

УДК 532.72 : 541.64 : 547.913

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ИНВАРИАНТ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Цветков. В. К., Лавренко П. Н., Бушин С. В.

Рассмотрены теории гидродинамических свойств макромолекул в растворе, из которых может быть получено инвариантное соотношение между значениями характеристической вязкости  $[\eta]$ , молекулярной массы  $M$  и коэффициента поступательного трения молекулы  $f$ :  $A_0 = k\eta_0(M \cdot [\eta]/100)^{1/2}f$ .

Анализ экспериментального материала позволяет указать наиболее вероятные значения инварианта  $A_0$  для различных классов полимеров.

Библиография — 314 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1698
II. Понятие гидродинамического инварианта . . . . .	1698
III. Теория гидродинамических свойств макромолекул . . . . .	1700
IV. Экспериментальные данные . . . . .	1705
V. Заключение . . . . .	1725

## I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач, возникающих при исследованиях высокомолекулярных соединений, является определение молекулярной массы изучаемого полимера. Обычно эта задача может быть успешно решена одним из двух «абсолютных» методов — светорассеяния или седиментационно-диффузионного анализа полимера в растворе [1].

Однако как метод светорассеяния, так и метод седиментации оказываются неэффективным в применении ко многим широко используемым в настоящее время полимерам, растворимым лишь в весьма специфических растворителях [2]. Поэтому для определения молекулярных масс таких полимеров приходится использовать некоторые гидродинамические характеристики их молекул, которые могут быть определены экспериментально с достаточной надежностью. Этими характеристиками могут служить прежде всего характеристическая вязкость  $[\eta]$  и коэффициент поступательного трения молекулы  $f$ , определяемый методом диффузии в растворе.

## II. ПОНЯТИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ИНВАРИАНТА

Как  $[\eta]$ , так и  $f$  связаны с молекулярной массой  $M$  или контурной длиной молекулярной цепи  $L = \lambda M/M_0$  (где  $\lambda$  — проекция звена на направление цепи) известными соотношениями [1, 3]:

$$[\eta] = \Phi(LA)^{1/2}/M \quad (1)$$

$$f = kT/D = P\eta_0(LA)^{1/2} \quad (2)$$

Здесь  $D$  — коэффициент поступательной диффузии полимера в предельно разбавленном растворе,  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $A$  — длина сегмента Куна, характеризующая равновесную жесткость полимерной цепи,  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\Phi$  и  $P$  — гидродинамические коэффициенты, зависящие от  $L$ ,  $A$  и некоторых других параметров, таких как внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие и эффекты исключенного объема в неидеальных (не  $\theta$ ) растворителях. Вычисление функций  $\Phi$  и  $P$  является основным предметом теорий гидродинамических свойств макромолекул в растворах [3].

Если коэффициент трения  $f$  экспериментально определяется не из

диффузионных, а из седиментационных измерений, то (2) заменяется эквивалентным ему выражением

$$f = (M/sN_A) (1 - \bar{v}\rho) = P\eta_0(LA)^{1/2} \quad (3)$$

где  $s$  — коэффициент седиментации в предельно разбавленном растворе,  $N_A$  — число Авогадро,  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем полимера в растворе,  $\rho$  — плотность растворителя.

Каждое из соотношений (1) — (3), кроме одной экспериментально измеряемой величины ( $[\eta]$ ,  $D$  или  $s$ ), содержит две молекулярные характеристики  $A$  и  $L$  (или  $M = LM_0/\lambda$ ), определяющие равновесную жесткость и молекулярную массу полимерной цепи соответственно. Поэтому для нахождения  $M$  по экспериментальным значениям  $[\eta]$  или  $f$  необходимо, чтобы для изучаемого полимера были известны как величина  $A$ , так и вид функции  $\Phi(L, A)$  или  $P(L, A)$ . Поскольку для вновь исследуемого полимера эти данные обычно отсутствуют, то ни вискозиметрия, ни измерение коэффициента диффузии, ни скоростная седиментация в отдельности, как правило, не могут служить независимым (не связанным с предварительной градуировкой) методом определения молекулярной массы полимера. Однако при использовании двух независимо определяемых экспериментальных величин, входящих в (1) — (3), комбинируя соответствующую пару уравнений системы (1) — (3), можно получить выражение, не содержащее произведение  $LA$  в явной форме. Так, совокупность формул (2) и (3) приводит к уравнению Сведберга, в котором отсутствуют не только  $LA$ , но и параметры  $\Phi$  и  $P$  и которое служит основой абсолютного метода определения  $M$  по совместным данным седиментации и диффузии.

Исключение  $LA$  из формул (1) и (2) приводит к соотношению

$$kP^{-1}(\Phi/100)^{1/2} = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/2} T \equiv A_0 \quad (4)$$

тогда как при использовании для этой цели формул (1) и (3) получаем:

$$kP^{-1}(\Phi/100)^{1/2} = R\eta_0 (1 - \bar{v}\rho)^{-1} M^{-2/3} ([\eta]/100)^{1/3} s \equiv A_0 \quad (5)$$

Выражение, входящее в правую часть (4), впервые обсуждал Валле [4, 5], который, измеряя  $D$  и  $[\eta]$  фракций полистирола с различными  $M$ , показал инвариантность произведения  $(M[\eta])^{1/2} D \eta_0$  в ряду эти фракций. Эту закономерность он объяснил, моделируя молекулу полимера сплошной сферой и применяя к ней законы Стокса и Эйнштейна для описания явлений диффузии и вязкости полимерных растворов. Несколько позднее Манделькерн и Флори [6] обосновали инвариантность выражения (5), моделируя цепную молекулу гидродинамически непротекаемой сферой, радиус которой пропорционален  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  — среднему квадратичному расстоянию между концами цепи. При этом как  $P$ , так и  $\Phi$  рассматривались ими как универсальные постоянные для всех полимеров.

В то же время Цветков и Кленин [7], используя модель частично протекаемой сферы Дебая — Бики [8], показали, что инвариантность параметра  $A_0$  (формула (4)) в широкой области молекулярных масс в принципе может иметь место и при наличии заметной протекаемости молекулярного клубка, т. е. в условиях, когда  $P$  и  $\Phi$  в отдельности не остаются постоянными с изменением  $M$ . Они проиллюстрировали инвариантность  $A_0$ , измерив  $D$  и  $[\eta]$  фракций полистирола в дихлорэтане в интервале молекулярных весов  $(250—1320) \cdot 10^3$  г/моль и определив соответствующее значение  $A_0 = (3,42 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/2}$ . Это позволило авторам работы [7] прийти к выводу о возможности и целесообразности определения молекулярных масс полимеров по данным вискозиметрии и измерения коэффициента диффузии их растворов с использованием формулы (4) и указанного выше значения параметра  $A_0$ .

Для доказательства возможности использования этого метода необходимо подробнее проанализировать свойства системы полимер — растворитель, обеспечивающие инвариантность гидродинамического параметра  $A_0$ .

### III. ТЕОРИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОМОЛЕКУЛ

#### 1. Длина цепи и гидродинамическое взаимодействие

Если раствор находится в  $\theta$ -условиях и конформация молекулярной цепи может быть описана гауссовым клубком (т. е.  $\langle h^2 \rangle = LA$ ), то выражая  $P$  и  $\Phi$  в формуле (4) согласно теории поступательного трения и вязкости Кирквуда — Райзмана [9], для параметра  $A_0$  получим:

$$A_0 = \frac{k}{6\pi} (N_A/100)^{1/3} F(\sigma) \quad (6)$$

$$F(\sigma) = \frac{1 + (8/3)\sigma}{\sigma} \left[ \frac{\sigma}{1 + (2/3)\sigma} \right]^{1/3} \quad (7)$$

Здесь  $\sigma$  — параметр, характеризующий внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие, который согласно [9] имеет вид:

$$\sigma = \frac{3}{\sqrt{6\pi}} \cdot \frac{d}{\lambda} \left( \frac{L}{A} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Из (6) — (8) следует, что  $A_0$  является функцией относительной длины цепи  $L/A$ , длины мономерного звена  $\lambda$  в направлении цепи и его гидродинамического диаметра  $d$  (т. е. диаметра шарика, моделирующего мономерное звено в явлении поступательного трения).

Для полимерного гомологического ряда ( $d/\lambda$  постоянно) характер зависимости  $A_0$  от длины цепи  $L$  нетрудно выяснить, анализируя выражения (6) — (8). С возрастанием  $L/A$  и соответственно параметра  $\sigma$  функция  $F(\sigma)$  стремится к пределу  $F(\sigma)_{\infty} = (8/3)(3/2)^{1/3} = 3,053$ , а  $A_0$  стремится к  $A_{\infty} = 4,1 \cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/3}$  (или  $4,1 \cdot 10^{-17}$  Дж·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/3}$ ). С другой стороны, в области предельно малых  $L/A$  и соответственно  $\sigma \ll 3/8$  из (7) следует:  $F(\sigma) \approx \sigma^{-2/3}$  и  $A_0 \rightarrow \infty$  при  $L/A \rightarrow 0$ , как это было отмечено ранее [1]. Таким образом, согласно теории [9], в области достаточно малых значений  $L/A$  параметр  $A_0$  отнюдь не инвариантен и возрастает с уменьшением длины цепи. Однако (учитывая, что  $d/\lambda \approx 1$ ) нетрудно видеть, что это возрастание становится заметным лишь при  $L/A < 1$  и, например, при  $L/A = 0,5$  величина  $A_0$  всего лишь на 10% превосходит величину  $A_{\infty}$ . Во всей остальной области значений  $1 < L/A < \infty$ , согласно (6) — (8), параметр  $A_0$  действительно инвариантен и не отличается от  $A_{\infty}$  более, чем на десятые доли процента.

Однако необходимо иметь в виду, что рассмотрение гидродинамических свойств полимерных цепей в области  $L/A \leq 1$  с позиций теории [9] недопустимо, так как в этой теории полимерная молекула моделируется гауссовой цепью, для которой предполагается  $L/A \gg 1$ . Поэтому для обсуждения зависимости  $A_0$  от длины цепи во всей области возможных значений  $L/A$  следует воспользоваться теориями гидродинамических свойств червеобразных цепей. Наиболее совершенной гидродинамической моделью цепной молекулы в  $\theta$ -растворителе можно считать модель червеобразного цилиндра с контурной длиной  $L$  и диаметром  $d$ , концы которого ограничены полусферами [10, 11].

Для этой модели получены выражения для параметров  $P$  и  $\Phi$  как функций относительной длины  $L/A$  и относительного диаметра  $d/A$  цепной молекулы [10—13]. Эти выражения можно представить в форме отношений  $P_{\infty}/P$  и  $\Phi_{\infty}/\Phi$ , где  $P_{\infty}$  и  $\Phi_{\infty}$  — асимптотические значения  $P$  и  $\Phi$  при  $L/A \rightarrow \infty$ :  $P_{\infty} = 9/4$  ( $\pi/6$ ) $^{1/2}$  $\pi = 5,11$ ,  $\Phi_{\infty} = 2,87 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ . В области значений  $L/A \geq 2,28$  согласно [12]

$$\frac{P_{\infty}}{P} = 1 + \frac{B_2}{B_1} \left( \frac{L}{A} \right)^{-1/2} + \frac{B_3}{B_1} \left( \frac{L}{A} \right)^{-1} + \frac{B_4}{B_1} \left( \frac{L}{A} \right)^{-3/2} + \frac{B_5}{B_1} \left( \frac{L}{A} \right)^{-2}. \quad (9)$$

где

$$B_1 = \frac{4}{3} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/2} = 1,843$$

$$B_2 = \left[ -1 - 0,01412 \left( \frac{d}{A} \right)^2 + 0,00592 \left( \frac{d}{A} \right)^4 \right] \ln \frac{d}{A} - 1,0561 - 0,1667 \frac{d}{A} -$$

$$-0,19\left(\frac{d}{A}\right)^2 - 0,0224\left(\frac{d}{A}\right)^3 + 0,019\left(\frac{d}{A}\right)^4$$

$$B_3 = 0,1382 + 0,691\left(\frac{d}{A}\right)^2$$

$$B_4 = -\left[0,04167\left(\frac{d}{A}\right)^2 + 0,00567\left(\frac{d}{A}\right)^4\right]\ln\frac{d}{A} - 0,3301 + 0,5\frac{d}{A} - 0,585\left(\frac{d}{A}\right)^2 - 0,0094\left(\frac{d}{A}\right)^3 - 0,0421\left(\frac{d}{A}\right)^4$$

$$B_5 = -0,03 + 0,1209\left(\frac{d}{A}\right)^2 + 0,0259\left(\frac{d}{A}\right)^4$$

В области значений  $L/A \leq 2,28$  согласно [10]

$$\frac{P_\infty}{P} = \left(\frac{A}{L}\right)^{1/2} B_1^{-1} \left[ C_1 \ln \frac{L}{d} + C_2 + C_3 \frac{L}{A} + C_4 \left(\frac{L}{A}\right)^2 + C_5 \left(\frac{L}{A}\right)^3 + C_6 \left(\frac{L}{A}\right)^4 + C_7 \left(\frac{L}{A}\right)^5 + \dots \right] \quad (10)$$

