta/2$ и

$L = nl \cos \theta/2$. Кривая $\overline{h^2}/Al = f(x)$ для полиэтиленовой цепи по данным работы ¹⁷ представлена на рис. 1 (пунктирная кривая). В области $0,5 < x < \infty$ она совпадает с кривой 1, определяемой формулой (2). Различие в моделях заметно лишь для весьма коротких цепей, для которых $x < 0,5$ и $n < 3$, т. е. в области молекулярных весов, не имеющей практического значения.

Следует учесть, что все рассмотренные зависимости (1) — (3), характеризующие жесткость цепи (близкодействие), предполагают отсутствие эффектов дальнегодействия в молекуле и поэтому, строго говоря, применимы только к цепным молекулам, находящимся в Θ -растворителе.

В термодинамически хороших растворителях вследствие эффектов исключенного объема (дальнегодействия) размеры молекулярных клубков увеличиваются и молекулярные цепи уже не являются гауссовыми ¹². В той области молекулярных весов, где в Θ -условиях соблюдается зависимость (1), в хороших растворителях она не выполняется и может быть заменена ¹ зависимостью (4):

$$\overline{h^2} = N^{1+\varepsilon} \cdot A^2 = A^{1-\varepsilon} L^{1+\varepsilon} \quad (4)$$

где $0 < \varepsilon < 0,2$ и ε не зависит от L ¹².

В работе ²⁰ авторы приходят к заключению, что в очень хороших растворителях параметр ε может достигать значения $1/3$. Из (4) следует, что эффект исключенного объема приводит к возрастанию $\overline{h^2}/L$ с увеличением L , т. е. он вызывает отклонение от гауссовых свойств того же характера, как и близкодействие (жесткость цепи), описываемое формулами (1) — (3). Однако отклонения от гауссовых свойств, обусловленные жесткостью цепи, проявляются в области малых молекулярных весов и исчезают при их возрастании. Напротив, эти отклонения, обусловленные дальнегодействием, монотонно возрастают с молекулярным весом и потому проявляются в области больших молекулярных весов. Это обстоятельство позволяет (по крайней мере в принципе) различать эффекты близкодействия и дальнегодействия по ходу зависимости $\overline{h^2}/L$ от L .

Эффекты дальнегодействия (неидеальность растворов) оказывают решающее влияние на конформации гибких цепных молекул и подробно рассмотрены для таких молекул в ряде монографий ^{1, 4-8, 12}. Напротив, для жесткоцепных полимеров эффект исключенного объема, даже в хороших растворителях, выражен относительно слабо, и в ряде случаев его можно не принимать во внимание.

В соответствии с формулами (2) и (3) изучение конформационных свойств и жесткости персистентных цепей требует экспериментального определения их молекулярного веса (степени полимеризации P) и радиусов инерции $\overline{R^2}$. Определение первой характеристики не встречает особых затруднений и может быть выполнено одним из хорошо известных методов ¹.

Значительно сложнее задача определения $\overline{R^2}$. Непосредственным методом, который может быть использован для этого, является изучение угловой асимметрии светорассеяния полимера в растворе ¹. Однако следует иметь в виду, что эти измерения обычно связаны со значительными экспериментальными погрешностями, поскольку они должны быть про-

ведены в области сравнительно малых молекулярных весов (здесь проявляется отклонение от гауссовых свойств), в которой эффект асимметрии светорассеяния незначителен и легко затушевывается присутствием ничтожного количества пыли, образованием молекулярных ассоциатов или следов нерастворившегося полимера, а также другими случайными факторами. Поэтому, хотя в литературе известны работы (главным образом с производными целлюлозы), в которых определялись размеры и жесткость молекул методом асимметрии светорассеяния с использованием теоретических зависимостей (2) и (3), однако результаты их не всегда надежны, а иногда и труднообъяснимы²¹⁻²³.

Другим методом определения жесткости молекулярной цепи является непосредственное измерение ее персистентной длины $a = A/2$ с использованием малоуглового рассеяния рентгеновых лучей²⁴. Этот метод до сих пор имел лишь ограниченное значение, так как помимо сложности экспериментальной техники он применим лишь к полимерам, рассеивающая способность которых достаточно сильно отличается от таковой для чистого растворителя. В связи с этим представляется закономерным, что при изучении конформации молекул в растворах более широкое распространение приобрели гидродинамические методы.

2. Гидродинамические свойства цепных молекул

Обычно о жесткости цепных молекул судят по их гидродинамическим свойствам в растворах, рассматривая зависимости коэффициентов седиментации $[S]$, диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса M .

Проще всего эти зависимости могут быть представлены в форме эмпирических выражений Марка — Куна (М-К):

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot M^{\alpha} \quad (5)$$

$$D = K_D \cdot M^{-\beta} \quad (6)$$

$$[S] = K_s \cdot M^{1-\beta} \quad (7) \quad \blacktriangle$$

При измерениях в Θ -условиях, т. е. в отсутствие эффекта исключенного объема, высокие значения α и β свидетельствуют о заметном влиянии эффекта протекания, т. е. о «рыхлом» строении молекулярного клубка, и потому могут служить показателем повышенной жесткости молекулярной цепи.

Однако в неидеальных растворителях объемные эффекты приводят к осмотическому разбуханию клубка и к соответствующему увеличению показателей α и β , т. е. действуют в ту же сторону, что и повышение жесткости цепи. Поэтому для нахождения истинной («скелетной») жесткости молекулярной цепи влияние объемных эффектов должно быть исключено.

В случае гибких цепных полимеров, молекулы которых даже в хороших растворителях свернуты в достаточно компактные клубки, гидродинамическое взаимодействие внутри клубка велико и эффект протекания практически отсутствует. Для таких молекул влияние объемных эффектов может быть исключено экстраполяцией гидродинамических свойств на область низких молекулярных весов с использованием теории эффектов исключенного объема^{12, 25}. Для этой цели к вискозиметрическим данным можно применить уравнение (8)²⁶:

$$[\eta]/M^{1/2} = (LA/M)^{3/2} \cdot \Phi + 0,51 \Phi \cdot B \cdot M^{1/2} \quad (8) \quad \blacktriangle$$

При использовании данных по седиментации или диффузии можно применить формулу (9) ²⁷:

$$(DM^{1/2})^{-1} \equiv (1 - \bar{v}\rho) M^{1/2}/[S]RT = (\eta_0 P_0/kT) [(LA/M)^{1/2} + 0,2 BM^{1/2}] \quad (9)$$

или (10) ²⁸:

$$(DM^{1/2})^{-3} = (\eta_0 P_0/kT)^3 [(LA/M)^{3/2} + 0,51 BM^{1/2}] \quad (10)$$

Здесь $\Phi = 2,8 \cdot 10^{23}$, $P_0 = 5,11$, B — параметр термодинамического взаимодействия полимер — растворитель, η_0 — вязкость растворителя, L — конформационная длина молекулы.

Откладывая левую часть формул (8), (9) или (10), как функцию $M^{1/2}$, по отрезку, отсекаемому полученной кривой на оси ординат, можно определить невозмущенные размеры молекулярной цепи и соответственно ее жесткость, определяемую величиной A . Однако для жесткоцепных полимеров такой метод не применим, поскольку для них обычно (хотя и не всегда) существенную роль играет эффект протекания.

К счастью, для жесткоцепных молекул эффект исключенного объема даже в термодинамически хороших растворителях во многих случаях не играет существенной роли и им, в первом приближении, можно пренебречь. В таких условиях для оценки жесткости цепи может быть использована теория гидродинамических свойств червеобразных цепей, разработанная Куном ²⁹, Стокмайером и Хирстом ³⁰ (К-С). В области достаточно больших молекулярных весов, когда молекула может быть моделирована гауссовой цепью, теория К-С приводит к выражениям:

$$M/[\eta] = \Phi^{-1} \{ (M/LA)^{3/2} M^{1/2} + 0,93 [\ln(A/d) - 1,43] (M/L)^2 A^{-1} \} \quad (11)$$

$$DM/RT = (1,843/3\pi\eta_0 N_A) (M/LA)^{1/2} M^{1/2} + \\ + (3\pi\eta_0 N_A)^{-1} (M/L) [\ln(A/d) - 1,43] \quad (12)$$

Кроме величин L и A , характеризующих конформацию и жесткость цепи, формулы (11) и (12) содержат диаметр d червеобразной модели, учет которого необходим для правильного описания ее гидродинамических свойств.

Откладывая левую часть выражения (11) или (12) как функцию $M^{1/2}$, по наклону полученной прямой можно определить M/LA , т. е. оценить жесткость цепи. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно определить A/d и, следовательно, диаметр цепи d .

Формулы (11), (12) показывают, что в области весьма больших молекулярных весов, когда первый член правой части (зависящий от M) намного больше второго, зависимость коэффициентов диффузии и вязкости от молекулярного веса описывается уравнениями (5) — (7) с показателем степени $\alpha = \beta = 0,5$. Впрочем следует иметь в виду, что в неидеальных растворителях с увеличением M возрастает роль эффектов исключенного объема; это приводит к значениям α и β большим, чем 0,5. Этот эффект, по-видимому, наблюдается в растворах высокомолекулярной дезоксирибонуклеиновой кислоты ^{31, 32}.

При не слишком больших M и значительной жесткости цепи роль второго члена правой части формул (11) и (12) становится заметной, чему соответствует увеличение показателя α в формуле (5) до значений, близких к единице (производные целлюлозы, ДНК).

Наконец, для весьма жестких цепных молекул в области малых молекулярных весов, когда длина цепи $L \leq A$, но много больше диаметра d

(слабоизогнутый тонкий стержень), теория³⁰ приводит к выражению:

$$[\eta] = 2\pi N_A L^2 [45 (M/L) (\ln(L/d) - 1,03)]^{-1} \cdot [1 - f(L/A)] \quad (13)$$

из которого следует, что показатель степени в формуле (5) лежит в области между 1 и 2. Этот случай действительно реализуется, например, для молекул полипептидов в спиральной конформации³³. Таким образом, для перечисленных общеизвестных жесткоцепных полимеров были получены высокие значения показателя α в уравнении (5).

Однако этот факт отнюдь не следует рассматривать как общее правило, поскольку для гауссовых цепей значения α и β определяются внутримолекулярным гидродинамическим взаимодействием, которое зависит не только от степени свернутости цепи L/A , но и от ее диаметра d .

Так, из формул (11) и (12) следует, что если молекулярная цепь имеет диаметр d , сравнимый с длиной сегмента A (например, $A \approx 4d$, $\ln(A/d) = 1,43$), то, независимо от жесткости цепи, показатели степени α и β в уравнениях (5) — (7) будут близки к 0,5. Подобная ситуация имеет место, например, для олигомеров с гибкими цепными молекулами^{34–37}. Как будет показано ниже, она может проявляться и для некоторых жесткоцепных полимеров, имеющих большую длину сегмента A (графтполимеры)³⁸.

Из изложенного выше следует, что для цепных молекул величины вязкости и поступательного трения и зависимости их от молекулярного веса могут быть весьма различными. Они определяются основными параметрами цепи — диаметром, контурной длиной и длиной сегмента, а также зависят от термодинамического взаимодействия молекул с растворителем. Поэтому для количественного определения жесткости, конформации и внутренней структуры макромолекул использование только гидродинамических свойств в ряде случаев оказывается недостаточным.

Получаемая информация становится значительно более полной, если изучение гидродинамических свойств растворов дополняется исследованием их динамооптических и электрооптических свойств.

3. Динамооптические свойства цепных молекул³⁹

Длина сегмента A , или персистентная длина $a = \frac{A}{2}$, являясь мерой равновесной жесткости главной цепи молекулы, в известной степени отражает и другое важное свойство — ориентационный порядок в молекуле. Однако более непосредственной и значительно более чувствительной мерой ориентационной упорядоченности структуры молекулы является оптическая анизотропия.

Оптическая анизотропия цепной молекулы полимера измеряется разностью двух ее главных поляризуемостей γ_1 — γ_2 в направлениях, параллельном вектору h , соединяющему концы цепи, и перпендикулярном ему.

Для наиболее простой модели — гауссовой цепи²⁹ — оптическая анизотропия молекулы в равновесной конформации не зависит от ее контурной длины, т. е. молекулярного веса, и близка к анизотропии сегмента α_1 — α_2 :

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (14)$$

Разность поляризуемостей сегмента α_1 — α_2 зависит от анизотропии мономерного звена a_{\parallel} — a_{\perp} и числа мономерных звеньев S , составляющих сегмент:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S (a_{\parallel} - a_{\perp}) \quad (15)$$

Поэтому для молекул с повышенной жесткостью (т. е. имеющих большое значение S) характерно наличие большой оптической анизотропии.

С другой стороны, было показано, что набухание молекул в хороших растворителях, сильно изменяющее их размеры и гидродинамические свойства, практически не влияет на их оптическую анизотропию^{1, 39, 40}. Поэтому анизотропия может служить мерой истинной скелетной жесткости молекулярной цепи, независимо от эффектов исключенного объема, т. е. термодинамического взаимодействия молекулы с растворителем.

Очень важно, что анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$, а вместе с ней и анизотропия молекулы, может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от степени и характера упорядоченности валентных связей мономерного звена относительно направления главной цепи. Поэтому оптическая анизотропия является мерой осевого ориентационного порядка в расположении структурных элементов молекулы — как основной цепи, так и ее боковых групп.