где:

$$C_1 = 1 - 0,125 \frac{d}{L} \cdot \frac{d}{A} + 0,1406 \frac{d}{L} \left(\frac{d}{A}\right)^3$$

$$C_2 = 0,386 + 0,6863\left(\frac{d}{L}\right) - 0,0625\left(\frac{d}{L}\right)^2 - 0,01042\left(\frac{d}{L}\right)^3 - 0,000651\left(\frac{d}{L}\right)^4 + 0,0005859\left(\frac{d}{L}\right)^5$$

$$C_3 = 0,1667 - 0,0688\left(\frac{d}{L}\right)^2 + 0,02083\left(\frac{d}{L}\right)^3 - 0,01693\left(\frac{d}{L}\right)^4 - 0,00859\left(\frac{d}{L}\right)^5$$

$$C_4 = 0,01111 + 0,0717\left(\frac{d}{L}\right)^2 - 0,1799\left(\frac{d}{L}\right)^3 + 0,1055\left(\frac{d}{L}\right)^4 + 0,02461\left(\frac{d}{L}\right)^5$$

$$C_5 = 0,001058 - 0,00496\left(\frac{d}{L}\right)^2 + 0,001653\left(\frac{d}{L}\right)^3 - 0,07248\left(\frac{d}{L}\right)^4 - 0,03281\left(\frac{d}{L}\right)^5$$

$$C_6 = 0,0001587 - 0,0007275\left(\frac{d}{L}\right)^2 + 0,0002638\left(\frac{d}{L}\right)^3 - 0,0863\left(\frac{d}{L}\right)^4 + 0,4\left(\frac{d}{L}\right)^5$$

$$C_7 = 0,00003748 - 0,0001714\left(\frac{d}{L}\right)^2 + 0,0001142\left(\frac{d}{L}\right)^3 + 0,006183\left(\frac{d}{L}\right)^4 - 0,002897\left(\frac{d}{L}\right)^5$$

Функция  $\Phi/\Phi_\infty$  при  $L/A \leq 2,28$  может быть вычислена, согласно [11], с использованием выражения (11):

$$\frac{\Phi}{\Phi_\infty} = \frac{\pi N_A}{24\Phi_\infty} \left(\frac{L}{A}\right)^{3/2} F(p) \cdot f\left(\frac{L}{A}\right) \quad (11)$$

$$\text{где } p = L/d, \Phi_\infty = 2,87 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, F(p) \equiv F\left(\frac{L}{A} \cdot \frac{A}{d}\right) = \frac{16}{15} \left\{ \ln p + 2 \ln 2 - \frac{25}{12} + \frac{\ln 2}{\ln(p+1)} \left[ \frac{8}{75} - 2 \ln 2 + \frac{25}{12} - 4,970572 \right] + \frac{3,60517}{p^{1/4}} - \frac{15,35634}{p^{3/4}} + \frac{28,0617}{p^{5/4}} - \frac{14,8934}{p} + \frac{3,553442}{p^{7/4}} \right\}$$

$$f(L/A) = 1 - 0,321593 \frac{L}{A} - 0,0466384\left(\frac{L}{A}\right)^2 + 0,106466\left(\frac{L}{A}\right)^3 - 0,0379317\left(\frac{L}{A}\right)^4 + 0,00399576\left(\frac{L}{A}\right)^5$$

ТАБЛИЦА 1

Значения  $A_0/A_\infty$  для разных величин относительной длины  $L/A$  и относительного диаметра  $d/A$  червеобразной цепи

$L/A$	$A/d$						
	2000	1000	200	100	100/3	100/6	10
10 <sup>6</sup>	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000
10 <sup>5</sup>	0,995	0,996	0,996	0,997	0,997	0,998	0,999
10 <sup>4</sup>	0,997	0,998	0,990	0,990	0,991	0,994	0,996
10 <sup>3</sup>	0,976	0,978	0,978	0,978	0,978	0,983	0,989
500	0,977	0,977	0,975	0,974	0,973	0,978	0,985
200	0,989	0,985	0,976	0,972	0,967	0,971	0,978
100	1,008	1,000	0,982	0,975	0,965	0,965	0,971
70	1,024	1,013	0,989	0,979	0,965	0,962	0,967
50	1,043	1,029	0,997	0,985	0,967	0,960	0,962
20	1,115	1,090	1,033	1,011	0,977	0,956	0,948
10	1,186	1,151	1,070	1,037	0,987	0,953	0,934
7	1,225	1,184	1,090	1,051	0,991	0,951	0,926
5	1,261	1,215	1,108	1,052	0,992	0,948	0,917
2,278	1,339	1,282	1,144	1,084	0,990	0,934	0,897
2,0	1,362	1,300	1,154	1,092	0,995	0,938	0,899
1,0	1,382	1,312	1,149	1,079	0,973	0,910	0,868
0,6	1,380	1,306	1,133	1,060	0,950	0,886	0,844
0,4	1,362	1,286	1,109	1,035	0,923	0,861	0,821
0,2	1,310	1,231	1,051	0,977	0,870	0,813	0,778
0,1	1,242	1,162	0,983	0,912	0,816	0,768	0,758
0,05	1,167	1,088	0,914	0,850	0,768	—	—

В области  $L/A \geq 2,28$  для вычисления  $\Phi/\Phi_\infty$  можно воспользоваться значениями  $\Phi$ , представленными в табл. 1 работы [13].

Выполнение вычислений по уравнениям (9)–(11) позволяет определить параметр  $A_0 = kP^{-1}(\Phi/100)^{1/3}$  во всей области возможных значений  $L/A$  и  $A/d$ . Полученные таким образом величины  $A_0 A_\infty = (P_\infty/P) \cdot (\Phi/\Phi_\infty)^{1/3}$  приведены в табл. 1 и представлены кривыми на рис. 1 и 2.

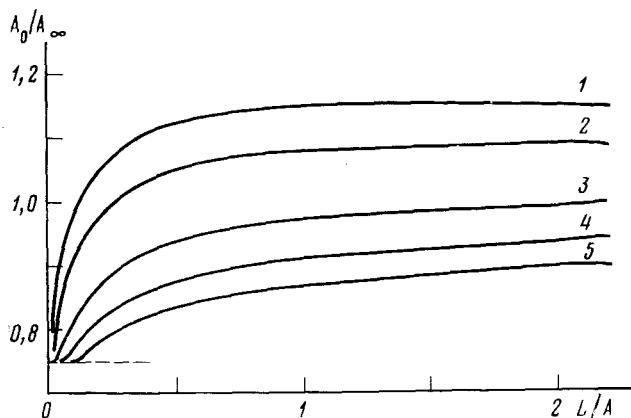


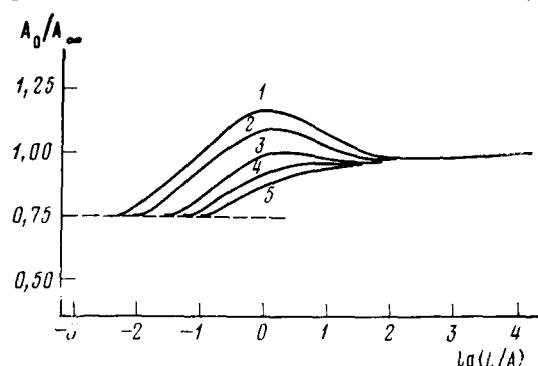
Рис. 1. Зависимость  $A_0/A_\infty$  от относительной длины  $L/A$  червеобразной цепи в области малых значений  $L/A = 0 \div 2$  при значениях относительного диаметра цепи  $d/A = 0,05$  (1), 0,01 (2), 0,03 (3), 0,06 (4) и 0,1 (5)

Предсказываемый теорией [12, 13] верхний предел параметра  $A_0$  равен  $A_\infty = kP^{-1}(\Phi_\infty/100)^{1/3} = 3,84 \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>. Теория [10, 11] предсказывает также конечное предельное значение  $A_0$  в области малых  $L/A$ , которое получается из формул (10) и (11), если принять  $L/A = d/A \rightarrow 0$ . Тогда получим  $\lim_{L/A \rightarrow 0} (A_0/A_\infty) = 0,75$  и  $\lim_{L/A \rightarrow 0} A_0 = 2,88 \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>.

Данные табл. 1 и рис. 1 и 2 показывают, что, согласно теории [10, 11], для всех полимеров в области  $L/A > 20$ , где конформация молекулы клубкообразна, параметр  $A_0$  инвариантен и близок к значению  $A_\infty$ . У гибкоцепных полимеров ( $d/A > 0,1$ ) в области  $L/A < 20$  с уменьше-

нием длины цепи следует ожидать монотонного уменьшения  $A_0$  до его нижнего предела (т. е. на 25%). У полимеров с умеренно высокой жесткостью цепи ( $0,1 \geq d/A \geq 0,03$ ) это уменьшение начинается в области меньших значений  $L/A$  и проявляется заметнее всего в области  $L/A \leq 1$ .

Рис. 2. Зависимость  $A_0/A_\infty$  от  $L/A$  в широкой области изменения  $L/A$  червеобразной цепи при тех же относительных значениях диаметра цепи  $d/A$ , что и на рис. 1



Наконец, для полимеров с высокой равновесной жесткостью цепи ( $d/A \leq 0,01$ ) теория предсказывает немонотонную зависимость  $A_0$  от  $L/A$  в области коротких цепей: в области  $L/A < 10$  с уменьшением  $L$  величина  $A_0$  растет, достигает максимума в области  $L/A \approx 1$  и далее резко уменьшается до нижнего предельного значения. Таким образом, в области коротких цепей ( $L/A \leq 10$ ), где можно ожидать изменения  $A_0$  с изменением  $L/A$ , согласно теории [10, 11] более жесткому полимеру соответствует несколько большее значение  $A_0$ . Последний вывод соглашается с результатами работы [13], где вычислены величины  $A_0$  для области значений  $L/A \geq 10$ .

## 2. Эффекты исключенного объема

Если полимерный раствор находится не в  $\theta$ -условиях, то осмотическое набухание молекулярного клубка может, в принципе, повлиять не только на величины  $P$  и  $\Phi$ , но также и на  $A_0$ , поскольку изменение конформации молекулы в термодинамически «хорошем» растворителе соотносится с изменением внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия.

В первоначальном варианте теории объемных эффектов, предложеной Флори, предполагалось, что при расширении молекулярного клубка в «хорошем» растворителе и при увеличении его линейных размеров (т. е.  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ ) в  $\alpha$  раз коэффициент поступательного трения  $f$  также возрастает в  $\alpha$  раз, тогда как характеристическая вязкость увеличивается в  $\alpha^3$  раз. Этим самым коэффициент  $P$  и  $\Phi$  в формулах (1) и (2) (а следовательно, и  $A_0$  в формуле (4)) рассматривались как универсальные постоянные, не меняющиеся при замене  $\theta$ -растворителя на «хороший».

Однако позднее оказалось, что для объяснения экспериментальных данных, полученных для растворов гибкоцепных полимеров, приходится принять, что при линейном расширении молекулярного клубка в  $\alpha$  раз  $f$  изменяется в  $\alpha_f$  раз, а  $[\eta]$  в  $\alpha_\eta^3$  раз, где  $\alpha_f$  и  $\alpha_\eta$  меньше  $\alpha$ . Поэтому значения коэффициентов  $P$  и  $\Phi$  в «хорошем» растворителе должны быть меньше их предельных значений  $P_\infty$  и  $\Phi_\infty$  в  $\theta$ -растворителе в соответствии с равенствами

$$P/P_\infty = \alpha_f/\alpha \text{ и } \Phi/\Phi_\infty = (\alpha_\eta/\alpha)^3 \quad (12)$$

Теории объемных эффектов в растворах гибкоцепных полимеров в связи с их влиянием на  $P$  и  $\Phi$  разрабатывались в ряде работ [3]. Хотя результаты различных теорий в ряде случаев далеки от взаимного количественного согласия, все они приводят к аналогичным качественным выводам: 1) как  $P$ , так и  $\Phi$  уменьшаются под влиянием объемных эффектов и 2) с увеличением  $\alpha$  коэффициент  $\Phi$  изменяется сильнее, чем  $P$ . Так, например, в приближенном вычислении Курата и Ямакава получили [3]

$$\Phi/\Phi_\infty = 1 - 0,46 z + \dots, \quad P/P_\infty = 1 - 0,22 z \quad (13)$$

где  $z$  — параметр исключенного объема. Из (13) следует соотношение между  $A_0$  в «хорошем» и  $A_\infty$  в  $\theta$ -растворителях:

$$A_0/A_\infty = (1-0,46z)/(1-0,22z) = 1+0,07z \quad (14)$$

Согласно (14), объемные эффекты приводят к слабому увеличению  $A_0$ .

Напротив, если использовать результаты Фиксмана [15] ( $\Phi/\Phi_\infty = 1-0,2z$ ) и Стокмайера — Альбрехта [16] ( $P/P_\infty = 1-0,03z$ ), получим отношение  $A_0/A_\infty = 1-0,04z$ , предсказывающее слабое уменьшение  $A_0$  под влиянием объемных эффектов.

Таким образом, учитывая сказанное, можно утверждать, что объемные эффекты в растворах гибкоцепных полимеров если и приводят к изменениям  $A_0$ , то эти изменения столь незначительны, что не могут быть надежно предсказаны существующими теориями.

В случае полимеров с повышенной жесткостью молекулярной цепи экспериментально показано [17] и подтверждено теоретически [18], что влияние объемных эффектов на конформацию молекулы значительно слабее, чем для гибкоцепных полимеров. Практически это значит, что даже в «хороших» растворителях коэффициент  $\alpha$  в формуле (12) близок к единице, и тем более  $\alpha_n$  и  $\alpha_f$  близки к  $\alpha$ . Таким образом, в случае жесткоцепных полимеров можно ожидать, что параметры  $P$ ,  $\Phi$  и  $A_0$  будут весьма нечувствительны к объемным эффектам, хотя теория Хирста [13] и предсказывает некоторое возрастание  $A_0$  с увеличением исключенного объема.