В системе, имеющей одноосный ориентационный порядок, степень этого порядка Q , как известно⁴¹, равна:

$$Q = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \vartheta} - 1) \quad (16)$$

где ϑ — угол отклонения продольной оси структурного элемента (сегмента) системы от направления преимущественной ориентации (т. е. от направления вектора h в молекуле). $\overline{\cos^2 \vartheta}$ является величиной, полученной усреднением по всем ориентациям сегментов в молекуле, при заданном значении \bar{h}^2 и L .

Из (15) и (16) следует простая зависимость между степенью ориентационного порядка Q и анизотропией молекулы:

$$Q = (\gamma_1 - \gamma_2)/P (a_{\parallel} - a_{\perp}) \quad (17)$$

где P — степень полимеризации.

Экспериментально анизотропия молекулы, описываемой гауссовой цепью, может быть определена измерением двойного лучепреломления Δn в потоке в растворе исследуемого полимера с последующим вычислением по формуле Куна¹⁰:

$$\Delta n/\Delta \tau = \Delta n/g (\eta - \eta_0) = [n]/[\eta] = \{4\pi (n_s^2 + 2)^2/45kTn_s\} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (18)$$

Здесь $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$ — эффективное напряжение сдвига в потоке с градиентом скорости g ; $[n]$ — характеристическое двойное лучепреломление раствора; $[n] = (\Delta n/g\eta_0 c)_{c \rightarrow 0}$, где c — концентрация.

Если показатель преломления полимера n_h отличается от показателя преломления растворителя n_s , возникает дополнительная, положительная по знаку, анизотропия молекулы, вызванная оптическим взаимодействием участков цепи между собой — «эффект формы»^{39, 42}.

Суммарный эффект формы складывается из двух частей — эффекта «макроформы» и эффекта «микроформы». Первый из них вызван взаимодействием достаточно удаленных по цепи участков (оптическое дальное действие) и определяется асимметрией формы макромолекулярного клубка в целом. Приведенное двойное лучепреломление макроформы для гауссовой цепи равно:

$$([n]/[\eta])_f = [0,058 \Phi (n_s^2 + 2)^2 (n_h^2 - n_s^2)^2 / \pi \rho^2 N_A R T n_s^3] (M/[\eta]) \quad (19)$$

где Φ — коэффициент Флори, ρ — плотность полимера. Для данной си-

стемы полимер — растворитель эффект макроформы пропорционален $M/[\eta]$ и потому растет с молекулярным весом.

Эффект «микроформы» вызван оптическим взаимодействием соседних по цепи участков молекулы. В отличие от эффекта макроформы приведенное двойное лучепреломление микроформы для гауссовой цепи не зависит от молекулярного веса, но пропорционально молекулярному весу сегмента $M_s = A(M/L)$ и, следовательно, увеличивается с жесткостью цепи:

$$([n]/[\eta])_{fs} = [(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2 / 180 \pi R T n_s^3 \rho] (L_2 - L_1)_s \cdot M_s \quad (20)$$

где $(L_2 - L_1)$ — коэффициент асимметрии формы сегмента.

В суммарном, экспериментально наблюдаемом эффекте формы основную роль для гибкоцепных молекул играет анизотропия макроформы [формула (19)], тогда как для молекул с повышенной скелетной жесткостью цепи — анизотропия микроформы [формула (20)]. Поэтому для жесткоцепных молекул экспериментальное измерение эффекта микроформы является независимым методом определения скелетной жесткости молекулярной цепи.

Характерной особенностью эффекта макроформы является его резкое уменьшение с увеличением концентрации раствора^{1, 43}. Напротив, приведенная величина двойного лучепреломления микроформы $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{fs}$ мало меняется с концентрацией^{39, 42}. Поэтому изучение концентрационной зависимости двойного лучепреломления формы позволяет оценить относительные роли его макро- и микросоставляющих и получить сведения о жесткости исследуемого полимера.

Если контурная длина L цепной молекулы не очень велика по сравнению с длиной ее сегмента A (т. е. условие $h \ll L$ не выполняется), то ее уже нельзя рассматривать как гауссову цепь и применять к ней формулу Куна (14).

В этом случае разность главных поляризуемостей $(\gamma_1 - \gamma_2)_L$ молекулы длиной L вычисляется по теории персистентной анизотропии⁴⁴, приводящей к соотношению:

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_L = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) (1 - e^{-5x/6}) = a\beta_0 x \left[1 - \frac{5}{12}x + \frac{25}{216}x^2 - \frac{125}{5184}x^3 + \dots \right] \quad (21)$$

где $x = L/a$, $a = A/2$, $\beta_0 = (\alpha_1 - \alpha_2)/A$ — анизотропия единицы длины цепи.

В отличие от гауссовых цепей анизотропия персистентной цепи возрастает с увеличением ее длины L (и, следовательно, молекулярного веса), стремясь (при $x \rightarrow \infty$) к предельному значению $\frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)$, соответствующему анизотропии гауссовой цепи. Соответствующая зависимость представлена на рис. 2 кривой 1, где отношение $(\gamma_1 - \gamma_2)_L / a\beta_0$ представлено в виде функции параметра x . Начальный наклон кривой, очевидно, равен 1, предельное значение равно $6/5$.

Если откладывать значения $(\gamma_1 - \gamma_2)_L$ как функцию контурной длины L молекулы, то, согласно (21), начальный наклон полученной кривой определит величину β_0 , тогда как асимптотический предел дает значение $\frac{6}{5} a\beta_0$.

Следует иметь в виду, что согласно теории [формула (21)] уменьшение молекулярной анизотропии с укорочением цепи, в отличие от гидродинамических свойств, определяется только параметром $x = L/a$, а не абсолютным значением длины сегмента A . Следовательно, это явление должно иметь место не только для жестких, но также и для гибких цеп-

ных молекул, в области достаточно малых молекулярных весов (олигомеры). В действительности уменьшение анизотропии в потоке с уменьшением молекулярного веса было экспериментально обнаружено у олигомеров с гибкими цепными молекулами³⁷, хотя при этом их гидродинамическое поведение не имело каких-либо особенностей.

Это явление имеет особенно важное значение для жесткоцепных молекул (большое A), поскольку в этом случае оно должно наблюдаться

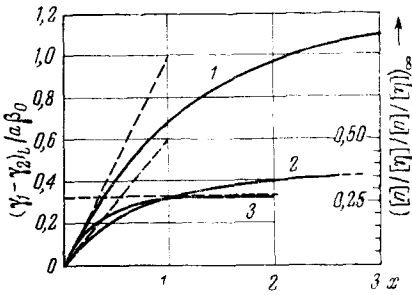


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической анизотропии персистентной цепи $(\gamma_1 - \gamma_2)_L$ и приведенного двойного лучепреломления раствора $[n]/[\eta]$ от параметра $x = L/a$. 1 — $(\gamma_1 - \gamma_2)_L / a\beta_0$ в зависимости от x ; 2 — $[n]/[\eta]_L / [n]/[\eta]_{x \rightarrow \infty}$ в зависимости от x ; 3 — $(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_L / a\beta_0$ в зависимости от x .

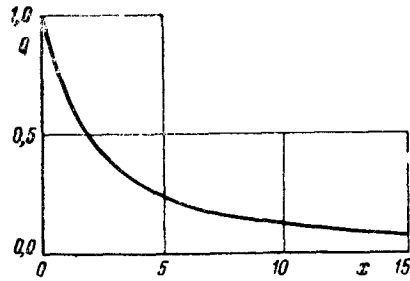


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени внутримолекулярного ориентационного порядка Q от параметра $x = L/a$ для персистентной цепи

в области достаточно больших молекулярных весов и может служить прямым доказательством повышенной скелетной жесткости цепи.

В соответствии с зависимостью (21), в отличие от гауссовых клубков [формула (18)], приведенное двойное лучепреломление в потоке $([n]/[\eta])_L$ в растворе персистентных цепей должно возрастать с молекулярным весом, стремясь при $x \rightarrow \infty$ к предельному значению $([n]/[\eta])_{\infty}$, определяемому формулой (18).

Для жестких червеобразных цепей ($A \gg d$) в области малых x ($x < 3$) это возрастание определяется формулой:

$$([n]/[\eta])_L = (4\pi/45 kTn_s) (\gamma_1 - \gamma_2)_L \cdot F(x) \cdot (n_s^2 + 2)^2 \quad (22)$$

Здесь $F(x)$ — табулированная⁴⁴ функция, отражающая изменение геометрической асимметрии молекулы с увеличением ее длины, величина $(\gamma_1 - \gamma_2)_L$ определяется по уравнению (21).

Зависимость $([n]/[\eta])_L / [n]/[\eta]_{\infty}$ от x , согласно (22), представлена кривой 2 рис. 2. Начальный наклон полученной кривой равен 0,5, асимптотический предел равен 1.

Сравнение экспериментальной зависимости двойного лучепреломления от молекулярного веса с теоретической (22) позволяет определить анизотропию единицы длины β_0 и персистентную длину $a = A/2$ молекулярной цепи.

Формула (21) позволяет также в наглядной форме представить изменение степени внутримолекулярного ориентационного порядка Q с ростом длины цепи. Сопоставляя (21), (17) и (14) и учитывая, что $P/S = x/2$, получим:

$$Q = (6/5x)(1 - e^{-5x/6}) \quad (23)$$

Зависимость Q от x , согласно (23), представлена на рис. 3. С увеличением x степень упорядоченности резко падает от значений, близких к единице, до величин, близких к нулю.

Значения $Q \approx 1$ характерны для систем с весьма совершенной упорядоченностью структуры, которая имеет место, например, в идеальных пространственных монокристаллах.

Менее совершенный, однако все же весьма высокий ориентационный порядок осуществляется в жидкокристаллических (мезоморфных) системах; так, для нематической мезофазы величина Q лежит в пределах 0,4—0,7⁴¹.

Как следует из графика рис. 3, тот же уровень ориентационной упорядоченности в структуре цепных молекул может осуществляться в области молекулярных весов, где x не превышает нескольких единиц. В настоящее время можно назвать несколько примеров (см. ниже) весьма жестких цепных молекул, для которых эта область соответствует молекулярным весам в десятки и даже сотни тысяч.

Для таких «кристаллоподобных» полимерных молекул степень внутримолекулярного ориентационного порядка соответствует уровню надмолекулярной организации нематической мезофазы.

Однако для подавляющего большинства гибкоцепных полимеров уже при $P \approx 10^3$ Q имеет порядок величины 0,01 и убывает при дальнейшем возрастании молекулярного веса. Такая малая степень ориентационного порядка может быть обнаружена и измерена лишь с использованием столь чувствительной величины, как оптическая анизотропия молекулы, определяемая по двойному лучепреломлению в потоке.

Рассмотренные особенности в оптических свойствах жесткоцепных молекул, предсказываемые теорией, не зависят ни от эффектов исключенного объема, ни от гидродинамического взаимодействия в молекулярной цепи. Поэтому использование этих свойств для характеристики жесткости и упорядоченности структуры молекулы не осложняется необходимостью учета термодинамического качества растворителя и эффекта протекания.

4. Электрооптические свойства

При рассмотрении упорядоченности структуры макромолекул следует отличать ориентационно осевой порядок от ориентационно-дипольного. Многие цепные молекулы содержат полярные группы или связи и при наличии осевого порядка во взаимных ориентациях этих групп макромолекула должна была бы иметь большой суммарный дипольный момент. Однако для гибких цепных молекул этого обычно не наблюдается. Одной из причин может быть взаимная компенсация локальных и групповых моментов при их векторном сложении. Основной причиной является гибкость макромолекулы, приводящая к тому, что локальные полярные группы молекулы во внешнем электрическом поле практически ориентируются независимо одна от другой. При этом дипольная поляризация молекулы в электрическом поле просто равна сумме поляризаций ее полярных звеньев и практически не отличается от поляризации жидкого мономера равной массы.

В случае жесткоцепных молекул ситуация может быть существенно отличной. Вследствие жесткости молекулярной структуры ориентации полярных групп молекулы в электрическом поле не независимы одна от другой, но взаимно коррелированы в большей или меньшей степени по молекулярной цепи или ее участкам (сегментам). Поэтому если векторная сумма локальных групповых моментов не равна нулю, т. е. если

осуществляется их ориентационно-полярный порядок внутри молекулы, то последняя может иметь значительный дипольный момент и под действием электрического поля вращаться как жесткая частица.

Заметим, что описываемые свойства молекулы зависят не только от ее равновесной жесткости, но в значительной степени также и от кинетической.

В растворах таких полярных жесткоцепных молекул в электрическом поле E возникает большое двойное лучепреломление (эффект Керра). Величина Δn и знак двойного лучепреломления зависят от величины и знака оптической анизотропии молекулы $\gamma_1 - \gamma_2$, а также от величины ее дипольного момента μ и угла θ , образуемого осью диполя с оптической осью молекулы⁴⁵:

$$(\Delta n/cE^2)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} = \frac{\pi N_a}{15n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{M} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (24)$$

Здесь c — концентрация, n — показатель преломления, ϵ — диэлектрическая постоянная раствора.

Экспериментальное изучение этого эффекта и сопоставление результатов с данными по двойному лучепреломлению в потоке позволяет получить сведения о величине и направлении молекулярного диполя и сделать дополнительные выводы о конформации, жесткости и упорядоченности структуры молекулы.

Моделируя полужесткую молекулу персистентной цепью, можно связать^{11, 46} величину ее дипольного момента μ с контурной длиной цепи $L = ax$ теоретическим соотношением:

$$\overline{\mu^2} = (\mu_0 S)^2 (x - 1 + e^{-x})/2 \quad (25)$$

или

$$\overline{\mu^2}/L = (\mu_s^2/A)[1 - (1 - e^{-x})/x] \quad (26)$$

где μ_0 — составляющая дипольного момента мономерного звена вдоль оси молекулы, S — число мономерных звеньев в ее сегменте, μ_s — дипольный момент сегмента.

Экспериментальное изучение зависимости дипольного момента μ от молекулярного веса M и сопоставление этой зависимости с теоретической [формулы (25), (26)] позволяет определить персистентную длину цепи a и таким образом оценить жесткость молекулы на основании электрооптических данных.

В периодическом электрическом поле растворы жесткоцепных полярных молекул обнаруживают частотную зависимость эффекта Керра, свидетельствующую о наличии релаксационных явлений в процессе ориентации диполей. Изучение частотной зависимости дает возможность определить вращательную подвижность молекул и получить дополнительные данные о их конформации и жесткости.

III. НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Целлюлоза и ее производные

Как сказано выше, целлюлоза и ее производные уже с давних пор служат наиболее известным, «классическим» примером цепных молекул с повышенной скелетной жесткостью. Это свойство непосредственно следует из геометрии ее молекулярной цепи, представленной на рис. 4.

Мономерным звеном является глюкозный цикл, с двумя прилегающими валентными связями OC_1 и OC_4 , вокруг которых возможно вращение. Для вычисления статистических размеров цепи ее мономерное

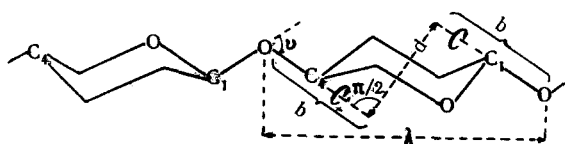


Рис. 4. Конформация целлюлозной цепи. λ — проекция мономерного звена на направление цепи, $b=2,7$ Å — длина «эффективной связи», вокруг которой возможно вращение; $d=1,45$ Å — длина «эффективной связи», вокруг которой вращение невозможно

звено может быть заменено ⁴⁷ эквивалентным «эффективным» звеном, состоящим из двух параллельных связей $b=2,7$ Å, вокруг которых происходит вращение, и одной связи $d=1,45$ Å (нормальной к двум первым), вокруг которой вращения нет. Используя эту схему, можно пока-

зать, что для достаточно длинной цепи с полной свободой вращения вокруг связей OC_1 и OC_4 (т. е. «связей» b), средний квадрат расстояния между ее концами $\overline{h_f^2}$ равен ⁴⁷:

$$\overline{h_f^2} = P[d^2 + (2b)^2(1 + \cos \vartheta)/(1 - \cos \vartheta)], \quad (27)$$

где P — число мономерных звеньев в цепи, $\pi - \vartheta$ — валентный угол между соседними связями OC_1 и OC_4 .

Подставляя значения b и d и полагая $\vartheta = 70^\circ$, получим $\overline{h_f^2} = 62P \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, а для длины сегмента целлюлозной цепи с полной свободой вращения

$$A_f = \overline{h_f^2}/P\lambda = \overline{h_f^2}/P \left(2b \cos \frac{\vartheta}{2} + d \sin \frac{\vartheta}{2} \right) = 12 \text{ Å}$$

Это значение A_f соответствует числу мономерных звеньев в сегменте $S_f = 2,5$.

Для карбоцепного полимера, не содержащего циклов в цепи, при условии полной свободы вращения аналогичный расчет дает ¹:

$$A_f = l(1 + \cos \vartheta)/(1 - \cos \vartheta) \sin \vartheta/2,$$

что при $\vartheta = 70^\circ$ и $l = 1,54$ Å приводит к значению $A_f = 3,8$ Å.

Таким образом, даже при полной свободе вращения длина сегмента целлюлозной цепи более чем в три раза должна превосходить длину сегмента гибкого карбоцепного полимера.

К аналогичному выводу можно прийти, рассматривая возможные конформации другого линейного полисахарида — амилозы. Однако в этом случае теоретические значения оказываются менее определенными, поскольку в случае амилозы возможно образование спиральных структур ⁴⁸.

Реальные полимерные цепи в Θ -растворителе имеют невозмущенные размеры $(\overline{h_\Theta^2})^{1/2}$, которые вследствие заторможенности вращения превосходят размеры цепей при свободном вращении:

$$\overline{h_\Theta^2}/\overline{h_f^2} = \sigma^2$$

где σ — фактор заторможенности вращения. Многие гибкие карбоцепные полимеры характеризуются значениями σ , лежащими в области $\sigma^2 \approx 4-5$, что соответствует длинам их сегментов $A = A_f \cdot \sigma^2 \approx 15-20$ Å ^{1, 25, 49}.

Вопрос о значении фактора заторможенности σ для производных целлюлозы в последнее время был предметом дискуссии. Наиболее теоретически обоснованным методом определения σ является непосред-

ТАБЛИЦА 1

Длина сегмента A , число S мономерных звеньев в сегменте и фактор заторможенности вращения для молекулярных цепей некоторых производных полисахаридов, полученные из измерений асимметрии светорассеяния

Полимер	Растворитель	$A \cdot 10^8$ см	S	σ	Ссылки на литературу
Тринитроцеллюлоза	Ацетон	230	44	4,4	51
	Ацетон	235	45	4,4	52
	Ацетон	233	44	4,4	53
	Этилацетат	234	44	4,4	54
	Изоамилацетат	216	42	4,25	53
	Диоксан	220	43	4,3	53
	Нитробензол	58	11,2	2,2	53
Трикарбанилатцеллюлоза	Смесь диоксан — метанол (θ -растворитель)	268	52	4,7	55
Трикарбанилатамилоза	Смесь диоксан — метанол (θ -растворитель)	414	80	5,8	55
Ацетатамилоза	Нитрометан	100	19	2,9	56

венное измерение невозмущенных радиусов инерции молекул \bar{R}^2 по асимметрии их светорассеяния в растворах. Такие измерения для полисахаридов связаны со значительными методическими трудностями^{21–23} и, по-видимому, по этой причине довольно немногочисленны. Некоторые примеры приведены в табл. 1. Величины $A = S \cdot \lambda$ вычислены по экспериментальным значениям $\bar{R}^2/P = \frac{1}{6} S \lambda$, полученным в области предельно больших P [формулы (3) и (2')]. При этом величины λ приняты равными 5,15 и 3 Å для целлюлозной и амилозной цепей соответственно (значение $\lambda = 3$ Å соответствует спиральной модели амилозной цепи^{48, 50}). Здесь же представлены соответствующие значения фактора заторможенности $\sigma = (A/A_f)^{1/2}$.

Величины A для полисахаридов на порядок превосходят соответствующие значения, найденные методом светорассеяния для большинства гибких карбоцепных полимеров¹. Фактор заторможенности вращения σ в полиглюкозных цепях, по данным светорассеяния, во многих случаях вдвое и более превосходит значения σ для гибкоцепных полимеров^{1, 25, 49}.

Вывод о повышенной жесткости молекул производных целлюлозы^{51–56} согласуется также с гидродинамическими свойствами их растворов. Так, показатель степени α в уравнении Марка — Куна (5) для многих из них близок⁴⁹ к единице, что обычно связывают с влиянием протеканности, тогда как эффекту исключенного объема (неидеальность растворителя) приписывают меньшее значение^{53, 55}.

В то же время в ряде работ^{53, 57–60} было отмечено сильное влияние специфических свойств растворителя и температуры на невозмущенные размеры (т. е. скелетную жесткость) молекул производных целлюлозы.

В последние годы получает распространение другая точка зрения на жесткость молекул производных целлюлозы, основанная на использовании вискозиметрических данных для определения их невозмущенных размеров²⁵. При этом высказывается предположение, что высокое значение показателя α в формуле (5) и большие размеры молекул, наблюдаемые экспериментально у полисахаридов, являются следствием не их повышенной жесткости, а вызваны исключительно сильным влиянием объемных эффектов, поскольку современные теории в принципе допускают значение $\epsilon = 1/3$ в формуле (4), и соответственно $\alpha = 1$ в фор-

муле (5) за счет неидеальности раствора²⁰. Вторым априорным допущением, которое при этом делают, является предположение о практически полной непротекаемости молекул производных целлюлозы в растворах, подобно молекулярным клубкам гибких цепных полимеров. Исходя из этого невозмущенные размеры молекул определяют из вискозиметрических данных экстраполяцией последних на область низких молекулярных весов с использованием формулы (8). Невозмущенные размеры и фактор заторможенности σ , получаемые в результате такой процедуры, оказываются близкими к соответствующим величинам для гибких карбоцепных полимеров, и на этом основании делают вывод об отсутствии повышенной жесткости у молекулярных цепей целлюлозы и ее производных^{25, 61-64}.

Недавно Флори⁶⁵ подверг справедливой критике изложенную точку зрения, указав, что она, кроме необоснованного пренебрежения эффектом протекания в молекулах производных целлюлозы, игнорирует также отклонения от гауссова поведения их цепей в области малых молекулярных весов — факторов, наличие которых делает совершенно незаконным применение формулы (8). В действительности сильное влияние протекаемости на гидродинамические свойства молекул было показано для ряда полисахаридов^{66, 67}.

Отклонения от гауссова поведения в области малых молекулярных весов для цепей полисахаридов было доказано в ряде работ⁵¹⁻⁵⁵ путем прямого определения их размеров методом асимметрии светорассеяния в растворах. При этом были получены зависимости размеров от молекулярного веса по крайней мере качественно соответствующие формулам (2), (3) и теоретическим кривым (рис. 1) для жестких червеобразных цепей.

В отличие от гибких цепных молекул³⁴⁻³⁶ зависимость вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса M в области малых M для производных целлюлозы также имеет особенности, указывающие на отступление от гауссовых свойств⁶⁸.

Сказанное выше дает все основания считать, что характеристические параметры жесткости молекул полисахаридов, найденные прямыми измерениями (табл. 1), являются значительно более достоверными, нежели соответствующие величины, полученные применением модельных теорий и привлечением ряда сомнительных предположений^{25, 61-63}.

В связи с дискуссией и наличием двух противоположных точек зрения по этому вопросу представляется весьма существенным привлечение данных о жесткости молекул производных целлюлозы, полученных другим методом, свободным от модельных предположений гидродинамических теорий и независимым от термодинамических свойств раствора. Таким методом, как уже указывалось, может служить изучение динамо-оптических свойств растворов.

Обычно величина двойного лучепреломления в потоке и вычисляемая соответственно оптическая анизотропия сегмента для производных целлюлозы значительно больше, чем для гибкоцепных полимеров¹, что само по себе уже является качественным показателем повышенной скелетной жесткости цепей полисахаридов.

В растворах производных целлюлозы, где показатель преломления полимера n_h отличается от показателя преломления растворителя n_s , наблюдается весьма большой эффект формы.

Характерно, что приведенное двойное лучепреломление $\Delta n/\Delta t$ при этом не зависит от концентрации (см. рис. 5), в отличие от резкой концентрационной зависимости двойного лучепреломления формы для растворов гибкоцепных полимеров^{1, 43}.

Другой характерной особенностью эффекта формы, наблюдаемого в растворах производных целлюлозы, является весьма слабая зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/\Delta c = [n]/[\eta]$ от молекулярного веса (см. рис. 6), в то время как для гибкоцепных полимеров величина $[n]/[\eta]$ резко возрастает в зависимости от молекулярного веса (рис. 7).

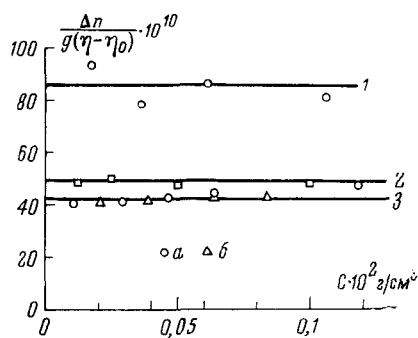


Рис. 5.

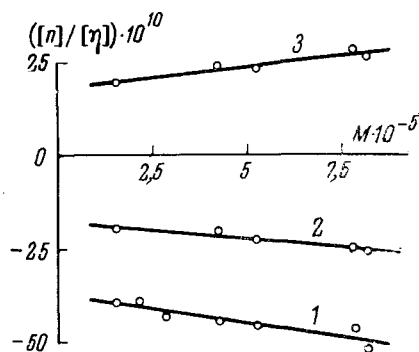


Рис. 6.

Рис. 5. Приведенное двойное лучепреломление растворов монофенилацетата целлюлозы в различных растворителях, в зависимости от концентрации⁶⁹: 1 — в этилацетате, 2 — в циклогексаноне, 3: а — в бромформе, б — в ацетофеноне

Рис. 6. Зависимость приведенной анизотропии растворов нитроцеллюлозы от молекулярного веса⁷⁰. 1 — $[n]/[\eta]$ для фракции нитроцеллюлозы в циклогексаноне ($n_k - n_s = 0$, собственная анизотропия); 2 — $[n]/[\eta]$ для тех же фракций в бутилацетате ($n_k - n_s$, суммарное двойное лучепреломление); 3 — $[n]/[\eta]$, соответствующие эффекту микроформы. Вычислены вычитанием ординат кривой 1 из ординат кривой 2

Как первая, так и вторая особенности означают, что двойное лучепреломление формы, наблюдаемое в растворах производных целлюлозы, в отличие от гибких цепных молекул является эффектом микроформы цепи, определяемым формулой (20).