### 3. Численные значения постоянных $P_\infty$ , $\Phi_\infty$ и $A_\infty$

Как следует из (4), значение  $A_\infty$ , предсказываемое теорией, зависит от теоретических значений  $P_\infty$  и  $\Phi_\infty$ . Как  $P_\infty$ , так и  $\Phi_\infty$  впервые были вычислены в теории поступательного трения и вязкости Кирквуда — Райзмана [9] методом «предусреднения» тензора  $T_{ik}$  гидродинамического взаимодействия Оззена (т. е. путем усреднения  $T_{ik}$  по всем конформациям цепи до его использования в вычислении  $f$  или  $[\eta]$ ). В этом приближении было получено значение  $P_\infty = 5,11$ , позднее уточненное до величины 5,2 [19], что практически совпадает с первым значением, которое обычно используется в современных работах.

Вычисление  $\Phi_\infty$  сопряжено с рядом модельных представлений и математических приближений и в зависимости от характера последних разными авторами получены различные результаты, представленные в первом столбце табл. 2. Если рассматривать эти данные в хронологическом порядке, то в их ряду можно заметить тенденцию к уменьшению вычисленного значения  $\Phi_\infty$ . Последнее в известной мере связано с тем, что в более поздних расчетах авторы стремились избежать предусреднения  $T_{ik}$ , что всегда приводит к несколько меньшим значениям  $\Phi_\infty$ . Наиболее низкое значение  $\Phi_\infty = 2,19 \cdot 10^{-23}$  моль<sup>-1</sup> получено в работе Хирста и Тагами [25], которые в отличие от всех других исследователей в качестве молекулярной модели вместо гауссова ожерелья использовали червеобразную цепь.

ТАБЛИЦА 2

Теоретические значения постоянной  $\Phi_\infty$  и соответствующие им величины  $A_\infty$  ( $P_\infty = 5,11$ )

$10^{-23} \Phi_\infty$ , моль <sup>-1</sup>	$10^{10} A_\infty$ , эрг <sup>·</sup> град <sup>-1</sup> <sup>·</sup> моль <sup>-1/2</sup>	Ссылки	$10^{-23} \Phi_\infty$ , моль <sup>-1</sup>	$10^{10} A_\infty$ , эрг <sup>·</sup> град <sup>-1</sup> <sup>·</sup> моль <sup>-1/2</sup>	Ссылки
3,62	4,1	[9]	2,68	3,75	[23]
3,37	4,0	[20]	2,76	3,79	[24]
2,87	3,83	[21]	2,19	3,51	[25]
2,84	3,82	[22]	2,51	3,13*	[26]

\*  $P_\infty = 5,99$ .

Во втором столбце табл. 2 представлены величины  $A_\infty$ , вычисленные согласно (4) по соответствующему значению  $\Phi_\infty$  с использованием значения  $P_\infty=5,11$  (кроме последней строки, где принято  $P_\infty=5,99$ ).

Данные последней строки табл. 2 получены Зиммом [26], кардинально пересмотревшим вопрос о влиянии предусреднения гидродинамического взаимодействия в цепных молекулах при вычислении  $f$  и  $[\eta]$ . Используя метод Монте-Карло и генерируя в машинном эксперименте набор случайных конфигураций полимерной цепи, автор решал задачу о гидродинамических взаимодействиях в явлениях седиментации и вязкости для каждой конфигурации и только после этого усреднял результаты. Полученные таким образом значения  $\Phi_\infty$ ,  $P_\infty$  и  $A_\infty$ , экстраполированные на цепь с бесконечно большим числом сегментов, представлены в табл. 2. При этом величины  $\Phi_\infty$  и  $A_\infty$  оказались меньше, а  $P_\infty$  больше, чем обычно используемые значения. Величина  $P_\infty=5,99$  представляется особенно необычной, однако в связи с этим уместно вспомнить, что в свое время Куп с сотрудниками [27] из опытов с проволочными моделями получили еще большее значение  $P_\infty=7,3$ .

Обсуждаемые значения  $P_\infty$ ,  $\Phi_\infty$  и  $A_\infty$  относятся к полимеру, однородному по молекулярным массам. Можно ожидать, что наличие молекулярно-массовой полидисперсности в образце будет приводить к уменьшению  $\Phi$  [28]. Параметр  $A_\infty$  также зависит от полидисперсности, причем полидисперсность может приводить как к уменьшению, так и к увеличению  $A_\infty$  в зависимости от характера усреднения экспериментально определяемых величин  $D$ ,  $s$ ,  $[\eta]$  и  $M$ , входящих в (4,5) [29, 30]. Однако изменения  $A_\infty$ , которых можно ожидать у умеренно полидисперсных образцов, невелики [29] и, по-видимому, во многих случаях могут не приниматься во внимание.

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

##### 1. Значения $\Phi$ и $P$

Как следует из выражений (1)–(3), для экспериментального определения коэффициентов  $\Phi$  или  $P$  в отдельности необходимо произвести измерения двух или трех молекулярных характеристик. Одной из них непременно должен быть радиус инерции  $\langle R \rangle$  цепной молекулы, который в  $\theta$ -растворителе для полимера достаточно высокой молекулярной массы равен  $\langle R \rangle = (LA/6)^{1/2}$ . Измерение  $\langle R \rangle$ , которое производится по асимметрии светорассеяния, является наиболее трудной экспериментальной процедурой, всегда связанной с возможностью значительных погрешностей и неточностей. Попутно метод светорассеяния позволяет определить и вторую величину — молекулярную массу  $M$ , входящую в уравнения (1) и (3). Наконец, третьей величиной, которая должна быть экспериментально измерена, является или  $[\eta]$  (если речь идет об определении  $\Phi$  по (1)) или коэффициент седиментации  $s$  (если определяется  $P$  по (3)). Если определяется  $P$  с использованием (2), то кроме  $\langle R \rangle$  необходимо измерить коэффициент диффузии  $D$ , тогда как значение  $M$  в этом случае не требуется.

Поскольку процедура вискозиметрии значительно доступнее, нежели измерения  $s$  или  $D$ , подавляющее число из имеющихся экспериментальных работ посвящено определению  $\Phi$  с использованием формулы (1). При этом объектом исследования в большинстве случаев служил полистирол с узким молекулярно-массовым распределением в одном из  $\theta$ -растворителей. Некоторые типичные данные, полученные при таких измерениях, приведены в табл. 3. Экспериментальные данные имеют значительный разброс. Однако они позволяют утверждать, что хотя молекулярные массы исследованных образцов достаточно высоки, получаемые значения  $\Phi$ , как правило, значительно ниже теоретически предсказываемых величин  $\Phi_\infty$  (табл. 2). Из имеющихся данных работы [34] нельзя усмотреть однозначной зависимости  $\Phi$  от качества растворителя.

ТАБЛИЦА 3

Экспериментальные значения коэффициента  $\Phi$  для полистирола в  $\theta$ -растворителе (циклогексан, 35° С)

$10^{-6} M_w$ , г·моль $^{-1}$	$10^{-23} \Phi$ , моль $^{-1}$	Ссылки
3,2	1,85	[31]
4,0	1,76	[32]
0,62—1,6	2,6—2,9	[33]
0,62—4,4	1,7—2,6 *	[33]
0,21—1,0	1,8—2,4	[34]
0,34—2,9	2,4—2,6	[35]
27—44	1,5—2,0	[36]
1,2—4,6	2,2—2,8 *	[37]
8,8—57	2,2—2,4	[38, 39]
6,5	2,5±0,1	[40]
0,21—1,0	2,4—1,98 **	[34]

\* Растворитель — декалин ( $\theta$ -растворитель); 20,4° С.

\*\* Растворитель — тетрагидробензол («хороший»); 25° С.

ТАБЛИЦА 4

Экспериментальные значения коэффициентов  $P$  для некоторых систем полимер — растворитель ( $\theta$ -условия)

Полимер	Растворитель; $t$ , °С	$P$	Ссылки
Полистирол	метилэтилкетон- <i>n</i> -бутанол, 25°	4,7	[41]
Полиметилметакрилат	бутилхлорид; 35°	6,3	[42]
Полистирол	циклогексан; 35°	5,3	[34]
То же	тетрагидробензол *; 25°	5,7	[34]
Поли- $\alpha$ -метилстирол	циклогексан; 34,5°	5,5	[43, 44]

\* Термодинамически «хороший» растворитель.

Литературные данные по экспериментальному определению  $P$  весьма скучны и практически ограничены примерами, представленными в табл. 4. Из пяти приведенных здесь экспериментальных значений  $P$  четыре превосходят значение 5,11, предсказываемое теорией, и лишь одно из них ниже теоретического. Различие между величинами  $P$  для полистирола в «хорошем» и в  $\theta$ -растворителях по данным работы [34] может быть в равной мере отнесено как к влиянию исключенного объема, так и к разбросу данных за счет погрешности эксперимента. Таким образом, вопрос о надежных экспериментальных значениях  $\Phi$  и  $P$  остается открытым и требует дальнейших тщательных исследований.

Если сопоставить экспериментальные данные табл. 3 и 4 с теоретическими значениями табл. 2, то можно заметить, что метод Зимма [26], использовавшего технику машинного эксперимента и избежавшего предсреднения тензора Озенна, привел к лучшему по сравнению с другими авторами согласию между теоретическими и экспериментальными значениями  $\Phi$  и  $P$ . Однако если учесть большой разброс и недостаточную надежность имеющихся экспериментальных данных, а также трудности теоретического вычисления, то принятие данных Зимма, как наиболее надежных и предпочтительных для использования, представляется преждевременным.

## 2. Значения параметра $A_0$

Расхождения в экспериментальных значениях  $\Phi$  и  $P$ , получаемых разными авторами, вызваны не только полидисперсностью исследуемых образцов (на которую часто ссылаются), но в первую очередь и в не меньшей степени с погрешностями измерений размеров молекул ( $\langle h^2 \rangle$  или  $\langle R^2 \rangle$ ) по асимметрии светорассеяния в растворах полимера. При вычислении  $A_0$  по экспериментальным данным, как уже указывалось

выше, требуются значения величин  $M$ ,  $[\eta]$  и  $f$ , тогда как процедура, связанная с определением  $\langle R^2 \rangle$ , исключается. Поэтому точность и надежность экспериментального определения  $A_0$  в принципе значительно превосходит точность и надежность определения  $\Phi$  и  $P$ .

Если  $M$  определяется методом светорассеяния (в котором асимметрия индикаториссы, хотя и используется, но играет значительно меньшую роль, чем при измерении  $\langle R^2 \rangle$ , то для вычисления  $A_0$ , кроме измерения  $[\eta]$ , нужно определить  $f$ . Последнее можно сделать методом скоростной седиментации и вычислять  $A_0$  по формуле (5) или используя для этой цели измерения диффузии и вычисляя  $A_0$  по формуле (4). Во втором методе важное значение приобретает точность, с которой измеряется  $D$ , поскольку в формуле (4) она входит с показателем степени второе большим, чем у  $M$  и  $[\eta]$ .

Если  $M$  определяется по Сведбергу комбинацией методом диффузии и скоростной седиментации, то, заменяя в (4) или (5)  $M$  на  $M_{sd}$  с использованием уравнения Сведберга, получим:

$$A_0 = \eta_0 \left( \frac{D}{T} \right)^{2/3} \left( \frac{[\eta] s R}{100 (1 - \bar{\nu} \rho)} \right)^{1/3} \quad (15)$$

Таким образом, в этом случае процедура определения  $A_0$  сводится к седиментационно-диффузионным и вискозиметрическим измерениям, в которых по-прежнему точность определения  $D$  имеет важное значение, так как в формуле (15) показатель степени у  $D$  вдвое больше, чем у  $s$  и  $[\eta]$ .

При сравнительной оценке пригодности различных методов для определения  $A_0$  следует прежде всего учитывать экспериментальные трудности, возникающие при использовании метода светорассеяния, который требует высококачественной очистки изучаемых растворов. В особенности это относится к тем случаям, когда исследуются плохо растворимые полимеры с применением бинарных растворителей, полиэлектролитные буферные растворы и другие подобные системы, очистка которых затруднительна.

Методы седиментации и диффузии не требуют столь тщательной очистки раствора, что является их существенным преимуществом по сравнению с методом светорассеяния. Однако при использовании водных и буферных растворителей необходимо учитывать осложняющее влияние зарядовых эффектов, возникающих при измерениях  $D$  и  $s$  в полиэлектролитных системах. Хотя эти эффекты могут быть ослаблены путем повышения ионной силы раствора и надежной экстраполяцией на нулевую концентрацию полимера [45] с применением чувствительной интерферометрической методики [1], полное исключение их трудно гарантировать. Кроме того, существенная погрешность в седиментационном методе связана с измерением парциального удельного объема  $\bar{v}$ , определяющего множитель плавучести  $1 - \bar{v} \rho$  в формулах (5) и (15). Этот недостаток отсутствует в методе диффузии, не требующем измерения  $\bar{v}$  и позволяющем наиболее непосредственно определять коэффициент трения  $f$ .

Исходя из сказанного, следует ожидать, что комбинация методов светорассеяния и седиментации с использованием выражения (5) может приводить к наибольшим погрешностям в определении  $A_0$ . Напротив, при комбинации методов диффузии и седиментации применяется формула (15), в которую множитель плавучести входит в степени  $1/3$ , что уменьшает значение ошибок в определении  $\bar{v}$ , тогда как коэффициент диффузии, входящий в (15) в степени  $2/3$ , измеряется (при использовании интерферометрической техники [1]) достаточно надежно. Поэтому седиментационно-диффузионный метод определения  $A_0$ , по крайней мере при использовании органических растворителей, следует признать наиболее предпочтительным.