В соответствии с (20) экспериментально найденная зависимость $[n]/[\eta]$ от показателя преломления растворителя n_s представляется параболической кривой (рис. 8). Минимум параболы дает собственную анизотропию сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$. По остальным точкам кривой, с использованием (20), может быть вычислен молекулярный вес сегмента $M_s = A(M/L)$ и, соответственно, его длина A . Полученные таким методом величины для некоторых эфиров целлюлозы приведены в табл. 2. Для образцов 3, 4, 5 с массивными боковыми заместителями при вычислениях A принято $(L_2 - L_1)_s = 2$, для остальных $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$.

Как следует из данных табл. 2, длины сегментов A и соответствующие им значения σ , полученные путем измерения двойного лучепреломления в потоке, по порядку величины близки к величинам A и σ , найденным методом светорассеяния (табл. 1). К аналогичным результатам приводит исследование фотоупругости гелей производных целлюлозы в различных растворителях^{72, 73}.

Таким образом, динамооптические свойства растворов и гелей производных целлюлозы являются не только качественным, но и количественным показателем большой скелетной жесткости их молекулярных цепей.

Эта жесткость определяется не только наличием циклов в цепи (повышенное значение \bar{h}_f^2 в формуле (27) и, соответственно, A_f), но также и более высоким, чем для карбоцепных молекул, значением фактора

торможения σ . Весьма вероятно, что существенную роль в заторможенности внутримолекулярного вращения играют внутримолекулярные водородные связи, возникающие между атомами кислорода, водорода и азота, входящими в состав боковых заместителей полиглюкозной цепи.

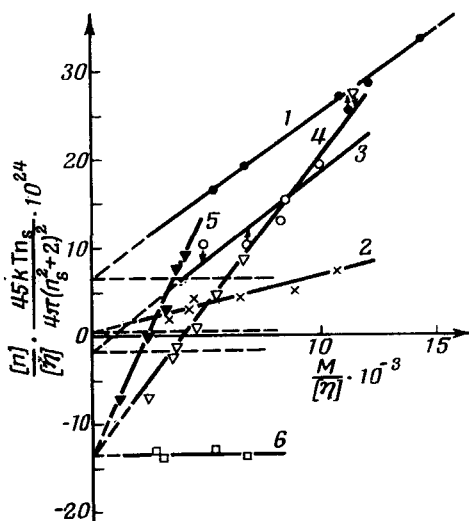


Рис. 7 Зависимость величины

$$x = \frac{[n]}{[\eta]} \cdot \frac{45kTn_s}{4\pi(n_s^2 + 2)^2}, \text{ входящей в формулы}$$

(18) и (19), от $M/[\eta]$ для растворов некоторых гибкоцепных полимеров¹. 1 — полиизобутилен в гексане; 2 — полидиметилсилоксан в толуоле; 3 — полибутилметакрилат в этилацетате; 4 — полистирол в диоксане ($n_k - n_s = 0,18$); 5 — полистирол в бутаноне ($n_k - n_s = 0,22$); 6 — полистирол в бромформе ($n_k - n_s = 0$)

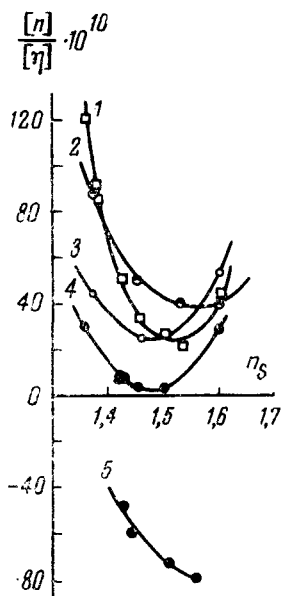


Рис. 8. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ растворов эфиров целлюлозы от показателя преломления растворителя: 1 — цианэтилгритилцеллюлоза⁷³; 2 — монофенил-ацетатцеллюлоза⁶⁹; 3 — этилцеллюлоза⁷¹; 4 — цианэтилацетилцеллюлоза⁷²; 5 — бензоатцеллюлоза⁶⁹

Для молекул полисахаридов, содержащих ионогенные группы, скелетная жесткость может быть еще больше повышена за счет электростатического взаимодействия этих групп.

Уменьшение ионной силы раствора и увеличение диссоциации ионогенных групп сопровождается разворачиванием цепи полииона под действием электростатического отталкивания ее заряженных участков. При этом возрастает как характеристическая вязкость раствора (вследствие увеличения размеров молекулярных клубков), так и его характеристическое двойное лучепреломление в потоке $[n]$. Однако $[n]$ возрастает быстрее, чем $[\eta]$, и потому отношение $[n]/[\eta]$ увеличивается. Это значит, что при полиэлектролитном разворачивании молекулярной цепи полииона (в отличие от ее осмотического набухания в хорошем растворителе) происходит увеличение сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ [формула (18)], а следовательно, и длины сегмента A .

Другими словами, полиэлектролитное разворачивание цепи сопровождается увеличением ее скелетной жесткости.

ТАБЛИЦА 2

Оптическая анизотропия и параметры жесткости различных эфиров целлюлозы по данным двойного лучепреломления в потоке

Полимер	Степень замещения	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$A \cdot 10^8 \text{ см}$	S	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$\sigma = \left(\frac{\bar{h}_0^2}{\bar{h}_f^2} \right)$	Ссылки на литературу
Нитроцеллюлоза	2,60	-300	260	50	-12	4,7	70
Этилцеллюлоза	2,60	310	180	35	18	3,9	71
Бензоатцеллюлоза	3,0	-900	270	52	-36	4,8	69
Фенилкарбанилатцеллюлоза	1,9	-1100	180	35	-60	3,9	69
Монофенилацетатцеллюлоза	2,5	440	250	49	18	4,6	69
Цианэтилацетилцеллюлоза	1,7	15	250	49	0,7	4,6	72
Цианэтилтретилцеллюлоза	0,9						
	2,0						
	1,0	220	280	54	8	4,9	73

ТАБЛИЦА 3

Гидродинамические, оптические и конформационные характеристики молекул натриевой соли сульфозифира целлюлозы при различных ионных силах раствора⁷⁴

$I, \text{ моль/л}$	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$	$\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$\frac{(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3}{[\eta]}$	$\frac{\alpha_1 - \alpha_2 \cdot 10^{25} \text{ г}}{[\eta]}$	$A \cdot 10^8 \text{ см}$
0,200	290	46,6	634	2,19	195
0,150	290	47,4	645	2,22	195
0,100	310	50,0	680	2,19	216
0,010	500	72,0	980	1,96	330
0,005	610	96,7	1320	2,16	410
0,001	870	127,0	1730	2,00	575

Сказанное иллюстрирует табл. 3, где представлены данные вискозиметрических и динамооптических исследований водных растворов натриевой соли образца сульфозифира целлюлозы ($\text{Na}-\text{СЦ}$ боковой заместитель SO_3Na , молекулярный вес $M=10^5$) при различных ионных силах I .

Из данных табл. 3 видно, что для различных ионных сил отношение $(\alpha_1 - \alpha_2)/[\eta]$ приблизительно одинаково и близко к $2,1 \cdot 10^{-25}$. В силу тождества $\alpha_1 - \alpha_2 \equiv \beta_0 A$ и формулы (1) отсюда следует, что при всех ионных силах выполняется равенство $\bar{h}^2/[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-25} (L/\beta_0)$. Это значит, что (поскольку для определенной цепной молекулы L/β_0 не зависит от ее свернутости) при полиэлектролитном разворачивании цепи $\text{Na}-\text{СЦ}$ характеристическая вязкость $[\eta]$ растет пропорционально \bar{h}^2 , что характерно для гидродинамически протекаемых гауссовых клубков. Поэтому предположение о непротекаемости молекул ионогенных производных целлюлозы, сделанное в работах^{20, 61, 62}, представляется несостоятельным.

Судя по структуре замещающих групп, можно ожидать, что собственная сегментная анизотропия $\text{Na}-\text{СЦ}$ в области больших ионных сил ($I=0,2$), когда полиэлектролитные эффекты подавлены, близка к собственной анизотропии сегмента этилцеллюлозы⁷¹ $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = 310 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Тот факт, что в водно-солевых растворах при $I=0,2$ наблюдаемая анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2 = 634 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, т. е. в $634/310 = 2,05$ раза превосходит величину $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$, означает, что половина наблюдаемого при этом двойного лучепреломления обусловлена эффектом микроформы.

Исходя из этого и используя формулу (20), можно вычислить длину сегмента A . Значения A , полученные при разных ионных силах (табл. 3), наглядно иллюстрируют возрастание скелетной жесткости цепи при ее полиэлектролитном разворачивании.

2. Молекулы с регулярной вторичной структурой

а. Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК)

ДНК, так же как производные целлюлозы, можно рассматривать как классический пример полимера с полужесткими цепными молекулами. Общепринятой моделью молекулы является жесткая двухспиральная структура Уотсона и Крика⁷⁵, поддерживаемая водородными связями, которые «скрепляют» пуриновые и пиримидиновые основания цепей ДНК.

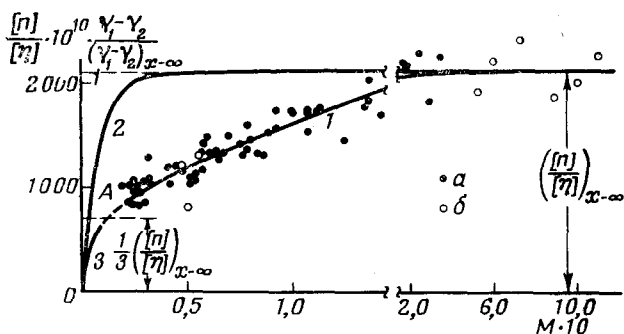


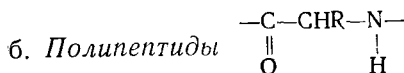
Рис. 9. Двойное лучепреломление в потоке $[n]/[\eta]$ и оптическая анизотропия молекул ДНК в зависимости от молекулярного веса M . 1 — кривая $[n]/[\eta] = f(M)$, проведенная по экспериментальным точкам: а — фрагменты ДНК получены обработкой растворов ДНКазой, б — фрагменты получены ультразвуковой деструкцией; 2 — кривая зависимости относительной анизотропии молекулы $(\gamma_1 - \gamma_2)_L / (\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty}$ от

$x = \frac{L}{a}$; 3 — начальный участок теоретической кривой 2 рис. 2

Применение гидродинамической теории червеобразных цепей к экспериментальным данным по седиментации [(формула (12))] приводит к значению длины сегмента $A = 700 - 900 \text{ \AA}$ ³⁰⁻³², что в три-четыре раза больше величины, полученной для производных целлюлозы (табл. 1—3).

Оптическая анизотропия молекул ДНК, найденная из двойного лучепреломления в потоке, весьма велика и отрицательна по знаку. Это соответствует высокой степени ориентационного порядка оснований, плоскости которых перпендикулярны оси молекулы.

Оптическая анизотропия возрастает с молекулярным весом ДНК⁷⁶ в соответствии с теорией персистентных цепей⁴⁴ (рис. 9). Сравнение экспериментальной кривой с теоретической [формула (22)] приводит к значению $A = 600 \text{ \AA}$ ⁷⁶.



Полипептиды в спиральной конформации⁷⁷ представляют собой хороший пример жесткоцепных молекул с весьма большой жесткостью. Наиболее полная информация о гидродинамических, оптических и

электрических свойствах молекул была получена для поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБ-*L*-Г).

О большой жесткости спиральных молекул прежде всего свидетельствует высокое значение показателей степени α и β в уравнениях Марка—Куна (5)—(7) ^{33, 46, 78}.

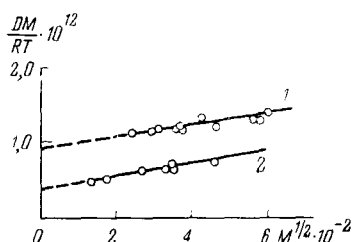


Рис. 10. Зависимость величины DM/RT от $M^{1/2}$ для поли- γ -бензил-*L*-глутамата (1) и полибутилизотиоцианата (2)

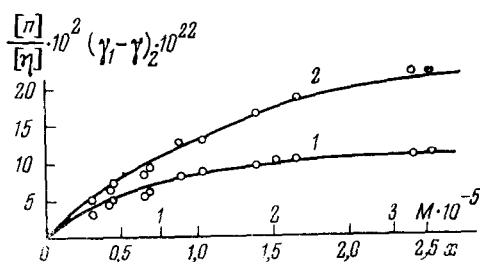


Рис. 11. Зависимость приведенной анизотропии раствора $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = [n]/[\eta]$ (1) и $\gamma_1 - \gamma_2$ (2) от молекулярного веса для фракций поли- γ -бензил-*L*-глутамата в дихлорэтане

Для количественного определения жесткости были использованы экспериментальные данные по диффузии и седиментации. Зависимость коэффициента седиментации $[s]$ или величины DM/RT от корня квадратного из молекулярного веса $M^{1/2}$ представлена на рис. 10. Наклон полученной прямой согласно (12) приводит к значению длины сегмента $A = 2200 \text{ \AA}$ ^{33, 46}. Двойное лучепреломление в потоке в растворах α -спиральных полипептидов очень велико и возрастает с ростом молекулярного веса (рис. 11). Использование этой зависимости и теории персистентной анизотропии ⁴⁴ [формулы (21) и (22)] приводит к значениям анизотропии и длины сегмента соответственно $\alpha_1 - \alpha_2 = 20\,000 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, $A = 2400 \text{ \AA}$. Эти значения согласуются с гидродинамическими данными и указывают на высокую степень внутримолекулярного ориентационного порядка Q , определяемую формулой (23).

Сравнение кривых на рис. 3 и 11 показывает, что в исследованной области молекулярных весов величина Q для молекул ПБ-*L*-Г изменяется в пределах 0,35—0,8, т. е. соответствует уровню ориентационного порядка, характерному для нематической мезофазы. Поэтому молекулы ПБ-*L*-Г являются типичным примером «кристаллоподобных» молекул.

В электрическом поле в растворах ПБ-*L*-Г возникает большое двойное лучепреломление, указывающее на высокую степень ориентационно-дипольного порядка в молекуле. Положительный знак эффекта Керра означает, что суммарный дипольный момент молекулы направлен вдоль ее оси, являясь суммой локальных моментов групп $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$, скрепленных водородными связями.

Сопоставление динамооптических и электрооптических данных [формулы (22) и (24)] позволяет определить длину сегмента A . Полученное таким методом значение $A = 1400 \text{ \AA}$ ⁴⁶ меньше величин, найденных по данным измерений диффузии, седиментации и двойного лучепреломления в потоке.

Этот факт означает, что процессы ориентации полярных молекул полипептидов в механическом и электрическом полях нельзя отождест-

влять. Очевидно, существует заметная разница в степенях осевой и полярной корреляций звеньев спиральной цепи полипептидов.

Большие величины оптической анизотропии и дипольных моментов характерны лишь для молекул полипептидов в спиральной конформации, поддерживаемой водородными связями. При разрыве последних в

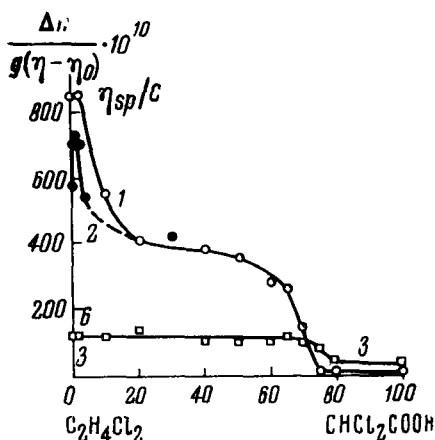


Рис. 12. Изменение оптической анизотропии (1 и 2) и вязкости (3) раствора поли-γ-бензил-L-глутамата при разрушении спиральной структуры молекулы. 1 — растворитель дихлорэтан — диметилформамид (2%) с добавлением дихлоруксусной кислоты; 2 — растворитель дихлорэтан с добавлением дихлоруксусной кислоты

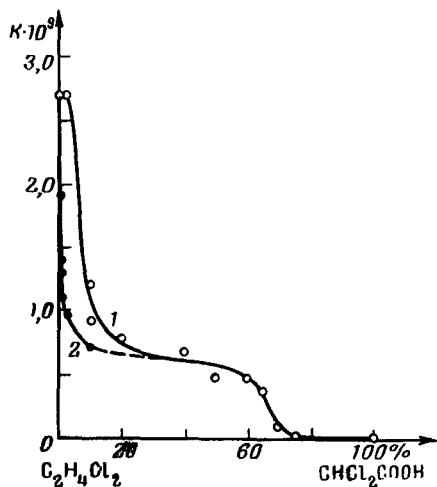


Рис. 13. Изменение константы Керра (K) раствора поли-γ-бензил-L-глутамата при разрушении спиральной структуры молекулы. 1 — растворитель дихлорэтан — диметилформамид с добавлением дихлоруксусной кислоты, 2 — растворитель дихлорэтан с добавлением дихлоруксусной кислоты

сильных растворителях вместе с разрушением спиральной структуры нарушается и кристаллоподобный ориентационный порядок, а вместе с ним практически полностью исчезают огромные оптические эффекты, наблюдаемые в механическом и электрическом полях. Иллюстрацией служат рис. 12 и 13, где представлено изменение двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле и вязкости раствора ПБ-Л-Г при внутримолекулярном конформационном переходе спираль — клубок¹⁰⁴.

3. Полимерные молекулы с циклами в основной цепи

Жесткость спиральной конформации полинуклеотидов или полипептидов поддерживается водородными связями, образующими внутримолекулярные циклические участки цепи и приводящими к «сетчатой» структуре молекулы.

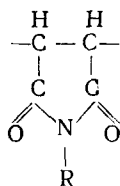
Можно ожидать, что тот же результат может быть достигнут для цепных синтетических полимеров введением гетероциклов, некоторые атомы которых входят в основную цепь полимера.

Хотя за последние годы было получено большое количество полимеров с гетероциклами в цепи^{79–82}, количественные данные о конформации и жесткости таких молекул в растворах весьма скудны. Одной из веро-

ятных причин этого является плохая растворимость таких полимеров в обычных растворителях.

Подробные количественные данные о свойствах растворов были получены для полимеров N-замещенных малеинимидов⁸³, хорошо растворимых в органических растворителях и заполняющих достаточно широкую область молекулярных весов⁸⁴.

а. Поли-N-изобутилмалеинимид⁸⁴ (ПИБМИ)



Как следует из структурной формулы этого полимера, наличие имидных циклов вдвое уменьшает число единичных (простых) связей, вокруг которых возможно вращение в основной цепи. В соответствии с этим можно ожидать повышенной жесткости молекулярной цепи. Жесткость цепи определялась из экспериментальных данных по седиментации, диффузии и вискозиметрии. Чтобы исключить влияние объемных эффектов и определить невозмущенные размеры молекул, гидродинамические данные экстраполировались на предельно малые молекулярные веса в соответствии с формулами (8) и (10). Такое построение выполнено на рис. 14 для фракций ПИБМИ в бутилацетате. Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, дают для длины сегмента Куна величину $A=35-40 \text{ \AA}$, что вдвое превосходит значение, получаемое обычно для гибких цепных молекул, не имеющих циклов в цепи¹.

В то же время повышение жесткости в два раза за счет циклизации цепи недостаточно велико, чтобы рассматриваемые молекулы по их поведению в растворе можно было отнести к разряду полужестких. Так, значения показателей $\alpha=0,65$ и $\beta=0,59$ в формулах М-К (5—7) для молекул ПИБМИ, большие 0,5, вызваны эффектами исключенного объема и отнюдь не связаны с повышенной жесткостью цепи. В соответствии с этим анизотропия молекул и приведенное двойное лучепреломление $[\eta]/[\eta]$ для растворов ПИБМИ в исследованной области молекулярных весов соответствуют формулам Куна (14), (18) для гауссовых цепей и не зависят от молекулярного веса⁸⁴.

Таким образом, для уменьшения гибкости цепи до величины, характерной для полужестких цепных молекул, доля зациклизованных звеньев должна быть значительно больше половины.

При полной циклизации всех звеньев получается предельно жесткая структура «лестничного» полимера.

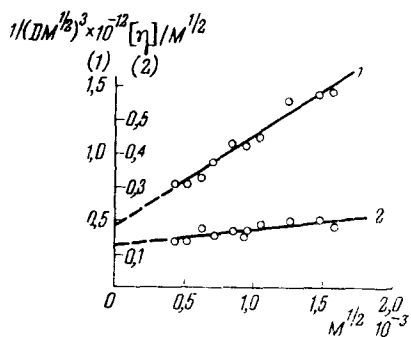
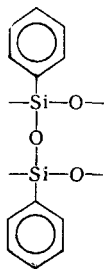


Рис. 14. Зависимость величины $(1/DM^{1/2})^3$ (1) и $[\eta]/M^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$ для фракций поли-N-изобутилмалеинида в бутилацетате

6. Лестничный полифенилсилоксан⁸⁵

Этот полимер был получен рядом исследователей^{86, 87}. Вероятная структура его молекулы представлена на рис. 15. Здесь циклизация осуществляется поперечными связями Si—O, скрепляющими две силоксановые цепи.

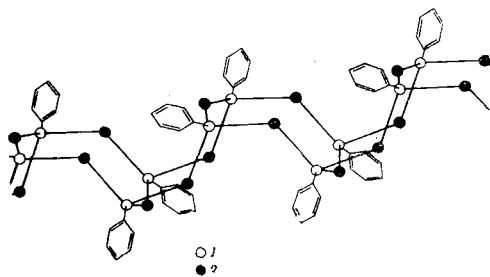


Рис. 15. Структура молекулы лестничного полифенилсилоксана: 1—атомы кремния, 2—атомы кислорода

Изучение гидродинамических свойств фракций одного из образцов в растворах приводит к зависимостям M - K (5)—(7), в которых показатели степени значительно превосходят 0,5 ($\alpha=0,88$, $\beta=0,63$)⁸⁵. Это вызвано значительной скелетной жесткостью цепи (эффект протекания), тогда как роль эффектов исключенного объема мала и может не приниматься во внимание.

В соответствии с этим количественно жесткость цепи может быть определена построением зависимостей $[s]$ от \sqrt{M} и $M/[\eta]$ от \sqrt{M} , представленных на рис. 16 для одного из образцов лестничного полимера. Наклоны полученных прямых, с использованием теории [формулы (11) и (12)], приводят к значениям длины сегмента $A=200$ Å.

Эта величина в десять раз превосходит значение A для цепных молекул линейного полифенилсилоксана без циклов в цепи¹. Значительная жесткость молекул лестничного полимера оказывается вполне достаточной для появления свойств, характерных для полужестких цепных молекул, в исследованном интервале молекулярных весов.

Эти свойства наглядно проявляются в оптическом поведении растворов. В них наблюдается большое отрицательное двойное лучепреломление в потоке (что соответствует знаку анизотропии, вносимой боковыми фенильными радикалами), приведенное значение которого растет с увеличени-

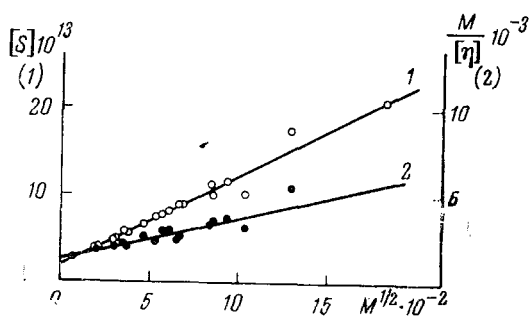


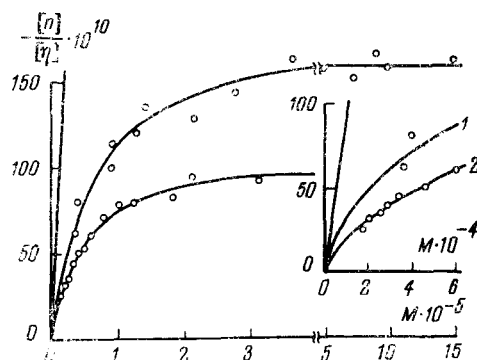
Рис. 16. Зависимость величины $[s]$ (1) и $M/[\eta]$ (2) от $M^{1/2}$ для фракции лестничного полифенилсилоксана

ем молекулярного веса (см. рис. 17) в полном соответствии с теорией анизотропии персистентных цепей [формулы (21) и (22)].

Длины сегмента A , оцениваемые по начальному наклону и асимптотическому пределу экспериментальных кривых рис. 17, равны 180 Å, что согласуется со значениями, полученными из гидродинамических данных.

Анизотропия сегмента, определяемая по асимптоте кривой 1 рис. 17, равна $\alpha_1 - \alpha_2 = -1800 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что в 20 раз больше анизотропии линейного изотактического метилфенилсилоксана без циклов в цепи⁸⁸.

Рис. 17. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $[\eta]/[\eta]_0$ от молекулярного веса M для фракций двух образцов лестничного полифенилсилоксана: 1 — образец 1, 2 — образец 2. Экспериментальные точки соответствуют значению персистентной длины и анизотропии: для образца 1 — $a = 90 \text{ Å}$, $\alpha_1 - \alpha_2 = -1,8 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$; для образца 2 — $a = 50 \text{ Å}$, $\alpha_1 - \alpha_2 = 1 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$.



В то же время доли Δa , вносимые в анизотропию молекулы одним фенильным кольцом, оказываются практически совпадающими для лестничного и линейного одноцепного полифенилсилоксанов ($\Delta a = -20 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$). Это значит, что поперечные кислородные мостики, скрепляющие двухцепную молекулу лестничного полимера и резко повышающие ее скелетную жесткость, не оказывают заметного влияния на вращательную подвижность боковых фенильных групп.

Хотя жесткость молекул лестничного полимера и велика, однако она вполне конечна и близка, например, к жесткости цепей эфиров целлюлозы. При молекулярном весе порядка ста тысяч молекула по ряду свойств уже является гауссовым клубком, т. е. проявляет заметную гибкость. Сопоставление кривых рис. 17 и 3 показывает, что для исследованных фракций степень внутримолекулярного порядка Q лежит в области от 0,2 до 0,005, т. е. значительно ниже уровня организации смектической мезофазы.