Ниже в табл. 5–10 представлены экспериментальные значения  $A_0$  для различных систем полимер — растворитель, полученные различными методами в разных лабораториях. Для характеристики используе-

ТАБЛИЦА 5

Значения  $A_0$  (эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>1/2</sup>) для фракций гибкоцепных полимеров в термодинамических «хороших» растворителях

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Каучук натуральный	125—515	хлороформ	20	$3,51 \pm 0,20$	$M_n$ ; С, Д, РС, ОС	[46]
»	1600	циклогексан	20	3,26	$M_{sD}$ ; С, Д	[47]
Полиакрилонитрил	48—270	ДМФА	25	$3,52 \pm 0,04$	$M_n$ ; С, Д	[48]
», $M_w/M_n = 1,69$	105	ДМФА (денионизованный)	25	3,40	$M_w$ ; С, РС, ОС	[49]
», $M_w/M_n = 2,04$	210	»	25	3,01	$M_w$ ; С, РС, ОС	[49]
цис-1,4-Полибутадиен, $M_w/M_n \leq 1,1$	50—1100	гептан : гексан = 1 : 1	20	3,15	$M_{sD}$ ; С, Д	[50, 51]
Поливинилацетат: $M_w/M_n = 1,44$	17—1200	2-бутанон	25	$3,04 \pm 0,46$	$M_{sD}$ ; С, Д, РС, ОС	[52, 53]
Поли- $\beta$ -винилнафталин	72—1230	бензол	20	$3,15 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д	[54]
»	3500	тетрахлорметан	20	3,50	$M_{sD}$ ; С, Д	[54]
Поливинилдиметилпропилсилан, $M_w/M_n = 1,5—2,0$	62—306	циклогексан	25	$3,39 \pm 0,24$	$M_w$ ; С, Д, РС	[55]
»	62—306	»	25	(2,56)	$M_{sD}$ ; С, Д	[55]
Поли-4-винилпиридин	11,6—847	хлороформ	21	$2,75 \pm 0,24$	$M_{sD}$ ; С, Д	[56]
Поливинилпирролидон	10,6—86	вода	20	$3,25 \pm 0,24$	$M_{sD}$ ; С, Д	[57]
»	13,3—42,1	вода	20	$3,32 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[58]
Поливинилстеарат	62—840	н-октан	18	$3,19 \pm 0,12$	$M_{sD}$ ; С, Д, РС	[59]
Поливинилхлорид	53 и 120	ТГФ	25	$2,96 \pm 0,13$	$M_w$ ; С, РС	[30]
Поливинилциннамат	51—762	метилэтилкетон	22	$3,58 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[60]
Полидиметилсиликсан, $M_w/M_n = 1,2$	101—550	бромциклогексан	28	$1,90 \pm 0,14$	$M_{sD}$ ; С, Д, РС	[61]
»	301—920	толуол	20	$3,68 \pm 0,21$	$M_{sD}$ ; С, Д, РС	[61]
»	76—2360	тетрахлорметан	24	$3,02 \pm 0,24$	$M_w$ и $M_n$ ; Д, РС	[62]
Поли-2,6-диметил-1,4-фенилоксид, $M_z/M_w = 1,2$	87	толуол	25	2,56	$M_w$ ; С, РС, СР	[63]
»	87	тетрахлорэтан	25	2,33	$M_w$ ; С, РС, СР	[63]
Полизобутилен, $M_w/M_n \geq 2$	9,7—308	н-гептан	25	$3,46 \pm 0,25$	$M_w$ ; Д, РС	[64]
»	0,6—35	дизобутилен	—	3,0	—	[65]
»	31—1420	циклогексан	20	$3,48 \pm 0,14$	$M_n$ ; С, ОС	[66]
»	0,6—35	циклогексан : декалин	—	3,2	—	[65]
», «L-80»	800	этилоктанат	22	4,23	$M_n$ ; Д	[67]
цис-1,4-Полиизопрен, $M_w/M_n \leq 1,1$	50—1000	гексан : изопропанол = 1 : 1	21	3,01	$M_{sD}$ ; С, Д	[51]
Поли-2-метил-5-винилпиридин	120—1110	хлороформ	21	$3,34 \pm 0,08$	$M_{sD}$ ; С, Д	[56]
»	100—2590	этилацетат	25	$3,16 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[68]
Полиметилен, $M_w/M_n = 2,04 \pm 0,34$	4,6—58	$\alpha$ -броминафталин	110	$3,41 \pm 0,13$	$(M_w)_n$ ; С	[69]
Поли- $\alpha$ -метилстирол, $M_w/M_n = 1,00 \pm 0,03$	44,4—1675	бензол	30	$3,19 \pm 0,13$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[70]

», $M_w/M_n = 0,95-1,11$	67,6—1170	толуол	25	$**3,27 \pm 0,12$	$M_w$ ; С, РС	[71]
», «монодисперсный»	204—7470	толуол	25	$**3,18 \pm 0,10$	$M_w$ ; С, РС	[43]
»	1190—7470	транс-декалин	20	$**3,35 \pm 0,08$	$M_w$ ; С, РС	[43]
»	204—7470	»	40	$**3,22 \pm 0,05$	$M_w$ ; С, РС	[43]
Полиинилоксисибензамидстирол	37	бензол	21	3,13	$M_{sD}$ ; С, Д	[72]
Полиоксипропиленгликоль	0,85—2,64	хлороформ	24	$3,24 \pm 0,25$	$M_n$ ; Д, ОС	[73]
Полипропиленсульфид	37—208	бензол	21	$3,24 \pm 0,11$	$M_{sD}$ ; С, Д, РС	[74]
Полистирол	1,18—520	»	—	$3,12 \pm 0,21$	$M_{sD}$ ; С, Д	[75]
», $M_z/M_w \leq 1,2$	3600	»	40	$**3,17$	$M_w$ ; С, РС	[32]
»	4,5—85	»	—	2,6	$M_w$ ; Д, РС	[65]
», «BASF IID», $M_z/M_w \approx 1,9$	220	»	25, 30, 35	$3,0 \pm 0,1$	$M_{sD}$ ; С, Д	[76]
»	1000	транс-декалин	25	3,19	$M_w$ ; Д	[77]
Pressure Chemical Company, «lot N14a», $M_w/M_n \approx 1,2$	1800	»	25	3,07	—	[78]
», $M_{sD}/M_n = 1,06$	420	»	20, 30, 40	$3,00 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[79]
»	250—1320	дихлорэтан	—	$3,52 \pm 0,06$	$M_w$ ; Д, РС	[7]
»	130	метилизопропилкетон	20	3,29	—	[5]
»	180—270	метилэтилкетон	20	$2,65-2,85$	$M_n$ ; Д, ОС	[4]
»	254—1240	»	20	$3,58 \pm 0,08$	$M_n$	[80, 6]
»	1000	»	25	3,44	$M_w$ ; Д	[77]
», $M_w/M_n = 1,44$	114—955	»	20	$3,20 \pm 0,28$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[81]
», «IUPAC 11—26—52», $M_w/M_n =$ $= 1,17$ ; $M_z/M_w = 1,24$	538±75	»	20	3,4±0,1	$M_w$ ; С, РС, ОС	[82]
»	325—2800	»	25	$**3,44 \pm 0,18$	$M_w$ ; С, РС	[41]
»	540	»	20	3,39	$M_w$ ; С, Д, РС	[83]
», «S102, S111, KL-4», $M_w/M_n =$ $= 1,15 \pm 0,09$	85—415	»	25	$2,81 \pm 0,06$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[84]
», $M_w/M_n \approx 1,06$	51—110	ТГФ	30	$2,99 \pm 0,10$	$M_w$ ; Д <sub>z</sub> , РС	[85]
»	51—110	»	30	3,2	$M_w$ ; Д <sub>z</sub> , РС	[86]
»	1000	тетрахлорметан	25	4,23	$M_w$ ; Д	[77]
»	45—700	»	24	3,42	$M_w$ ; Д, РС	[87]
»	130	толуол	20	3,27	—	[5]
»	180	»	20	3,04	—	[4]
»	180	»	20	3,72	—	[88]
»	270	»	20	2,91	—	[4]
»	254—1240	»	20	$3,19 \pm 0,40$	$M_n$ ; С	[80, 6]
»	1000	»	25	2,96	$M_w$ ; Д	[77]
»	510—1920	»	25	$3,94 \pm 0,12$	$M_n$ ; Д	[89]
»	535	»	25	3,24	$M_{sD}$ ; С, Д	[90]
», «IUPAC 11—26—52», $M_w/M_n =$ $= 1,17$ ; $M_z/M_w = 1,24$	538±75	»	20	$3,3 \pm 0,2$	$M_w$ ; С, РС	[82]
»	540	»	20	3,62	$M_w$ ; С, Д, РС	[83]

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
», $M_w/M_n \leq 1,2$	44—2800	»	20	$3,35 \pm 0,17$	$M_{sD}$ ; С, Д	[91]
», «Р-30»	75	»	23,5	2,82	$M_w$ ; С, РС	[67]
»	930—21000	»	21	$2,1 \pm 0,4$	$M_w$ ; С, РС	[92]
», $M_w/M_n = 3 \pm 1$	250—411	»	25	$2,83 \pm 0,10$	$M_w$ ; Д <sub>2</sub> , РС	[85]
«Pressure Chemical Company «lot NN 4b, 3b, 14a»	110—1800	толуол	25	$3,07 \pm 0,10$	—	[78]
», $M_{sD}/M_n = 1,02$	112	»	25	$3,12 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[79]
», $M_w/M_n = 1,2$	23 400—40 000	»	20	$3,14 \pm 0,05$	$M_w$ ; С, Д, РС	[93, 94]
», $M_z/M_w = 1,19$	118	»	25	**3,13	$M_w$ ; С, РС, СР	[63]
»	180	толуол : бутанол = 9 : 1; 8 : 2; 7 : 3	(20)	3,01—2,30	$M_n$ ; Д, ОС	[88]
»	540	толуол : метилэтилкетон = 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1	20	**3,51—3,43	$M_w$ ; С, Д, РС	[83]
»	540	хлороформ	20	**3,50	$M_w$ ; С, Д, РС	[83]
»	115—2800	»	25	**2,94 ± 0,06	$M_w$ ; С, РС	[41]
», $M_z/M_w \leq 1,2$	3600	циклогексан	45, 55	**2,95; 3,10	$M_w$ ; С, РС, СР	[32]
»	130	циклогексанон	20	3,44	—	[5]
», $M_w/M_n = 1,02—1,14$	199—1064	циклогексен	25	**3,15 ± 0,10	$M_w$ ; С, Д, РС	[34]
», «S102, S111, KL-4», $M_w/M_n = 1,15 \pm 0,09$	85—415	этилацетат	25	2,84 ± 0,05	$M_w$ ; С, РС, ОС	[84]
»	1000	этилбензол	25	2,53	$M_w$ ; Д	[77]
Полистирольный латекс	5870	0,098 M NaCl	25	3,04	$M_w$ ; С	[95]
Полиэтилхлоридрин, $M_w/M_n \leq 1,3$	28,9—168,4	ТГФ	20	$2,65 \pm 0,19$	$M_w$ ; С, РС	[96]
Полиэтилен высокой плотности, $M_w/M_n = 1,55 \pm 0,43$	3,8—245	$\alpha$ -бромнафталин	110	$3,25 \pm 0,33$	$(M_w)_n$ ; С	[69]
»	8—250	»	110	3,14	$M_w$ ; С, РС	[97]
Полиэтиленоксид	—	вода	30	2,55	$M_w$ ; С, РС	[98]
», $M_{sD}/M_n < 1,1$	320	»	25	2,88	$M_{sD}$ ; С, Д	[99]
Полиэтилентерефталат, $M_{sD}/M_n = 1,08 \pm 0,09$	23—111,6	<i>m</i> -крезол	25	$3,43 \pm 0,38$	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[100]

## Полимеры с гребнеобразной структурой макромолекул, акрилаты и метакрилаты

Полиакриламид, $M_w/M_n = 2,5$	770—5270	0,5 M NaCl	20	$2,76 \pm 0,26$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[101]
», $M_w/M_n = 1,2—1,4$	130—6700	вода	20	$3,38 \pm 0,48$	$M_w$ ; С, РС	[102]
Поли- <i>n</i> -акрилоназоксибензол	10—199	тетрахлорэтан	27	$3,29 \pm 0,31$	$M_{sD}$ ; С, Д	[103]
Полибутилакрилат	40—940	метилэтилкетон	25	$3,95 \pm 0,30$	$M_{sD}$ ; С, Д	[104]
Поли- <i>n</i> -бутил- <i>n</i> -акрилоназоксибензол	26—78	тетрахлорэтан	27	$3,22 \pm 0,16$	$M_{sD}$ ; С, Д	[103]