Следует отметить, что на примере лестничного полимера мы встречаемся с механизмом гибкости цепи, существенно отличным от гибкости линейных цепных молекул без вторичной структуры. Здесь гибкость вызвана не заторможенным вращением вокруг валентных связей (или поворотной изомерией), а микродеформациями макромолекулярной «решетки» в процессе ее тепловых колебаний. Впрочем, вероятно, известную роль при этом играют локальные дефекты внутримолекулярной решетки. Иллюстрацией последнего может служить кривая 2 рис. 17, где представлена зависимость $[\eta]/[\eta]_0 = f(M)$ для фракций образца циклолинейного полифенилсилоксана, полученного в несколько иных условиях, чем образец 1. Хотя и этот полимер, несомненно, имеет лестничную структуру, проявляющуюся в его гидродинамических и оптических свойствах, однако наличие локальных дефектов в структуре молекулы снижает его жесткость и анизотропию до значения $A = 100 \text{ Å}$ и $\alpha_1 - \alpha_2 = -1060 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ соответственно.

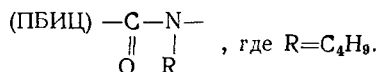
Жесткость молекулы лестничного полимера может быть резко уменьшена созданием «химических» дефектов в ее решетке, например введе-

нием единичных связей в молекулярную цепь. Такая частичная «дециклизация» молекулы приводит к частично-лестничной структуре^{89, 90}. Примером «полулестничного» полимера, очевидно, может служить рассмотренный выше поли-N-изобутилмалеинимид.

Конформационные свойства молекул других возможных частично-лестничных полимеров не изучались.

4. Молекулы с резонансным взаимодействием в цепи

Для всех рассмотренных выше полимеров с жесткими цепными молекулами характерно наличие дополнительных внутримолекулярных связей (водородных или химических), «циклизирующих» структуру и этим обеспечивающих ее жесткость. До сравнительно недавнего времени можно было думать, что эти структурные свойства являются необходимым условием существования полужестких цепных молекул. Однако синтез полиизоцианатов^{91, 92} и изучение свойств их растворов^{93–96} опровергли это мнение. Оказалось, что молекулы некоторых полиалкилизотиоцианатов в растворе имеют исключительно большую жесткость и упорядоченность структуры. Наиболее подробно был исследован полибутилизотиоцианат



Растворы этого полимера в неполярных растворителях характеризуются высокими значениями показателей α и β ($\alpha=1,2$; $\beta=0,85$) в уравнениях Марка—Куна (5)—(7).

Чтобы иллюстрировать большую жесткость молекул ПБИЦ, полученные для него вискозиметрические данные можно обработать⁹⁶, используя основные формулы теории вязкости растворов жестких эллипсоидов:

$$[\eta] = \bar{v}v(p); H^3 = 6p^2\bar{v}M/\pi N_A \quad (28)$$

Здесь $p=H/d$; H и d — соответственно длинная и короткая оси эллипсоида, моделирующего молекулу, \bar{v} и M — парциальный удельный объем и молекулярный вес полимера, $v(p)$ — инкремент вязкости — функция асимметрии p эллипсоида, табулированная Симха¹.

Величины $d=H/p$ и H/Z , вычисленные по (28) и экспериментальным значениям $[\eta]$, \bar{v} и M , представлены на рис. 18 как функции степени полимеризации Z .

Уменьшение H/Z и возрастание d с увеличением Z указывают на заметную гибкость цепи и отклонение ее формы (с ростом Z) от палочкообразной. Однако предельные значения $H/Z=2 \cdot 10^{-8}$ см и $d=11 \cdot 10^{-8}$ см разумно согласуются с длиной и поперечником мономерного звена молекулярной цепи ПБИЦ.

Из этого анализа следует, что в области молекулярных весов в несколько десятков тысяч (рис. 18) форма молекулы ПБИЦ близка к прямому стержню.

Анализ данных по диффузии и седиментации с использованием теории червеобразных цепей [наклон прямой 2 рис. 10, формула (12)] приводит⁹⁶ к огромной длине сегмента $A=3000$ Å, превосходящей даже длину сегмента спиральных молекул полипептидов. К аналогичным выводам приводят данные по двойному лучепреломлению в потоке, которое в растворах полибутилизотиоцианата весьма велико и положительно по знаку.

Использование эффекта микроформы [формула (20)] позволяет оценить длину сегмента; полученная величина ($A=2600$ Å) близка к зна-

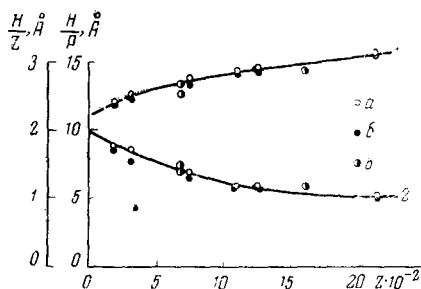


Рис. 18. Зависимость величины $H/p=d$ (1) и H/Z (2) от степени полимеризации Z для фракций полибутилизоианата в разных растворителях: а — бензол⁹³; б — тетрагидрофуран⁹³, в — бензол⁹⁶

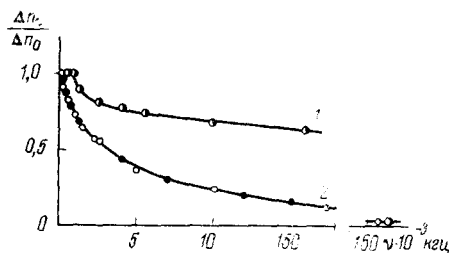


Рис. 19. Зависимость относительной величины электрического двойного лучепреломления $\Delta n_v/\Delta n_0$ от частоты ν для растворов полибутилизоианата в тетрагидрометане: 1 — $M=1,6 \cdot 10^5$; 2 — $M=0,66 \cdot 10^5$

чению, найденному из гидродинамических данных. Анизотропия сегмента велика ($\alpha_1 - \alpha_2 = 9000 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$) и по порядку величины близка к анизотропии спиральных молекул полипептидов.

В растворах ПБИЦ обнаружено также весьма большое, положительное по знаку электрическое двойное лучепреломление⁹⁶, указывающее на наличие в молекуле не только осевого, но и полярного ориентационного порядка.

Интенсивная частотная зависимость эффекта Керра (рис. 19) также является доказательством большой жесткости (как равновесной, так и кинетической) и упорядоченности структуры, она может быть использована для определения времени ориентационной релаксации и геометрических параметров молекулы⁹⁶.

Эффект насыщения электрического двойного лучепреломления, обнаруженный в сильных полях (рис. 20), указывает на большую величину молекулярного диполя и может быть использован для определения дипольного момента молекулы μ ⁹⁶. Полученные значения близки к величинам дипольных моментов молекул полипептидов в спиральной конформации. Аналогичные результаты получаются из сопоставления динамооптических и электрооптических данных⁹⁶.

Величины дипольных моментов молекул μ , полученные из измерений диэлектрических свойств растворов⁹⁵, также могут быть использованы для определения длины сегмента. Построив зависимость μ^2/L от L , получаем кривую рис. 21. В соответствии с теорией [формула (26)] начальный наклон дает квадрат дипольного момента единицы длины персистентной цепи $(\mu_s/A)^2$. Отношение асимптотического предела к начальному наклону дает длину сегмента A . Найденная этим методом величина $A=3000 \text{ \AA}$ совпадает со значением, полученным из гидродинамических данных.

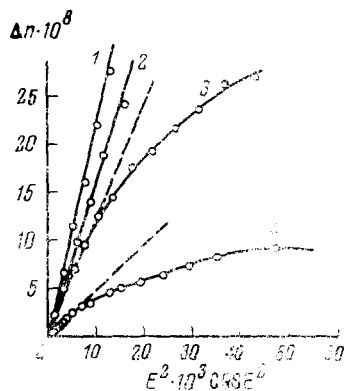


Рис. 20. Зависимость электрического двойного лучепреломления от квадрата напряженности поля E^2 для растворов полибутилизоианата и политоллизоианата. 1 — бромоформ, 2 — политоллизоианат в бромоформе ($c=1,77 \text{ г/дцл}$), 3, 4 — полибутилизоианат в тетрагидрометане (образец 3 — $M=1,6 \cdot 10^5$, $c=0,6 \cdot 10^{-3} \text{ г/дцл}$; образец 4 — $M=0,66 \cdot 10^5$, $c=0,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/дцл}$)

Сводка молекулярных характеристик ПБИЦ приведена в табл. 4.

Совокупность всех рассмотренных экспериментальных данных показывает, что конформация молекул ПБИЦ в слабополярных растворителях соответствует модели червеобразной цепи. Жесткость и упорядочен-

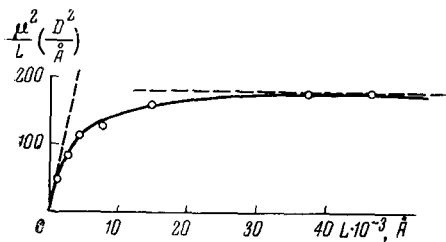


Рис. 21. Зависимость μ^2/L от L для полибутилизоцианата в бензоле

лоподобными молекулами с очень высокой степенью ориентационного порядка. Аналогичные свойства были обнаружены у полимеров других замещенных алкилизоцианатов — полигекселизоцианата⁹⁴ и полихлоргекселизоцианата⁹⁶.

Химическое строение молекул полиизоцианатов сходно со строением полипептидных молекул, однако в них атом водорода замещен боковым радикалом, а в основной цепи отсутствует CNH-группа. Первая особенность (отсутствие связи N—H) исключает возможность образования жесткой α -спиральной конформации, поскольку внутримолекулярные водородные связи отсутствуют.

Вторая особенность может иметь решающее значение в стабилизации жесткости молекулярной цепи. Действительно, поскольку пептидные связи в молекуле полиизоцианата не разделены CNH-группами, копланарность всех связей внутри одной пептидной группы (—CO—NR—) может распространяться на каждую соседнюю пару пептидных групп, обеспечивая жесткую конформацию всей цепи. При этом резонансное взаимодействие каждого атома азота распространяется на обе смежные с ним карбонильные группы, придавая связям C—N жесткость сопряженных связей⁹⁴.

Из двух возможных плоских структур цепи (рис. 22) более вероятной является *цис*-форма, так как только она обеспечивает наличие молекулярного дипольного момента, параллельного оси молекулы, и, соответственно этому, совпадение знаков электрического и динамического двойного лучепреломления⁹⁶.

Таким образом, поли-алкилизоцианаты представляют уникальный случай, когда исключительно большая жесткость конформации и высокая степень внутримолекулярной упорядоченности цепной молекулы обусловлены не вторичной структурой, а истинной скелетной жесткостью ее однотожевой цепи.

Вместе с тем в формировании указанных свойств существенную роль играет строение бокового радикала при атоме азота. Так, замена али-

ность ее структуры, определенные различными методами, весьма велики и близки к жесткости и упорядоченности молекул синтетических полипептидов, имеющих вторичную структуру α -спирали. Учитывая найденное выше значение A и используя рис. 3, легко убедиться, что для фракций, представленных на рис. 18, величина Q лежит в пределах $0,4 \leq Q \leq 0,9$. Таким образом, молекулы ПБИЦ являются кристал-

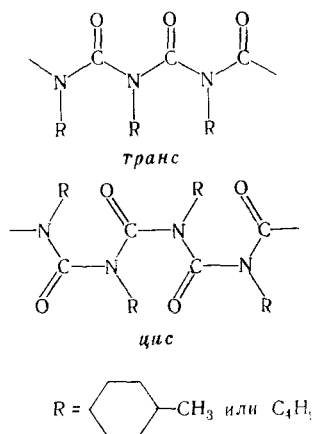


Рис. 22. Транс- и цис-конформации цепей полиизоцианатов

фатического радикала на ароматический (толилизацианат)⁹⁶ приводит к нарушению уникальной структуры молекулы. Причину этого можно искать как в ослаблении резонансного взаимодействия в системе азот — карбонил за счет влияния сопряженных связей ароматического цикла, так и в стерическом отталкивании соседних боковых толильных радикалов.

5. Молекулы с цепными боковыми радикалами

Влияние величины и строения боковых групп на конформацию полимерных молекул и жесткость их основной цепи изучалось в ряде работ. Хотя в принципе такое влияние должно иметь место, эффекты, наблюдаемые экспериментально, всегда оказывались незначительными¹.

В последнее время по этому вопросу были получены новые сведения в связи с изучением конформационных и оптических свойств цепных молекул, имеющих «гребнеобразную» структуру. Последняя присуща молекулам с достаточно длинными (линейными) боковыми радикалами или может быть получена прививкой одного цепного полимера на другой. Однако во всех случаях боковые группы должны быть значительно короче основной цепи.

Новый подход к изучению конформаций таких молекул состоит в применении теории персистентной анизотропии к оптическим свойствам боковых групп и в вычислении их оптической анизотропии в осях их первого элемента^{38, 44}.