Полибутилкремонат третичный атактический, $M_w/M_n = 1,11-1,26$	60,6 и 161	н-бутилхлорид	25	$3,75 \pm 0,02$	$M_w$ ; Д, РС, ОС	[105]
»	60,6 и 161	»	25	$(3,54 \pm 0,10)$	$M_n$ ; Д, ОС	[105]
Полибутилметакрилат	34—148	метилэтилкетон	24	$2,96 \pm 0,12$	$M_{sD}$ ; С, Д	[106]
»	40—8200	хлороформ	24	$**3,10 \pm 0,24$	$M_w$ ; Д, РС	[107]
Полибутилфенилметакрилат <i>n</i> -третичный, $M_w/M_n = 1,3$	42—1125	метилэтилкетон	25	$2,97 \pm 0,10$	$M_w$ ; С, РС	[108]
»	60—3650	хлороформ	24	$3,13 \pm 0,16$	$M_w$ ; Д, РС	[7, 109, 110]
Поливиниллаурат	24—3000	гептан	25	$3,31 \pm 0,18$	$M_{sD}$ ; С, Д	[111]
Полигептадекаторметоксиэтиленоксид изотактический, $M_w/M_n \leq 1,2$	450—1970	$C_6F_6$	20	$3,46 \pm 0,03$	$M_w$ ; С, РС	[112]
Полигептадекаторметоксиэтиленоксид изотактический, $M_w/M_n \leq 1,2$	833—1970	$C_6F_5Cl$	20	$2,25 \pm 0,28$	$M_w$ ; С, РС	[112]
»	573—952	$C_6F_6$	20	$3,46 \pm 0,05$	$M_w$ ; С, РС	[112]
Полидецилакрилат, $M_z/M_w = 1,26 \pm 0,09$	63—1110	$C_6F_5Cl$	20	$2,39 \pm 0,31$	$M_w$ ; С, РС	[112]
Полидецилметакрилат	42,5—4950	гептан	24	$**3,63 \pm 0,27$	$M_{sD}$ ; С, Д	[113]
Поли- <i>n</i> -карбэтоксифенилметакриламид	180—1080	»	21	$3,37 \pm 0,11$	$M_{sD}$ ; С, Д	[114]
Поли- <i>n</i> -метилметакрилат, $M_w/M_n = 1,5$	125—2290	этилацетат	20	$3,36 \pm 0,50$	$M_w$ ; С, Д, РС	[115]
Поли- <i>n</i> -метакрилоксисиленовой кислоты метиловый эфир	180—4000	бензол	25	$2,90 \pm 0,13$	$M_w$ ; С, РС	[108]
Полиметилакрилат	70—2900	бутилацетат	24	$3,25 \pm 0,05$	$M_{sD}$ ; С, Д	[116]
Полиметилметакрилат, $M_{sD}/M_n = 1,16-1,46$	24,6—7440	метилэтилкетон	25	$3,26 \pm 0,24$	$M_{sD}$ ; С, Д	[104]
»	24,6—7440	ацетон	20	$3,29 \pm 0,16$	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[117—119]
»	145—7600	»	20	$3,25 \pm 0,15$	$M_{sD}$ ; С, Д, РС	[120]
»	200—6550	»	20	$3,33 \pm 0,18$	$M_w$ ; С, Д, РС	[120]
»	200—6550	диоксан	25	$**2,98 \pm 0,05$	$M_{sD}$ ; С, Д	[42]
»	70—4320	хлороформ	24	$**3,18 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[42]
»	79—931	этилацетат	20	$3,19 \pm 0,15$	$M_w$ ; Д, РС	[7, 109, 110]
»	64—1168	»	20	$3,59 \pm 0,19$	$M_{sD}$ ; С, Д	[121]
», $M_z/M_w = 1,7$	23 700	»	23	$3,38 \pm 0,13$	$M_{sD}$ ; С, Д	[122]
», разветвленный	769—2140	»	20	3,73	$M_{sD}$ ; С, Д	[76]
», $M_w/M_n = 1,48 \pm 0,06$	162 и 296	»	20	$3,76 \pm 0,12$	$M_{sD}$ ; С, Д	[122]
», разветвленный ***, $n_w = 0,26$ , $M_w/M_n = 1,74 \pm 0,05$	195 и 396	»	20	$3,12 \pm 0,04$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[123]
», $n_w = 1,02$ , $M_z/M_w = 2,36 \pm 0,43$	301—620	»	20	2,14	$M_w$ ; С, РС, ОС	[123]
», $n_w = 7,25$ , $M_w/M_n = 10,1$	1340	»	20	$(0,89)$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[123]
Поли- $\beta$ -оксиэтилфталимидметакрилат	770—20000	ДМФА	20	$3,12 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д	[124]
Полиоктадецилакрилат	180—3590	гептан	25	$3,00 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[104]
Полиоктилакрилат	120—3100	»	25	$3,05 \pm 0,23$	$M_{sD}$ ; С, Д	[104]
Полиоктилметакрилат	150—2450	»	25	$2,97 \pm 0,11$	$M_{sD}$ ; С, Д	[106]

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Поли- <i>n</i> -метакрилонилоксибензоат <i>пара</i> - <i>n</i> -но- нилоксифенола	119—1700	бензол	24	$3,28 \pm 0,14$	$M_{sD}$ ; С, Д	[125]
Полистирол гребнеобразный, $M_w/M_n = 10$	90—190	»	25	$3 \pm 1$	$M_n$ ; С, Д	[126]
»	440—1840	»	25	$(6 \pm 2)$	$M_{sD}$ ; С, Д	[126]
Поли-2-трифенилметоксигидроксилметакрилат, $M_z/M_w = 1,16 \pm 0,07$	68—5200	»	26	$2,85 \pm 0,13$	$M_{sD}$ ; С, Д	[127]
», $M_w/M_n \leq 1,2$	51—2630	толуол	25	$3,16 \pm 0,11$	$M_w$ ; С, РС	[128]
Полифенилметакрилат, $M_z/M_w = 1,4 \pm 0,2$	23—1100	бутилацетат	24	$3,49 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[129]
», $M_w/M_n = 1,81 \pm 0,16$	740—4970	метилэтилкетон	25	$3,08 \pm 0,10$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[130]
Полифенилметакрилиловый эфир инициатора- бензойной кислоты	200—2200	тетрахлорметан	25	$3,26 \pm 0,16$	$M_{sD}$ ; С, Д	[131]
Полифенилметакрилиловый эфир цетилокси- бензойной кислоты	1900	бензол	25	3,74	$M_{sD}$ ; С, Д	[132]
»	1900	ТГФ	25	2,80	$M_{sD}$ ; С, Д	[132]
»	1900	тетрахлорметан	25	2,90	$M_{sD}$ ; С, Д	[132]
»	146—20000	»	25	$3,19 \pm 0,28$	$M_{sD}$ ; С, Д	[131]
Поли-4-хлорфенилметакрилат, $M_w/M_n =$ $= 1,54 \pm 0,07$	105—5630	бензол	25	$3,93 \pm 0,09$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[133]
Полихолестерилакрилат	140—780	»	21	$3,07 \pm 0,24$	$M_{sD}$ ; С, Д	[134]
Полицетилакрилат, $M_z/M_w = 1,2—1,4$	47—140000	гептан	25	$3,44 \pm 0,24$	$M_{sD}$ ; С, Д	[135]
Полицетилюниловый эфир	3—30	»	25	$3,13 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[136]
Полицетилметакрилат, $M_z/M_w = 1,22 \pm 0,08$	1370—12600	»	25	$3,23 \pm 0,21$	$M_{sD}$ ; С, Д	[137, 138]
»	220—2540	»	25	$3,48 \pm 0,14$	$M_{sD}$ ; С, Д	[106]
Полициклогексилметакрилат, $M_w/M_n =$ $= 1,11 \pm 0,07$	170—4190	метилэтилкетон	25	$3,21 \pm 0,20$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[130]
»	170—1960	циклогексан	25	$3,26 \pm 0,17$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[130]
Поли-1Н, 1Н, 5Н-октафтор- <i>n</i> -амилметакри- лат, $M_w/M_n \leq 1,15$	2100—35700	»	21	$3,36 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д	[139]
Поли-1Н, 1Н, 7Н-додекафтор- <i>n</i> -гептилмета- крилат, $M_w/M_n \leq 1,15$	450—12400	»	21	$3,03 \pm 0,12$	$M_{sD}$ ; С, Д	[139]
Цетиловый эфир <i>n</i> -метакрилилоксибензой- ной кислоты	16—500	тетрахлорметан	25	$3,29 \pm 0,38$	$M_{sD}$ ; С, Д	[140]
Сополимеры						
Бутадиен-акрилонитрил статистический, 74 : 26	50—1300	метилэтилкетон : цикло- гексан = 36 : 64	20	2,98	$M_{sD}$ ; С, Д	[51]
», 60 : 40	30—800	», 47,5 : 52,5	22	2,89	$M_{sD}$ ; С, Д	[51]

», 82 : 20, $M_w/M_n = 1,1-1,3$	35—291	метилэтилкетон : изо- пропанол = 59 : 41	20	$2,85 \pm 0,14$	$M_{sD}$ ; С, Д	[141]
», 46 : 54, $M_w/M_n = 1,1-1,3$	17—162	метилэтилкетон : цикло- гексан = 74 : 26	21	$2,79 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[141]
Бутилметакрилат-цетилметакрилат стати- стический, 1 : 1	220—920	гептан	25	$3,22 \pm 0,04$	$M_{sD}$ ; С, Д	[106]
Винилацетат-винилкапролактам статистиче- ский, 6—10% ВКЛ	100—190	ацетон	22	$2,73 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[142]
Винилиденфторид-тетрафторэтилен стати- стический, $M_{sD}/M_n = 1,2-1,6$	6—1250	ДМСО	25	$4,0 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[143]
», образцы с $M_{sD}/M_n = 1,7-4,5$	34	0,2 M $\text{NaNO}_3$ в ДМФА	25	$(4,6 \pm 0,42)$	$M_{sD}$ ; С, Д	[143]
$N$ -винилпирролидон с кротоновой кислотой статистический	130—450	гептан	20	$3,58 \pm 0,02$	$M_{sD}$ ; С, Д	[144]
Октилметакрилат-цетилметакрилат стати- стический, 1 : 1	600—7600	бутилацетат	25	$2,94 \pm 0,03$	$M_{sD}$ ; С, Д	[106]
Полистирол-полиметилметакрилат, приви- той; ПС : ПММА = 0,9 : 0,1	600—7600	хлороформ	25	$2,62 \pm 0,33$	$M_{sD}$ ; С, Д	[145]
», ПС : ПММА = 0,87 : 0,13, $M_w/M_n$ $= 1,2$	775 и 1310	бутилацетат	21	$3,11 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[146]
», ПС : ПММА = 0,875 : 0,125, $M_z/M_w = 1,08-1,17$	80—697	»	21	$3,15 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д	[147]
Стирол-бутадиен статистический, 27 : 75	40—800	октан	21	3,26	$M_{sD}$ ; С, Д	[51]
Стирол с 1,4-дивинил-2,3,5,6-тетрахлорбен- золом (полистирол разветвленный) ста- тистический, 1,15% Cl, межузловой $M =$ $= 95\ 000$ , $M_w/M_n = 1,16 \pm 0,09$	47—1550	циклогексан	35	$3,51 \pm 0,12$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[148]
Стирол-метакриловая кислота	1590—3460	ТГФ	—	3,1	—	[149]
Фенилметакриловый эфир цетилоксибензой- ной кислоты с цетилметакрилатом, 6,5— 88% ЦМА	700—120000	тетрахлорметан	25	$3,30 \pm 0,42$	$M_{sD}$ ; С, Д	[150]
», 1 : 1	320—11300	»	25	$3,08 \pm 0,03$	$M_{sD}$ ; С, Д	[151]
», 7 : 3	»	»	25	$3,87 \pm 0,02$	$M_{sD}$ ; С, Д	[151]

\* Заключенные в скобки значения  $A_0$  в табл. 5—10 не учитывались при вычислении средних экспериментальных значений  $A_0$ .

\*\* Данные фракций исследованы и в термодинамически «хорошем» растворителе (см. табл.), и в  $\theta$ -растворителе (см. табл. 6).

\*\*\* Здесь и далее  $n_w$  — число ветвей на одну молекулу.

Значения  $A_0$  (эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>) для гибкоцепных полимеров в θ-растворителях

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Полибутилметакрилат	40—8200	изопропанол	21,5	**3,44±0,20	$M_w$ ; Д, РС	[107]
Полидецилакрилат, $M_z/M_w = 1,26 \pm 0,09$	63—1110	<i>n</i> -бутанол	24,5	**3,60±0,28	$M_{sD}$ ; С, Д	[113]
»	63—1110	этилацетат	10	**3,10±0,20	$M_{sD}$ ; С, Д	[113]
Полидивинилстирол	65—710	<i>n</i> -октан	21	3,20±0,10	$M_{sD}$ ; С, Д	[152]
Полизобутилен	1170	этилкаприлат	10,8	3,53	$M_n$ ; С	[153]
Полиметилметакрилат	200—6550	<i>n</i> -бутилхлорид	35,6	**3,09±0,03	$M_{sD}$ ; С, Д	[42]
»	391	тетрахлорметан	45	3,55	$M_n$ ; С	[153]
Поли- $\alpha$ -метилстирол, монодисперсный	204—7470	<i>транс</i> -декалин	9,5	**3,37±0,07	$M_w$ ; С, РС	[43]
»	204—7470	»	»	(3,41)	$M_w$ ; С, РС	[154]
», $M_w/M_n = 0,95—1,11$	42,5—1170	циклогексан	39	**3,53±0,13	$M_w$ ; С, РС	[71]
», монодисперсный	44,4—1675	»	39	3,27±0,08	$M_w$ ; С, РС, ОС	[155]
», $M_w/M_n = 1,03$	49—268	»	38,2	3,23±0,07	$M_w$ ; С, РС	[156]
», монодисперсный	204—7470	»	34,5	**3,21±0,10	$M_w$ ; С, РС	[43]
», $M_z/M_w \leq 1,2$	120—2900	»	32	3,15±0,10	$M_{sD}$ ; С, Д	[157]
Полистирол	830—2300	метилэтилкетон : <i>n</i> -бутанол = 72 : 26	25	**3,38±0,12	$M_w$ ; С, РС	[41]
»	31,5—1500	циклогексан	35	3,04±0,13	$M_w$ ; С, Д, РС	[158]
»	540	»	35	**3,10	$M_w$ ; С, Д, РС	[83]
», $M_z/M_w \leq 1,2$	3600	»	35	**2,98	$M_w$ ; С, РС	[32]
», $M_w/M_n = 1,09$	85—3950	»	35	2,79±0,14	$M_w$ ; С	[159]
»	27—495	»	35	3,28±0,11	$M_w$ ; С, РС	[160]
»	27—495	»	35	(3,19)	$M_w$ ; С, РС	[154]
», $M_w/M_n = 1,02—1,14$	208—1010	»	35	**3,33±0,08	$M_w$ ; С, Д, РС	[34]
»	208—1010	»	35	(3,25)	$M_w$ ; С, Д, РС	[154]
», «S105», $M_w/M_n = 1,05$	160	»	35	3,08	$M_w$ ; С, РС	[161]
», «Waters prod. № 25170», $M_w/M_n = 1,04$	51	»	13—35	3,03±0,04	$M_w$ ; С, РС	[162]
»	1500	»	32—42	2,93±0,07	$M_n$ ; С	[162]
», $M_w/M_n = 1,03—1,12$	109—422	»	35	3,07±0,09	$M_w$ ; С, РС, ОС	[156]
», «узкие фракции»	10—2200	»	34,5	3,28±0,03	$M_w$ ; С, РС	[163]
», $M_z/M_w = 1,19$	118	»	35	**2,82	$M_w$ ; С, РС, СР	[63]

\*, \*\* См. примечания к табл. 5.

Значения  $A_0$  (эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/3}$ ) для фракций и исходных нефракционированных образцов

Полимер	Характеристики фракций и образцов	$M$	$10^{10} \cdot A_0$	Ссылки
Поливинилциннамат	13 фракций	$M_{sD} = 51\ 000 - 762\ 000$	$3,58 \pm 0,10$	[60]
То же	и. н. о.	$M_{sD} = 223\ 000$	3,51	[60]
Поли-2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксазиазол	10 фракций с $M_w/M_n = 1,14 - 1,31$	$M_w = 8500 - 855\ 000$	$3,12 \pm 0,35$	[164]
То же	и. н. о. с $M_w/M_n = 3$	$M_w = 227\ 000$	2,60	[164]
Полизобутилен	9 фракций с $M_w/M_n \geq 2$	$M_w = 9700 - 308\ 000$	$3,46 \pm 0,25$	[64]
То же	и. н. о.	$M_w = 77\ 500$	2,83	[64]
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	8 фракций	$M_{sD} = 8000 - 250\ 000$	$3,74 \pm 0,26$	[165]
То же	и. н. о.	$M_{sD} = 142\ 000$	3,65	[165]
»	45 фракций с $M_z/M_w = 1,2 - 1,4$	$M_{sD} = 4300 - 305\ 000$	$3,59 \pm 0,05$	[166]
»	и. н. о. с $M_w/M_n = 1,8$	$M_{sD} = 113\ 000$	3,73	[166]
Нитрат целлюлозы, С3=1,9	7 фракций	$M_{sD} = 15\ 900 - 78\ 300$	$3,23 \pm 0,07$	[167]
То же, С3=1,9	и. н. о.	$M_{sD} = 65\ 000$	3,54	[167]
», С3=2,7	13 фракций	$M_{sD} = 56\ 000 - 983\ 000$	$3,23 \pm 0,05$	[168, 169]
», С3=2,7	и. н. о. с $M_z/M_w = 1,36$	$M_{sD} = 335\ 000$	3,36	[168, 169]
», С3=2,31	27 фракций	$M_{sD} = 60\ 000 - 813\ 000$	$3,40 \pm 0,05$	[170]
», С3=2,31	и. н. о. с $M_z/M_w = 1,4$	$M_{sD} = 470\ 000$	3,47	[170]
», С3=2,4	10 фракций с $M_z/M_w = 1,19 \pm 0,07$	$M_{sD} = 25\ 000 - 282\ 000$	$3,61 \pm 0,19$	[171]
», С3=2,4	и. н. о. с $M_z/M_w = 1,45$	$M_{sD} = 169\ 000$	3,56	[171]
», С3=1,2	8 фракций	$M_{sD} = 67\ 000 - 566\ 000$	$3,15 \pm 0,19$	[171]
», С3=1,2	и. н. о.	$M_{sD} = 261\ 000$	3,20	[171]
», С3=2,0	12 фракций	$M_{sD} = 5500 - 51\ 400$	$3,39 \pm 0,13$	[172]
», С3=2,0	и. н. о.	$M_{sD} = 23\ 200$	3,57	[172]
Поли-2-трифенилметоксиэтилметакрилат	15 фракций с $M_z/M_w = 1,16 \pm 0,07$	$M_{sD} = 68\ 000 - 5\ 200\ 000$	$2,85 \pm 0,13$	[127]
То же	и. н. о. с $M_w/M_n = 2,9$ и $M_z/M_w = 2,3$	$M_{sD} = 400\ 000$	3,00	[127]
Полихлорфенилсиликсан лестничный	20 фракций	$M_{sD} = 33\ 500 - 4\ 230\ 000$	$3,05 \pm 0,17$	[173]
То же	и. н. о.	$M_{sD} = 454\ 000$	2,90	[173]
Полиэтилентерефталат	6 фракций с $M_{sD}/M_n = 1,08 \pm 0,09$	$M_{sD} = 23\ 000 - 111\ 000$	$3,58 \pm 0,24$	[100]
То же	и. н. о.	$M_{sD} = 87\ 300$	2,51	[100]

Обозначения. С3 — степень замещения; и. н. о. — исходный нефракционированный образец.

мых методов, указанных в соответствующем столбце, принятые обозначения: Д — диффузия, С — седиментация, СР — седиментационное равновесие, РС — рассеяние света, ОС — осмометрия. Здесь же указан тип усреднения молекулярной массы ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_{sD}$ ), используемой для вычисления  $A_0$ . Во всех случаях, кроме перечисленных методов, применяется также вискозиметрия.

В табл. 5 представлены наиболее многочисленные данные, полученные для гибкоцепных (в основном виниловых) полимеров в хороших (не  $\theta$ ) растворителях. Все измерения выполнены на фракциях, область молекулярных масс которых указана в первом столбце. Рассмотрение оригинальных источников (по литературным ссылкам) показывает, что каких-либо систематических изменений  $A_0$  для отдельных фракций с из-

Значения  $A_0$  (эр $\cdot$ град $^{-1} \cdot$ моль $^{1/2}$ ) для полимеров с лестничной и полуустничной структурой молекул

ТАБЛИЦА 8

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Лестничные полимеры						
Полидихлорфенилсилоксан	42—540	бензол	24	$3,21 \pm 0,17$	$M_{sD}$ ; С, Д	[174]
», $M_z/M_w = 1,2—1,6$	42—2200	»	21	$3,05 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[175]
Поли-3-метилбутен-1-силоксан	92—600	бутилацетат	24	$3,11 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[176]
»	3,5—740	»	24	$3,04 \pm 0,18$	$M_{sD}$ ; С, Д	[177]
Полифенилизобутилсилоксан, 1 : 1	13—2290	»	24	$3,42 \pm 0,15$	$M_{sD}$ ; С, Д	[178]
»	13—2290	»	24	3,48	$M_{sD}$ ; С, Д	[179]
Полифенилизогексилсилоксан, 1 : 1	6,1—386	»	24	$3,26 \pm 0,21$	$M_{sD}$ ; С, Д	[178]
Полифенилсилоксан, ЦЛФС-3	40—3350	бензол	21	$3,30 \pm 0,25$	$M_{sD}$ ; С, Д	[179]
То же	40—3350	»	21	2,71	$M_{sD}$ ; С, Д	[17]
», ЦЛФС-1	37—420	»	21	$3,22 \pm 0,12$	$M_{sD}$ ; С, Д	[180—182]
», ЦЛФС-2	17—311	»	21	$2,73 \pm 0,15$	$M_{sD}$ ; С, Д	[180—182]
», $M_z/M_w = 1,38 \pm 0,16$	25—750	»	22	$3,23 \pm 0,20$	$M_w$ ; С, Д, РС	[183]
», образец «А»	15—430	»	24	$3,08 \pm 0,16$	$M_{sD}$ ; С, Д	[184]
», образец «Б»	9—470	»	24	$3,25 \pm 0,22$	$M_{sD}$ ; С, Д	[184]
»	34,8—181,5	»	20	$(1,70 \pm 0,16)$	$M_w$ ; С, РС	[185]
»	47—753	»	24	$3,24 \pm 0,14$	$M_{sD}$ ; С, Д	[186]
Полихлорфенилсилоксан	49—1590	»	24	$3,24 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[187]
»	33,5—4230	»	24	$3,05 \pm 0,17$	$M_{sD}$ ; С, Д	[173]
Полуустничные полимеры						
Полиарилат *	12,2—26,8	ТГФ	20	$3,15 \pm 0,19$	$M_w$ ; С, РС	[188]
Полиарилат **	26,3—107,2	тетрахлорэтан	20	$3,33 \pm 0,16$	$M_w$ ; С, РС	[188]
Полиацинафтилен, «ПАН-1»	10—930	бензол	24	$3,10 \pm 0,16$	$M_{sD}$ ; С, Д	[189]
То же, «ПАН-2»	14—1140	»	24	$3,10 \pm 0,13$	$M_{sD}$ ; С, Д	[189]
», «твёрдофазный»	6—230	»	24	$3,20 \pm 0,10$	$M_{sD}$ ; С, Д	[190]
Поли-N-2,4-диметилфенилмалеинимид	38—198	бутилацетат	21	$2,90 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д	[191]
Поли-2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол, $M_w/M_n = 1,14—1,31$	8,5—855	N,N-диметилацетамид	20	*** $3,12 \pm 0,35$	$M_w$ ; С, РС	[164]
Поли-N-изобутилмалеинимид, $M_z/M_w = 1,08—1,27$	190—3400	бутилацетат	21	$2,90 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д	[192]
Поликарбонат ****	1,5—87,8	бензол	21	$2,93 \pm 0,12$	$M_{sD}$ ; С, Д	[193]
Поликарбонат	8,5—266	ТГФ	20	$3,52 \pm 0,26$	$M_{sD}$ ; С, Д	[194]
Поликарбонат на основе бис-фенола А, $M_w/M_n = 1,13 \pm 0,05$	4,3—466	»	25	$3,33 \pm 0,08$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[195]
Поли-n-толилмалеинимид	40—560	ДМФА	21	$2,98 \pm 0,25$	$M_{sD}$ ; С, Д	[196]
Полифенилизобутилсилоксан спиролестничный	2,8—750	циклогексан	24	$3,12 \pm 0,21$	$M_{sD}$ ; С, Д	[197]
Полифенилен метилзамещенный	5,5—270	толуол	20	$2,98 \pm 0,14$	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[198]

\* Полиарилат на основе хлорангидрида себациновой кислоты и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида.

\*\* Полиарилат на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-гидроксифенил)флуорена.

\*\*\* По данным в работе [161] концентрационным зависимостям  $s$  (c) значения констант седиментации  $s_0$  пересчитаны со средней величиной  $k_c/[ln] = 1,7$  согласно уравнению  $s_0 = s(1 + k_c c)$ .

менением их молекулярных весов, как правило, не наблюдается. В табл. 5 приведены значения  $A_0$ , усредненные по всем фракциям данного полимера в каждой работе, а указанная погрешность есть среднее из отклонений от этого значения для различных фракций. Сопоставляя значения  $A_0$  для 172 различных систем полимер — растворитель (включающих  $\sim 800$  фракций), представленные в табл. 5, нельзя усмотреть какой-либо систематической зависимости  $A_0$  от характера использованной методики.

Среднее из всех значений  $A_0$ , приведенных в табл. 5, оказывается равным  $A_0 = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-\frac{1}{2}}$ . Средний разброс значений  $A_0$  (равный  $\pm 0,2 \cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-\frac{1}{2}}$ ), полученных разными авторами в разных системах полимер — растворитель, имеет тот же порядок величины, что и разброс значений  $A_0$  между различными фракциями полимера, исследованного в одной и той же работе. Это дает основание считать, что различия в значениях  $A_0$ , представленных в табл. 5, для разных полимеров лежат в пределах погрешностей эксперимента.

Таблица 6 содержит данные для фракций гибкоцепных полимеров, аналогичные данным табл. 5, но полученные для растворов в  $\theta$ -растворителях. Среднее значение  $A_0$  по всем 26 системам (общее число фракций 137) составляет  $A_0 = 3,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-\frac{1}{2}}$ , т. е. не отличается от значения, полученного в «хороших» растворителях (табл. 5).

Для некоторых приведенных в табл. 5 и 6 полимеров имеются данные (отмеченные звездочками), полученные как в термодинамически «хороших», так и в  $\theta$ -растворителях. Сравнение этих данных показывает, что для одних и тех же фракций экспериментальное значение  $A_0$  в  $\theta$ -условиях может быть как несколько больше, так и несколько меньше величины  $A_0$  в «хорошем» растворителе. Однако эти различия не больше различий  $A_0$  в различных  $\theta$ -растворителях или в различных «хороших» растворителях и лежат в пределах погрешности опыта.

Таким образом, на основании данных табл. 5 и 6 можно сделать заключение, что эффекты исключенного объема не оказывают заметного влияния на величину параметра  $A_0$ .

Экспериментальный материал по исследованию влияния молекулярно-массовой полидисперсности полимеров на величину  $A_0$  довольно скучен. Некоторые данные представлены в табл. 7, где сравниваются значения  $A_0$  для исходных нефракционированных образцов и полученных из них фракций. Число представленных полимеров — 14, общее число соответствующих им фракций — 203. Из данных табл. 7 не видно однозначной зависимости  $A_0$  от полидисперсности полимера, поскольку в половине случаев  $A_0$  для нефракционированного образца больше, чем для соответствующих фракций, тогда как для другой половины имеет место обратное соотношение. При этом наблюдаемые различия лежат в пределах погрешности эксперимента и потому вообще могут не приниматься во внимание. Эти данные согласуются с выводами теории [29], упоминавшимися выше: для умеренно полидисперсных полимеров ( $M_w/M_n < 2$ ) можно ожидать лишь слабую зависимость  $A_0$  от ширины молекулярно-массового распределения образца.