Если к начальному элементу персистентной цепи длины L провести касательную и обозначить поляризуемости цепи в направлениях, параллельном касательной и перпендикулярном к ней, через γ_{\parallel} и γ_{\perp} соответственно, то для

ТАБЛИЦА 4

Структурные характеристики молекул некоторых жесткоцепных полимеров

Полимер	Механизм жесткости	$M \cdot 10^{-3}$	$A \cdot 10^8 \text{ см}$	$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \times 10^{23} \text{ см}^3$	$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \times 10^{23} \text{ см}^3$	$\mu \cdot 10^{18} \text{ CGSE}$	Q
Полистирол (для сравнения)	Заторженное вращение Полулестничная структура Лестничная структура	1—100	20	—140	—18	—	$5 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-5}$
Полибутилмалеинимид		1,9—34	40	160	10	—	$8 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-4}$
Полифенилсилоксан		0,36—33,5 0,17—3,11 0,2—110	180 100 800	—1800 —1060 —40000	—25 —25 —200	—	$0,42$ — $4,8 \cdot 10^{-3}$ $0,34$ — $0,02$ $0,41$ — $8,5 \cdot 10^{-3}$
Дезоксирибонуклеиновая кислота	Вторичная спиральная структура	0,4—3,4 0,2—2,0 18	2400 3000 65	20000 9000 —2700	17 7 —100	150—370 253—2900 30	$0,88$ — $0,41$ $0,89$ — $0,40$ $3,1 \cdot 10^{-3}$
Поли-γ-бензил-L-глутамат		2,0—50	100	750	—	—	$0,12$ — $0,48 \cdot 10^{-3}$
Полибутиллизацианат							
Фенилметакриловый эфир цетиловых кислот	Взаимодействие в боковых группах						
Гraft-сополимеры стирол-метилметакрилат							

разности $(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_L$ теория дает:

$$(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_L = \frac{1}{3} a\beta_0 (1 - e^{-3x}) = a\beta_0 x \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{3}{2}x^2 - \frac{9}{8}x^3 + \frac{27}{40}x^4 - \frac{27}{80}x^5 + \dots \right) \quad (29)$$

Обозначения в (29) совпадают с обозначениями в (21).

Зависимость отношения $(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_L/a\beta_0$ от параметра x представлена кривой 3 рис. 2. Начальный наклон и асимптотический предел кривой соответственно равны 1 и 1/3.

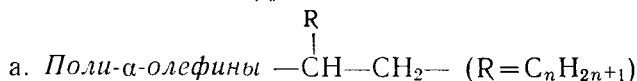
Сравнение кривых 3 и 1 рис. 2 показывает, что анизотропия гауссовой цепи (при $x \rightarrow \infty$), вычисленная в осях ее первого элемента, составляет 5/18 от анизотропии, вычисленной в осях вектора h .

Применение формулы (29) к анизотропии боковой цепи гребнеобразной молекулы показывает, что вклад Δb_L , вносимый боковым радикалом в анизотропию мономерного звена молекулы, равен:

$$\Delta b_L = -S^* \cdot \Delta a (1 - e^{-6n/S^*})/12 \quad (30)$$

где n и S^* — числа валентных связей в боковой цепи и в ее сегменте соответственно, Δa — анизотропия участка боковой цепи, содержащего одну валентную связь.

Таким образом, по вкладу, вносимому боковыми цепными группами в анизотропию всей молекулы предложенным методом можно изучать анизотропию и гибкость этих групп.



Систематические экспериментальные данные о зависимости анизотропии молекулы от числа n метиленовых групп в ее боковых радикалах были получены для ряда поли- α -олефинов⁹⁷. Было показано, что в ряду поли- α -олефинов удлинение боковой группы сопровождается монотонным возрастанием отрицательной анизотропии сегмента молекулы $\alpha_1 - \alpha_2$.

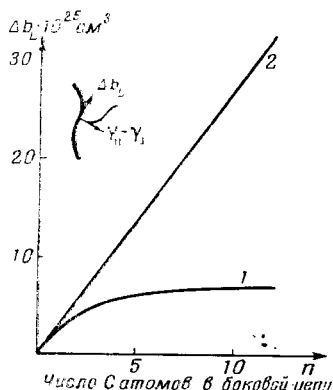


Рис. 23. Вклад Δb_L , вносимый боковой группой в анизотропию мономерного звена молекулы поли- α -олефина в зависимости от числа атомов углерода n в боковой цепи. 1 — теория невзаимодействующих цепей с гибкостью, равной гибкости цепи полиэтилена $\Delta b_L = 7,3 \cdot 10^{-25} (1 - e^{-1/6n})$, как это следует из (30); 2 — $\Delta b_L = 2,73 \cdot 10^{-25}n$ (см.³ экспериментальные данные)

Это возрастание может быть вызвано как увеличением жесткости основной цепи (увеличение A или S), так и увеличением отрицательного вклада, вносимого в анизотропию мономерного звена молекулы ее боковой группой с удлинением последней.

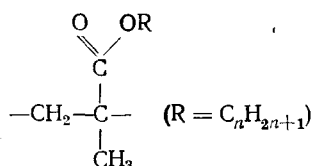
Если пренебречь изменением жесткости основной цепи при удлинении боковой группы (что в действительности допустимо лишь для низших гомологов ряда), то экспериментально полученная зависимость мо-

жет быть представлена в форме $\Delta b_L = 2,73 \cdot 10^{-25} n \text{ см}^3$. С другой стороны, если принять гибкость боковой углеводородной цепи молекулы поли- α -олефина равной гибкости цепи полиэтилена, то, полагая $S^* = 16^1$, из (30) получим теоретическую зависимость $\Delta b_L = -7,3 \cdot 10^{-25} (1 - e^{-3n/8})$. Обе зависимости представлены на рис. 23.

Теоретическая кривая показывает, что, вследствие гибкости боковой цепи, с ростом ее длины (т. е. n) анизотропия Δb_L должна достигать асимптотического предела, определяемого степенью гибкости боковой группы.

Однако в исследованном интервале значений n экспериментальная зависимость не обнаруживает тенденции к насыщению. Это значит, что жесткость и ориентационная упорядоченность боковых групп поли- α -олефинов значительно превосходят величины, которые можно получить из экспериментального исследования конформационных и оптических свойств отдельных углеводородных цепей в растворе.

б. Полиалкилметакрилаты



К аналогичным выводам приводит изучение конформации и оптической анизотропии молекул ряда полиалкилметакрилатов²⁸. В отличие от поли- α -олефинов для этого ряда кроме оптических данных были получены также данные о статистических размерах и жесткости основной цепи^{28, 98, 99}. Обсуждение этих результатов может носить более количественный характер, нежели в предыдущем случае.

Экспериментальные данные о жесткости основной цепи и анизотропии молекулы полиалкилметакрилатов представлены в табл. 5. До $n=8$ длина боковой группы практически не влияет на жесткость основной цепи (число мономеров S в ее сегменте близко к 7—8). При дальнейшем росте боковых цепей жесткость основной цепи заметно увеличивается, и при $n=16$ уже вдвое превосходит жесткость молекул обычных гибкоцепных полимеров. Это возрастание, очевидно, следует рассматривать как результат взаимодействия длинных боковых радикалов молекулы.

ТАБЛИЦА 5

Число мономерных звеньев S в сегменте, сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ и анизотропия мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ молекул некоторых эфиров полиметакриловой кислоты.
 n — число атомов углерода в боковой алкильной цепи молекулы

Полимер	n	S	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	$(a_{ } - a_{\perp}) \times 10^{25} \text{ см}^3$
Полиметилметакрилат	1	7,0	—2	—0,2
Полибутилметакрилат	4	6,7	—14	—2,1
Полигексилметакрилат	6	8,6	—40	—4,6
Полиоктилметакрилат	8	7,9	—47	—5,9
Полицетилметакрилат	16	19	—170	—8,9
Полифенилметакриловый эфир цетилоксибензойной кислоты	16	26	—2500	—100

Значительно резче выражено возрастание отрицательной анизотропии молекулярного сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ с удлинением боковых групп. Соответствующие экспериментальные значения анизотропии мономерного звена молекулы $a_{\parallel} - a_{\perp}$ представлены на рис. 24 в зависимости от числа $Z = n + 2$. Точки вполне удовлетворительно ложатся на теоретическую кривую (30) (где n заменено на Z) при условии $S^* = 60$ (сплошная кривая). Пунктиром показана теоретическая зависимость, соответствующая $S^* = 16$, т. е. при условии, что гибкость боковой цепи равна гибкости цепи полиэтилена.

Таким образом, жесткость боковых цепей полиалкилметакрилатов, в исследованном интервале n (до $n = 16$) в четыре раза превосходит жесткость цепных виниловых полимеров сходного строения. Этот результат

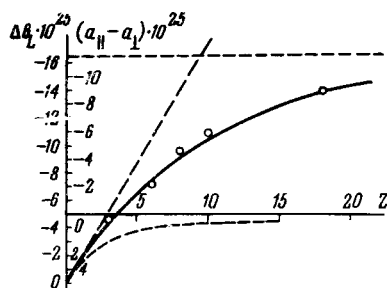


Рис. 24. Зависимость анизотропии мономерного звена алкильных эфиров полиметакриловой кислоты от числа валентных связей $Z = n + 2$ в боковой цепи. Сплошная кривая — теоретическая зависимость по уравнению (30) при $\Delta a = 3,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $S^* = 60$. Пунктирная кривая получена по уравнению при $\Delta a = 3,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $S^* = 16$.

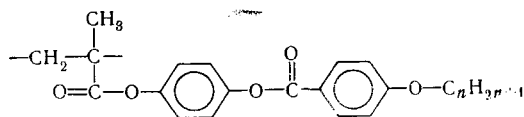
по существу означает наличие ориентационного порядка в боковых цепях макромолекул, значительно превосходящего конформационную упорядоченность обычных гауссовых цепей. Причину такой упорядоченности, по-видимому, следует искать во взаимодействии регулярно построенных алкильных радикалов, которое приводит к образованию внутримолекулярной структуры с ориентационным ближним порядком в расположении боковых цепей. Этот эффект проявляется в тем большей степени, чем длиннее боковые цепи, подобно тому, как их удлинение облегчает кристаллизацию полимера в массе.

Естественным следствием этого эффекта является также уменьшение гибкости основной цепи.

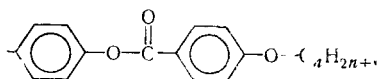
в. Полифенилметакриловые эфиры алкилоксибензойных кислот

Убедительным доказательством того, что наблюдаемое увеличение ориентационного порядка как в основной (увеличение S), так и в боковой (увеличение $a_{\parallel} - a_{\perp}$) цепях является следствием взаимодействия боковых групп, могут служить конформационные свойства полифенилметакриловых эфиров алкилоксибензойных (ПФМЭАОБК) кислот¹⁰⁰.

Эти полимеры, имеющие структурную форму



можно рассматривать также как эфиры полиметакриловой кислоты, где заместителем водорода в боковой группе является радикал



Таким образом, основные цепи этих макромолекул не отличаются от рассмотренных выше, а боковые заместители отличаются наличием групп, способствующих образованию жидкокристаллической фазы, т. е. состояния с ярко выраженным ориентационным порядком¹⁰¹.

Структурные характеристики макромолекул одного из этих полимеров — полифенилметакрилового эфира цетоксибензойной кислоты (ПФМЭЦОБК) ($n=16$ в группе $C_n H_{2n+1}$) приведены в табл. 4 и 5.

Присутствие сильно взаимодействующих боковых групп увеличивает жесткость основной цепи полимера ($S=25$). Однако совершенно уникальными являются его оптические свойства. Отрицательная сегментная анизотропия молекулы более чем на порядок превосходит анизотропию полицетилметакрилата и сравнима лишь с анизотропией «кристаллоподобных» молекул — полиизоцианата или поли- γ -бензил-*L*-глутамата, а анизотропия мономера $a_{\parallel} - a_{\perp}$ даже значительно больше анизотропии мономерного звена этих молекул. Последний факт означает, что весьма большая анизотропия молекулы вызвана не столько жесткостью ее основной цепи (которая гораздо меньше, чем у кристаллоподобных молекул), сколько весьма совершенным ориентационным порядком в ее боковых группах.

Замечательно также, что этот порядок является не только осевым, но и полярным — растворы ПФМЭЦОБК дают большое отрицательное двойное лучепреломление в электрическом поле. Использование этих экспериментальных данных и формул (18) и (24) дает для составляющей дипольного момента вдоль оси молекулы значение $\mu = 30 \cdot 10^{-18}$ CGSE. Показательно, что эти уникальные свойства совмещаются со свойствами, характерными для гибкоцепных полимеров: в отличие от кристаллоподобных молекул размеры молекул ПФМЭЦОБК чувствительны к термодинамическому качеству растворителя и могут сильно меняться с изменением последнего. Все эти факты показывают, что в молекулах ПФМЭЦОБК имеет место ориентационный порядок мезоморфного типа, при котором боковые цепи молекулы образуют подвижную жидкокристаллическую структуру.

г. Графтсополимеры

Сходные, хотя и менее совершенные структуры, по-видимому, образуются в других макромолекулах гребнеобразного типа — графтполимерах. Они проявляются в весьма специфических оптических свойствах, продемонстрированных на примере привитых полимеров стирола и алкилметакрилатов^{38, 102, 103}.

Оптическая анизотропия молекул привитого сополимера может во много раз превышать анизотропию прививаемых гомополимеров. При этом она положительна, т. е. противоположна по знаку отрицательной анизотропии цепи прививаемого полистирола, хотя масса полистирола в привитом сополимере превышает 90%.

Анализ этих экспериментальных данных в сопоставлении с гидродинамическими свойствами молекул [см. формулы (11), (12) и (30)] позволяет определить жесткость как основной цепи сополимера, так и цепей прививаемых компонентов³⁸. При этом наблюдаемые свойства могут быть объяснены не только качественно, но и количественно существованием в графтполимере внутримолекулярной структуры с высокой степенью ориентационного порядка.