В табл. 8 представлены экспериментальные значения  $A_0$ , полученные для фракций полимеров, молекулы которых имеют лестничную или полулестничную структуру. Данные охватывают 31 различную систему полимер — растворитель с общим числом фракций 351. Среднее из приведенных значений  $A_0 = (3,14 \pm 0,13) \cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-\frac{1}{2}}$ . Эта величина в пределах погрешности совпадает со следующим экспериментальным значением  $A_0$  для гибкоцепных полимеров (табл. 5—7), хотя, как известно, лестничные полимеры характеризуются повышенной равновесной жесткостью молекулярных цепей, которая может в несколько раз превосходить жесткость гибкоцепных полимеров [17]. По-видимому, это различие в жесткости недостаточно, а молекулярные массы полимеров представленных в табл. 8, слишком велики для того,

Значения  $A_0$  (эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>) для целлюлозы, амилозы, их эфиров, сополимеров и других полисахаридов

ТАБЛИЦА 9

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Растворы в органических растворителях						
Амилоза незамещенная, $M_z/M_w = 1,28$	34—2630	ДМСО	25	$2,87 \pm 0,36$	$M_w$ ; С, РС	[199]
Ацетат целлюлозы, «узкие» фракции	10,4—194	ацетон	20	$3,25 \pm 0,15$	$M_{sD}$ ; С, Д	[200]
То же	10,4—194	»	20	(3,60)	$M_n, v = 0,74$	[6]
», 53,8% ацетатных групп, $M_{sD}/M_n = 1,11 \pm 0,14$	23—123	»	20	$3,70 \pm 0,23$	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[201]
», С3 = 2,34	26—150	»	25	$(5,7 \pm 0,6)$	$M_n$ ; С, ОС	[202]
Бензоат целлюлозы, С3 = 2,3 ± 0,1	51—660	диоксан	26,6	$2,7 \pm 0,5$	$M_{sD}$ ; С, Д	[203]
Дифенилfosфонокарбамат целлюлозы, С3 = 2,3 ± 0,5	1—1670	»	26,6	$3,1 \pm 0,5$	$M_{sD}$ ; С, Д	[203]
Монофенилацетат целлюлозы, С3 = 2,6 ± 0,2	65—5410	бензол	26	$3,15 \pm 0,30$	$M_{sD}$ ; С, Д	[203]
Нитрат целлюлозы, 10,5—12,25% N	6,2—613	ацетон	20	$2,67 \pm 0,36$	$M_{sD}$ ; С, Д	[204]
То же, 11,10—13,98% N	13,8—1175	»	20	$3,47 \pm 0,28$	$M_{sD}$ ; С, Д, СР, ОС	[205]
», 13,1—13,8% N	74,5—2490	»	21	$3,71 \pm 0,22$	$M_{sD}$ ; С, Д	[206]
», С3 = 2,88	13—2490	»	20	$4,14 \pm 0,31$	$M_{sD}$ ; С, Д	[207]
»	190—344	»	20	$3,67 \pm 0,15$	$M_{sD}$ ; С, Д	[208]
»	76—1400	»	20	$3,75 \pm 0,34$	$M_w$ ; С, РС	[209]
», С3 = 1,9	15,9—78,3	метилэтилкетон	25	$3,23 \pm 0,07$	$M_{sD}$ ; С, Д	[167]
», С3 = 3, $M_{sD}/M_n = 1,36 \pm 0,11$	93—1500	этилацетат	20	$4,30 \pm 0,66$	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[210]
», С3 = 2,84, $M_z/M_w = 1,35 \pm 0,14$	41,3—573	»	30	$3,32 \pm 0,19$	$M_w$ ; С, РС, ОС	[211]
», С3 = 2,7	56—983	»	21	$3,23 \pm 0,05$	$M_{sD}$ ; С, Д	[168, 169]
», С3 = 2,31 ± 0,05, $M_w/M_n < 1,5$	60—813	»	25	$3,40 \pm 0,05$	$M_{sD}$ ; С, Д	[170]
», С3 = 2,39 ± 0,03, $M_z/M_w = 1,19 \pm 0,07$	25—282	»	25	$3,61 \pm 0,19$	$M_{sD}$ ; С, Д	[171]
», RS1/8, 11% N	5,5—51,4	»	25	$3,39 \pm 0,13$	$M_{sD}$ ; С, Д	[172]
», С3 = 1,15 ± 0,10	67—566	N,N-диметилацетамид/ /6% LiCl	25	$3,15 \pm 0,19$	$M_{sD}$ ; С, Д	[171]
Полисахариды синтетических стереорегулярные:						
трибензил(1-6)- $\alpha$ -глюкан	180 и 867	бензол	8	$2,66 \pm 0,40$	$M_w$ ; С, РС	[212]
трибензил(1-6)- $\alpha$ -манан	524 и 685	»	8	$3,52 \pm 0,32$	$M_w$ ; С, РС	[212]
трибензил(1-6)- $\alpha$ -галактан, $M_w/M_n = 2—3$	189—922	»	8	$3,38 \pm 0,40$	$M_w$ ; С, РС	[212]
Трибутират целлюлозы, С3 = 2,94, $M_w/M_{sD} = 1,2$	74—1700	бромоформ	20	$3,37 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[213]

To же	74—1700	»	20	(3,40±0,13)	$M_w$ ; Д, РС	[214]
»	63—1700	метилэтилкетон	20	3,32±0,13	$M_{sD}$ ; С, Д	[213]
»	63—170	»	20	(3,40±0,20)	$M_w$ ; Д, РС	[214]
Трибутират целлюлозы с 2-метил-5-винилпиридином сополимеры, 15—71% ПМВП, $M_z/M_w = 1,2—1,4$	130—940	»	20	2,36±0,84	$M_{sD}$ ; С, Д	[215, 216]
Фенилкарбамат целлюлозы	105—1399	ацетон	20	3,59±0,50	$M_w$ ; С, РС	[209]
To же, С3=3, $M_w/M_n = 1,10 \pm 0,05$	1,28—2580	1,4-диоксан	20	3,42±0,07	$M_{sD}$ ; С, Д	[217]
», С3=2,1±0,1	14—107	»	23	3,62±0,24	$M_{sD}$ ; С, Д	[218—220]
», С3=3, $M_w/M_n = 2,01$	170—1085	циклогексанон	25	2,31±0,08	$M_n$ ; С, РС, ОС	[221]
»	170—1085	»	25	(1,48)	$M_w$ ; С, РС, ОС	[221]
», С3=2,2	20—920	этилацетат	23	3,35±0,23	$M_{sD}$ ; С, Д	[222]
», С3=2,5	2600	»	25	2,73±0,30	$M_{sD}$ ; С, Д	[223]
», С3=2,67	152—2600	»	25	3,09±0,21	$M_{sD}$ ; С, Д	[224]
Этилцеллюлоза, С3=2,75	11,45—78,3	ацетон	20	3,42±0,05	$M_{sD}$ ; С, Д	[225]
», нефракционированная,	27,5—67,5	этилацетат	20	3,54±0,32	$M_{sD}$ ; С, Д	[226]
$M_z/M_w = 1,10—1,19$		»	24	3,73±0,12	$M_{sD}$ ; С, Д	[227]
», С3=2,27	5—31					
Водные и буферные системы						
Амилоза из картофеля	160—2290	0,33 M KCl	20	2,79±0,05	$M_w$ ; С, РС	[228]
Амилозы трикарбанилат, $M_w/M_n = 1,5$	300—2440	пиридин : вода = = 86,71 : 13,29	25	2,98±0,14	$M_w$ ; С, РС	[229]
Гидроксипропилцеллюлоза, $M_{sD}/\bar{M}_n = 2,1$	73	вода	25	3,77	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[230]
»	73	»	25—40	3,87±0,07 4,2±0,3	$M_{sD}$ ; С, Д, ОС	[231]
Гидроксиэтилцеллюлоза	160—570	»	25	4,04±0,16	$M_n$ ; С, Д, РС, ОС	[232]
To же, С3=0,88, $M_w/M_n = 1,65 \pm 0,07$	190—625	»	25	(4,48±0,07)	$M_{sD}$ ; С, Д, РС, ОС	[233]
»	190—625	»	25	(4,78±0,12)	$M_w$ ; С, Д, РС, ОС	[233]
»	190—625	»	25	4,06	$M_{sD}$ ; С, Д	[230]
», Natrasol 250 G	150	»	20	2,86±0,14	$M_{sD}$ ; С, Д	[234]
Декстран	14—38000	0,025 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 +$ + 0,025 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	20	2,73±0,18	$M_w$ ; С, РС	[235]
», NRRL B-512, гидролизованный, $M_w/M_n = 1,25 \pm 0,11$	17,7—2700	вода	20	3,17±0,14	$M_{sD}$ ; С, Д, РС, ( $M_n$ )	[236]
», B-512-Ph и A-179, 5—30% разветвленных звеньев, $M_w/M_n = 1,4—1,6$	11,2—437	0,05 N $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,05 N$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	20	4,36±0,41	$M_{sD}$ ; С, Д	[237]
Диметилfosфонокарбамат целлюлозы (уретанцеллюлоза), С3=2,0	200—2400	0,2 M NaCl	22	4,90±0,25	$M_{sD}$ ; С, Д	[238]
Карбоксиметилцеллюлоза, С3=0,69±0,04	44,7—346	0,1 M NaCl	25			

ТАБЛИЦА 9 (окончание)

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Водные и буферные системы						
Лигнин щелочной	290—1860	буфер $\text{NaHCO}_3\text{-NaOH}$	25	$3,18 \pm 0,54$	$M_w$ ; С, РС	[239]
Метилцеллюлоза	22,6—302	вода	20	$3,21 \pm 0,16$	$M_{sD}$ ; С, Д	[240]
Полисахарид Леван из <i>S. salivarius</i> , $M_w/M_n \leq 1,08$	17400—29700	»	25	$2,89 \pm 0,20$	$M_w$ ; С, РС	[241]
», частично гидролизованный	9,96—42800	»	25	$2,92 \pm 0,87$	$M_w$ ; С, РС	[242]
Полисахарид нативный Шизофилан, $M_z/M_w = 1,4 \pm 0,1$	96—5700	»	25	$4,24 \pm 0,21$	$M_w$ ; С, РС	[243]
Полисахарид синтетический Ficoll-400	400	»	25	(1,00)	$M_w$ ; С	[230, 244]
Протеогликан <i>bovine nasal cartilage</i>	1000—2400	4 M $\text{GdnHCl}$	20	$3,24 \pm 0,57$	$M_w$ ; С, РС	[245]
Полисахарид галактоманнан	152—657	$0,025 \text{ M } \text{KH}_2\text{PO}_4 +$ + $0,025 \text{ M } \text{Na}_2\text{HPO}_4$	20	$(4,8 \pm 0,1)$	$M_{sD}$ ; С, Д <sub>А</sub>	[246]
Сульфоэтилцеллюлозы Na-соль	80—310	0,1 M $\text{NaCl}$	21	$3,60 \pm 0,29$	$M_{sD}$ ; С, Д	[247]
Хитозан	14,2—160	трифторуксусная кислота	25	$3,04 \pm 0,31$	$M_w$ ; С, СР	[248]
Целлюлоза, $M_w/M_n \cong 2$	42,2—747	кароксено-вода = 1 : 1	25	$3,80 \pm 0,08$	$M_{sD}$ ; С, Д	[249]
», $M_w/M_n = 1,9 \pm 0,2$	10,1—33,7	»	25	$2,95 \pm 0,13$	$M_w$ ; С, РС, СР, ОС	[250]
», линерная, $M_z/M_w = 1,6 \pm 0,5$	2—700	»	20	$3,73 \pm 0,33$	$M_{sD}$ ; С, Д	[251]
»	500 и 560	»	20	$3,84$	$M_{sD}$ ; С, Д	[252]
Целлюлозы с акриламидом сополимеры, 78—94% ПАА, $M_z/M_w = 1,2 \pm 0,2$	240—4030	»	20	$3,55 \pm 0,35$	$M_{sD}$ ; С, Д	[252, 216]
Этилгидроксигидроксипропиленцеллюлоза, по $(-\text{OC}_2\text{H}_5)$ С3 = 0,56 и по $(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ С3 = 0,84; $M_w/M_n = 3$ , $M_{sD}/M_n = 1,7$	92—310	вода	20	$4,23 \pm 0,17$	$M_{sD}$ ; С, Д, РС, ОС	[253]

Обозначения: СЗ — степень замещения.

\* Заключенные в скобки значения  $A_0$  не учитывались при вычислении средних значений  $A_0$ .

чтобы эксперимент мог (согласно предсказаниям теории, рис. 1 и 2) обнаружить разницу в значениях  $A_0$  для более жестких полимеров (табл. 8) и более гибких полимеров (табл. 5—7).

Таблица 9 содержит экспериментальные значения  $A_0$  для производных целлюлозы и других полисахаридов, полученные для 62 систем полимер — растворитель с общим количеством фракций 428. При обсуждении этих данных их целесообразно разбить на две группы, относя к первой растворы в органических растворителях, ко второй — водные и буферные системы. Если усреднить значения  $A_0$  по данным в органических растворителях, полученные с применением методов светорассеяния и седиментации, то получим величину  $A_0 = (3,30 \pm 0,23) \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>, тогда как усреднение в первой группе данных, полученных методами седиментации и диффузии, приводит к значению  $A_0 = (3,32 \pm 0,32) \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>. Две указанные величины практически совпадают и в пределах погрешности не отличаются от значения  $A_0$  для гибкоцепных полимеров. Последнее не представляется неожиданным, поскольку жесткость молекулярных цепей производных целлюлозы хотя и выше, чем для гибкоцепных полимеров, однако близка к жесткости молекул лестничных полимеров, рассмотренных выше.