Характерно, что несмотря на большую жесткость основной цепи графтполимера ($A=100-200A$), показатели степени в управлениях М-К (5) — (7) для этого полимера близки к значениям $\alpha=\beta=0,5$. Этот

факт объясняется большой величиной диаметра d червеобразной цепи, моделирующей молекулу графтполимера, в полном соответствии с теорией [формулы (11) и (12)].

* *
*

Рассмотренный выше материал показывает, что структурные особенности макромолекул, приводящие к появлению у них свойств, характерных для «полужестких» цепей, могут быть весьма разнообразными (см. табл. 4).

Кроме истинной скелетной жесткости однотожевой цепи (полиалкилизотиоцианаты), в молекулах возможны дополнительные взаимодействия весьма различного происхождения, которые, однако, могут быть отнесены к типу «близкодействий». Эти взаимодействия приводят к повышенной жесткости молекулярной конформации. К ним относятся как чисто химические, так и водородные связи, приводящие к образованию регулярных циклов в цепи (лестничные и частично лестничные полимеры, производные полисахаридов, вторичные спиральные структуры полипептидов и полинуклеотидов).

Кроме того, жесткость и упорядоченность конформации может быть значительно повышена за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия боковых радикалов и электростатического отталкивания ионотенных групп цепи^{74, 105, 106}.

Представляется несомненным, что список молекулярных структур, которые можно было бы отнести к разряду полужестких, рассмотренными выше примерами не ограничивается. Однако при выборе объектов, подлежащих обсуждению, мы остановились лишь на таких примерах, в которых морфологические свойства молекул были исследованы количественно и достаточно подробно для высказывания определенных суждений.

Из приведенных примеров очевидно, что полужесткие молекулы нельзя рассматривать как класс полимеров с определенным химическим строением. Этот термин скорее должен относиться к совокупности структур, обладающих определенным комплексом физико-химических свойств, которые обсуждались выше.

Наиболее характерными из этих свойств являются высокая степень внутримолекулярного порядка и повышенное значение персистентной длины червеобразной цепи, моделирующей макромолекулу.

В области малых и средних молекулярных весов эти свойства проявляются в отступлении от закономерностей, характерных для гауссовых цепей — в специфической зависимости от молекулярного веса таких параметров, как радиусы инерции молекул, их оптическая анизотропия и дипольные моменты. Гидродинамическое поведение полужестких цепей при этом соответствует конформации слабоизогнутого стержня.

В области больших молекулярных весов полужесткие цепи уже являются гауссовыми, однако при этом для них характерны повышенные значения радиусов инерции, сегментной анизотропии (собственной и микроформы) и дипольных моментов. В гидродинамическом поведении (при не слишком большом диаметре цепи) характерна значительная протеканность молекул.

Совокупность всех этих параметров (или части из них) может быть использована для экспериментального обнаружения и количественной характеристики равновесной жесткости и упорядоченности структуры молекулярной цепи.

Таким образом, нам представляется, что рассмотренный выше материал может оказаться полезным по крайней мере в двух отношениях. Во-первых, он содержит разнообразные примеры тех структурных особенностей полимера, которые могут быть ответственны за наличие у его молекул свойств, характерных для полужестких цепей. Во-вторых, он показывает, что гидродинамические, динамооптические и электрооптические свойства цепных молекул в растворах являются надежным критерием для количественного суждения об их жесткости и внутренней упорядоченности структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
2. H. Morawetz, *Macromolecules in Solution*, Intersc. N. Y., 1966.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1959.
4. H. Tompa, *Polymer solutions*, London: Butterworths Sci. Publ., 1956.
5. W. H. Stockmayer, *Makrom. Chem.*, **35**, 54 (1960).
6. G. Meyerhoff, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 59 (1961).
7. В. Н. Цветков, ЖВХО им. Менделеева, **6**, 428 (1961); Вестник ЛГУ, **22**, 39 (1961).
8. В. Е. Эскин, Усп. физ. наук, **82**, 650 (1964).
9. A. Peterlin, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **89**, 578 (1961).
10. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **25**, 100 (1951).
11. G. Porod, *Monatsh. Chem.*, **80**, 251 (1949).
12. P. J. Flory, *Principles of the Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
13. J. J. Hermans, R. Ullman, *Physica*, **18**, 951 (1952).
14. H. Daniels, *Proc. Roy. Soc. (Edinburg)*, **A63**, 290 (1952).
15. R. A. Harris, J. E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2595 (1966).
16. H. Benoit, *J. Phys. Chem.*, **57**, 958 (1953).
17. P. J. Flory, R. L. Jernigan, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3509 (1965).
18. P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. (U. S.)*, **51**, 1060 (1964).
19. P. J. Flory, A. D. Williams, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 5, 399, 417 (1967).
20. M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, *J. Chem. Phys.*, **33**, 151 (1960).
21. W. R. Krigbaum, L. H. Sperling, *Symposium Makromolek. Wiesbaden*, 1959, Sekt. II, A. 1.
22. J. M. G. Cowie, *Makromol. Chem.*, **42**, 230 (1960).
23. P. C. Scherer, A. Tanenbaum, D. W. Levi, *J. Polymer Sci.*, **43**, 531 (1960).
24. O. Krautky, G. Porod, *Angew. Chem.*, **72**, 467 (1960).
25. M. Kurata, W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, **3**, 196 (1963).
26. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C. N. 1**, 137 (1963).
27. J. M. G. Cowie, S. Bywater, *Polymer*, **6**, 197 (1965).
28. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, *Высокомол. соед.*, **A11**, 349 (1969).
29. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, *J. Polymer Sci.*, **14**, 193 (1953).
30. J. Hearst, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1425 (1962); **38**, 1062 (1963).
31. D. Crothers, B. Zimm, *J. Mol. Biol.*, **12**, 525 (1965).
32. H. B. Gray, V. A. Bloomfield, J. E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1493 (1967).
33. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, V. S. Skaska, E. I. Rjuntsev, *J. Polymer Sci., C. Prague Symposium on Makromolec. Chem.*, 1965.
34. T. Alfares, D. Wyman, V. Allen, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4533 (1964).
35. C. Rossi, U. Bianchi, V. Magnasco, Там же, **30**, 175 (1958); **B2**, 681 (1964).
36. C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, *Makromol. Chem.*, **41**, 31 (1960); **80**, 112 (1964).
37. В. Н. Цветков, Т. И. Гарманова, Р. П. Станкевич, С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, *Высокомол. соед.*, **8**, 882, 980 (1966).
38. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Там же, **A10**, 943 (1968).
39. B. Ke (editor) *Newer Methods of Polymer Characterisation*, Chapt. 14, Intersc. N. Y., 1964.
40. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, М. С. Саввон, И. Н. Некрасов, *Высокомол. соед.*, **1**, 1407 (1959).
41. V. N. Zwetkoff, *Acta physicochimica, URSS*, **16**, 132 (1942).
42. В. Н. Цветков, *Высокомол. соед.*, **5**, 740 (1963).

43. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖТФ, **29**, 212 (1959).
44. В. Н. Цветков, Высокомол. соед., **4**, 894 (1962); **7**, 1468 (1965); ДАН, **165**, 360 (1965).
45. P. Debye, H. Sack, Handbuch der Radiologie, 2 Aufl. Bd. S. **69**, Leipzig, 1934.
46. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Высокомол. соед., **7**, 1098 (1965).
47. H. Benoit, J. Polymer Sci., **3**, 376 (1948).
48. W. Burchard, Makromol. chem., **42**, 151 (1960).
49. Polymer Handbook (ed. J. Brandrup, E. H. Immergut), Wiley, N. Y., 1965.
50. R. E. Rundie, D. French, F. C. Edwards, J. Am. Chem. Soc., **65**, 558, 2200 (1943).
51. A. M. Holtzer, H. Benoit, P. Doty, J. Phys. Chem., **58**, 624 (1954).
52. M. M. Hugtte, D. A. I. Goring, S. G. Mason, Canad. J. Chem., **36**, 952 (1958).
53. A. Münster, H. Diener, Simposium Makromol., Wiesbaden, 1959, Sekt. II, A, 2.
54. M. L. Hunt, S. Newnan, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Phys. Chem., **60**, 1278 (1956).
55. W. Burchard, Makromol. Chem., **88**, 11 (1965).
56. J. M. G. Cowie, J. Polymer Sci., **49**, 455 (1961); Makromol. Chem., **42**, 230 (1961).
57. P. J. Flory, O. K. Spurr, D. K. Carpenter, J. Polymer Sci., **27**, 231 (1958).
58. W. R. Krigbaum, L. H. Sperling, J. Phys. Chem., **64**, 99 (1960).
59. W. R. Moore, J. Russell, J. Coll. Sci., **8**, 243 (1953); **9**, 338 (1954).
60. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2517 (1952).
61. W. Brown, D. Henley, J. Ohman, Makromol. Chem., **62**, 164 (1963); **64**, 49 (1963).
62. W. Brown, D. Henley, Там же, **75**, 179 (1964); **79**, 68, (1964).
63. W. Brown, Tappi, **49**, 367 (1966); **108**, 153 (1967).
64. G. Meyerhoff, N. Sütterlin, Makromol. Chem., **87**, 258 (1965).
65. P. J. Flory, Там же, **98**, 128 (1966).
66. W. Burchard, Там же, **59**, 16 (1963); **64**, 110 (1963).
67. K. Kamide, Там же, **75**, 225 (1964); **94**, 287 (1966).
68. H. Vink, Там же, **94**, 15 (1966).
69. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Высокомол. соед., **6**, 1041 (1964).
70. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Н. А. Межеряцкая, Л. С. Болотникова, Высокомол. соед., Сб. «Целлюлоза и ее производные», 1963, стр. 74, 80.
71. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Высокомол. соед., **2**, 808 (1960).
72. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая, Там же, **6**, 856 (1964).
73. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, О. П. Козьмин, В. Н. Сюткин, Там же, **7**, 609 (1965).
74. В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, М. М. Крунчак, Там же, **A10**, 685 (1968).
75. I. D. Watson, F. H. C. Crick, Nature, **171**, 737 (1953).
76. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Л. Н. Квитченко, Высокомол. соед., **7**, 2001 (1965).
77. P. Doty, Proc. Natl. Ac. Sci., USA, **42**, 791 (1956).
78. G. Sprach, L. Freund, M. Daune, H. Benoit, J. Mol. Biol., **7**, 468 (1963).
79. М. М. Котон, Усп. химии, **31**, 153 (1962).
80. F. T. Wallenberger, Angew. Chem., **3**, 460 (1964).
81. В. В. Коршак, Прогресс в полимерной химии, «Наука», М., 1965.
82. A. H. Frazer (Editor), High Temperature Resistant Fibers, J. Polymer Sci., **C**, No 19 (1967).
83. R. Cubbon, Polymer, **6**, 419 (1965).
84. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Т. В. Шереметьева, И. Н. Штенникова, Г. Н. Ларина, Г. И. Фомин, П. Н. Лавренко, Л. И. Годунова, Высокомол. соед., **9A**, 1682 (1967); **10A** (1968).
85. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штенникова, Е. Л. Виноградов, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Там же, **9A**, 3 (1967); **10A**, 547 (1968).
86. J. F. Brown, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6194 (1960); J. Polymer Sci., **C**, No. 1, 83 (1963).
87. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомол. соед., **7**, 1477 (1965).
88. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, С. Е. Якушкина, Ц. Н. Вадосанидзе, Там же, **9B**, 893 (1967).
89. L. V. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., **3B**, 977 (1965).
90. M. A. Golub, J. Heller, Там же, **B4**, 469 (1966).
91. V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 866 (1960).
92. G. Natta, J. Di Pietro, M. Cambini, Makromol. Chem., **56**, 200 (1962).
93. W. Burchard, Там же, **67**, 182 (1963).
94. N. S. Schneider, S. Furusaki, J. Polymer Sci., **A3**, 933 (1965).

95. H. Yu, A. J. Bug, L. J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2568 (1966).
96. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, *Высокомол. соед.*, **10A**, 2132 (1968).
97. W. Philippoff, E. G. Torngwist, *J. Polymer Sci.*, **6**, Intern. Simp. Makromol., 1966; Tokyo — Kyoto (preprint 4.3.19).
98. S. N. Chinai, *J. Polymer Sci.*, **19**, 463; **21**, 417; **22**, 555 (1956); **25**, 413 (1957); **33**, 471 (1958); **41**, 457 (1959).
99. H. Lee, D. Levi, Там же, **47**, 449 (1960).
100. Ю. Б. Америк, М. И. Константинов, Б. А. Кренцель, *Высокомол. соед.*, **A9**, 2236, 2591 (1967).
101. G. W. Gray, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, Acad. Press. London, 1962.
102. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, *Высокомол. соед.*, **5**, 3 (1963); **6**, 400 (1964); **7**, 878, 884 (1965).
103. V. N. Tsvetkov, G. A. Andreeva, I. A. Baranovskaia, V. E. Eskin, S. I. Klenin, S. Ja. Magarik, *J. Polymer Sci., C. N.*, **16**, 239 (1967).
104. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1575, 1583 (1967).
105. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, В. Е. Бычкова, И. А. Стрелина, Т. В. Барская, *Высокомол. соед.*, **6**, 806 (1964); **8**, 846 (1966).
106. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков, С. Я. Любина, *Высокомол. соед.*, **A10**, 74 (1968).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР,
Физический институт Ленинградского университета