Для второй группы, содержащей значения  $A_0$ , полученные в водных и буферных растворах полисахаридов, ситуация несколько иная. Здесь среднее из значений  $A_0$ , полученных методом светорассеяния и седиментации, равно  $A_0 = (4,02 \pm 0,38) \cdot 10^{-10}$ , а при использовании седиментации и диффузии среднее значение составляет  $A_0 = 3,50 \pm 0,80 \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>. И то и другое значение выше величины, полученной в органических растворителях, и характеризуется большей экспериментальной погрешностью. Последнее иллюстрирует трудности работы с водными и буферными растворами, в особенности при применении метода седиментации — диффузии с использованием равенства (15).

В табл. 10 собраны данные по жесткоцепным полимерам, которые разделены на три класса. К первому относятся жесткоцепные ароматические полиамиды, полиамиды с гетероциклами в цепи и полиалкилизоцианаты, молекулы которых имеют высокую равновесную жесткость, характеризуемую длиной сегмента Куна 500—600 Å [228]. Ко второму классу отнесены полимерные молекулы, жесткость которых не менее высока, чем у молекул первого класса, однако вызвана наличием вторичной структуры, приводящей к спиральной конформации цепи [1]. Наконец, к третьему классу отнесены соединения, в основном также ароматические, условно названные «полужесткими». Хотя длина сегмента Куна для их цепей и меньше, чем у молекул первых двух классов [228], она достаточна для обеспечения значительной протекаемости молекулярного клубка в растворе, что должно способствовать увеличению параметра  $A_0$ . Последнее подтверждается данными табл. 10 при сравнении значений  $A_0$  для 1, 2 и 3-го классов полимеров.

Общее число систем полимер — растворитель, охваченных табл. 10, равно 61, общее число исследованных фракций — 412. Среднее значение по всем полимерам и фракциям равно  $A_0 = (3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>. При усреднении были исключены данные для образцов № 7 и 8, растворы которых не молекулярно дисперсны. Так же, как для производных целлюлозы, погрешность в определении  $A_0$  для жесткоцепных полимеров заметно больше, чем для гибкоцепных, что связано со специфическими экспериментальными трудностями работы с растворами полимеров, помещенных в табл. 10. В то же время среднее значение  $A_0$  значительно больше, чем для гибкоцепных полимеров, и это различие реально, так как лежит за пределами погрешности эксперимента. Для всех образцов табл. 10 (за исключением № 9) параметр  $A_0$  оказался инвариантен в ряду исследуемых фракций. Для фракций полибутилизоцианата (№ 9), исследованного в широкой области молекулярных весов, наблюдалось возрастание  $A_0$  с уменьшением длины цепи  $L$ . Это

Значения  $A_0$  (эрт·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/2}$ ) для жесткоцепных полимеров

ТАБЛИЦА 10

Голимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, ^\circ C$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Жесткоцепные полиамиды и гетероциклические полимеры						
Полиамидбензимидазол	9,5—60,9	N,N-диметилацетамид	25	$3,55 \pm 0,15$	$M_{sD}$ ; С, Д	[255]
»	6,6—72	»	25	$3,81 \pm 0,45$	$M_w$ ; С, СР	[256]
Полиамидбензоксиимидаэол	10—24,3	N,N-диметилацетамид/3% LiCl	25	$3,55 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[76]
Полиамидгидразид	5—34	N,N-диметилацетамид	24	$3,67 \pm 0,33$	$M_{sD}$ ; С, Д	[257]
То же	3,63—47,7	»	24	$(4,19 \pm 0,44)$	$M_w$ ; Д, РС	[257, 258]
»	21—34	ДМСО	24	$3,80 \pm 0,05$	$M_{sD}$ ; С, Д	[257]
»	3,63—47,7	»	24	$(4,07 \pm 0,27)$	$M_w$ ; Д, РС	[257, 258]
Поли- <i>n</i> -бензамид	7—18	96% $H_2SO_4$	25	$3,60 \pm 0,07$	$M_w$ ; Д, РС	[259]
То же, немолекулярный раствор	9—80	N,N-диметилацетамид/3% LiCl	25	$(4,5 \pm 0,5)$	$M_{sD}$ ; С, Д	[259]
»	13,8—52,5	»	25	$(3,2 \pm 0,1)$	$M_w$ ; С, СР	[260]
Полибутилизоцианат	3,8—1380	тетрахлорметан	24	$4,16 \pm 0,45$	$M_{sD}$ ; С, Д	[261]
»	18—211	ТГФ	20	$(2,00 \pm 0,16)$	$M_{sD}$ ; С, Д	[262]
Полигексилизоцианат, $M_z/M_w \leq 1,05$	68—7240	гексан	25	$3,60 \pm 0,10$	$M_w$ ; С, РС	[263]
Полихлоргексилизоцианат	12—306	тетрахлорметан	20	$3,84 \pm 0,16$	$M_{sD}$ ; С, Д	[264]
Поли( <i>трет</i> -би(трибутилфосфин)-платино-1,4-бутадинэтил), $M_w/M_n \cong 1,1$	20,6—141	гентан	25	$3,66 \pm 0,12$	$M_w$ ; С, РС	[265]
Вирус табачной мозаики	33 200	0,01 M NaCl	20	3,63	$M_{sD}$ ; С, Д	[266, 267]
Поли- $\gamma$ -бензил- <i>L</i> -глутамат	37—332	ДМФА	20	$4,15 \pm 0,16$	$M_w$ ; С, Д, РС	[268, 269]
То же	37—332	»	20	$4,00 \pm 0,13$	$M_{sD}$ ; С, Д	[268, 269]
»	42—364	»	21	$3,99 \pm 0,55$	$M_{sD}$ ; С, Д	[270, 271]
», $M_w/M_n = 2,12 \pm 0,26$	17,6—394	»	25	$3,34 \pm 0,12$	$M_w$ ; С, СР, ОС	[272, 273]
»	18,5—414	»	25	$(3,18 \pm 0,12)$	$M_w$ ; С, РС	[272]
»	34,7—414	»	25	$3,27 \pm 0,20$	$M_w$ ; С, СР	[274, 273]
»	36,4—435	»	25	$(3,11 \pm 0,20)$	$M_w$ ; С, РС	[274]
»	200—500	»	25	$5,20 \pm 0,62$	$M_w$ ; Д, РС	[275]
», Р. Ch. № G-100	320	»	25	3,98	$M_w$ ; С	[276]
»	37—659	»	25	$3,68 \pm 0,13$	$M_{sD}$ ; С, Д	[76]
Поли( <i>8</i> -карбобензокси- <i>L</i> -лизил- $\gamma$ -бензил- <i>L</i> -глутамат, $M_w/M_n = 1,18—1,34$	77,9—476	ДМФА	25	$3,69 \pm 0,10$	$M_w$ ; С, РС	[273]
Поли- $N^5$ -(3-гидроксипропил)- <i>L</i> -глутамин, частичная спираль	19—140	вода	20	$3,86 \pm 0,14$	$M_{sD}$ ; С, Д	[277]
То же	53,5—333	»	25	$3,13 \pm 0,09$	$M_w$ ; С, РС, СР	[278]
», спираль	19—140	метанол	20	$4,03 \pm 0,26$	$M_{sD}$ ; С, Д	[277]
»	26,9—333	»	25	$3,51 \pm 0,27$	$M_w$ ; С, РС, СР	[278]

ДНК нативная, Calf thymus	7700	0,15 M NaCl+0,015 M Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) (цитратный буферный раствор)	20	4,14	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[279, 280]
То же, фрагменты ультразвуковой деструкции	300—7400	0,2 M NaCl, цитратный буферный раствор или: 0,0025 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> +0,005 M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +0,001 M Na <sub>2</sub> ЕДТА	20	3,74±0,09	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[281, 282]
»	300—7400	»	20	(4,3±0,5)	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[281]
»	300—7400	»	20	(3,78±0,30)	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[281, 283]
», фрагменты механической деструкции, <i>M<sub>w</sub></i> / <i>M<sub>n</sub></i> =1,44—2,32	1950—14100	0,006 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> +0,002 M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +0,001 M Na <sub>2</sub> ЕДТА+0,0179 M NaCl	20	3,68±0,07	<i>M<sub>sD</sub></i> ; C, Д	[282]
То же	8900	буферный раствор	20	3,70	<i>M<sub>sD</sub></i> ; C, Д	[284]
», <i>D. pneumoniae</i>	1250—2860	»	20	3,71±0,09	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[285]
»	1800 и 5000	»	20	4,12±0,16	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[283]
»	16 000	»	20	3,3	—	[286]
», <i>Herring sperm</i>	570—6200	»	20	3,68±0,12	( <i>M<sub>sD</sub></i> ) <sub>w</sub> ; C, Д	[287, 288, 283]
», <i>P. mirabilis</i>	30 600	»	20	3,51	—	[289]
», <i>Salmon sperm</i>	6300	»	20	4,76	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[290]
», фаг T7	24 600	»	20	3,55	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[291, 292, 282]
»	24 600	»	20	3,35	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[292—295, 282]
»	25 200	»	20	3,53	<i>M<sub>sD</sub></i> ; C, Д	[296, 284]
»	25 200	(4,2—∞)pM CH <sub>3</sub> HgOH+ +0,005 M Na-борат+ +(0,005—0,5) M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	2,88±0,17	—	[297]
», фаг T4	112 400	0,2 M NaCl	20	3,42	<i>M<sub>sD</sub></i> ; C, Д	[284]
», фаг T3	24 600	буферный раствор	20	3,4	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[298]
Коллаген нативный, <i>M<sub>w</sub></i> / <i>M<sub>n</sub></i> =1,11	345	2 M KCNS	20	4,30	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC, OC	[299]
»	137—374	цитратный буферный раствор	24,8	4,49±0,14	—	[300]
»	301 и 1690	0,06 M К-ацетатный буферный раствор	—	4,32±0,39	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, CP	[301]
Поли( <i>L</i> -лизин HBr)	128	1,0 M NaCl	25	3,59	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, CP	[302]
», [Лизин] <sub>n</sub> >0,4 г/дл	240	0,5 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0,5 M NaHCO <sub>3</sub>	25	3,33	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, CP	[302]
», [Лизин] <sub>n</sub> <0,4 г/дл	126	»	25	3,90	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, CP	[302]

Полимеры с полужесткими ароматическими цепями

Полиамидоэфир ароматический	7,8—125	ДМФА	25	3,89±0,52	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[303]
Поли(4,4'-дифенилфтален) терефталамид	29,4—1110	»	25	3,67±0,14	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, CP	[304]
Поли(4',4''-дифениленфталид) пиромеллитимид	8,2—51,6	»	25	4,56±0,23	<i>M<sub>w</sub></i> ; C, PC	[303]

ТАБЛИЦА 10 (окончание)

Полимер	$10^{-3} \cdot M$	Растворитель	$t, {}^\circ\text{C}$	$10^{10} \cdot A_0^*$	Тип $M$ ; методы	Ссылки
Полимеры с полужесткими ароматическими цепями						
Полимид **	20—280	N,N-диметилацетамид	25	$3,73 \pm 0,40$	$M_{sD}$ ; С, Д	[305]
Полимид ***	20—1400	»	20	$2,94 \pm 0,27$	$M_w$ ; С, СР	[306]
Поли- <i>m</i> -фенилсизофталамид. $M_z/M_w = 1,2—1,4$	4,3—165	»	26	$3,40 \pm 0,33$	$M_{sD}$ ; С, Д	[76]
То же	74	N,N-диметилацетамид/0,25% LiCl	25	3,1	$M_w$ ; С, РС	[307]
»	8—250	N,N-диметилацетамид/3% LiCl	25	$3,74 \pm 0,26$	$M_{sD}$ ; С, Д	[308]
», $M_z/M_w = 1,2—1,4$	4,3—306	»	25	$3,59 \pm 0,05$	$M_{sD}$ ; С, Д	[309]
Полисульфонамид ****	25—106	N,N-диметилацетамид/ацетон	25	$3,36 \pm 0,08$	$M_w$ ; С, СР	[310]
Политолилизоцианат	32—152		24	$3,93 \pm 0,09$	$M_{sD}$ ; С, Д	[311]
Полифенилхиноксалин	24—370	N-метилпирролидон	25	$3,85 \pm 0,06$	$M_w$ ; С, СР	[312]
»	6—120	тетрахлорэтан	21	$3,06 \pm 0,20$	$M_{sD}$ ; С, Д	[313]
Поли(фталоил-транс-2,5-диметилпиперазин)	13,1—406	N-метил-2-пирролидон	25	$3,94 \pm 0,33$	$M_w$ ; С, РС	[314]
»	13,1—160	N,N-диметилацетамид	25	$3,47 \pm 0,18$	$M_w$ ; С, РС	[314]

\* Заключенные в скобки значения  $A_0$  не учитывались при вычислении средних экспериментальных значений  $A_0$ .

\*\* Полимид на основе диминодифенилметалфенилметана и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилкислоты.

\*\*\* Полимид на основе диминогидрида 3,4,3',1'-тетракарбоксигидрофенолоксида и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуоруена.

\*\*\*\* Полисульфонамид на основе 4,4'-диминодифенилсульфона и терефталевой кислоты.

можно рассматривать как подтверждение предсказаний теории (см. рис. 1) для полимера, у которого  $d/A$  имеет наименьшее по сравнению с другими значение.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя результаты, представленные в предыдущих разделах, и основываясь на экспериментальных данных, можно утверждать, что для каждой системы полимер — растворитель во всей практической доступной эксперименту области молекулярных масс параметр  $A_0$ , определенный по формулам (4), (5) и (15), действительно является инвариантом, не зависящим от длины цепи и качества растворителя, а для умеренно полидисперсных образцов — и от степени их полидисперсности.

Для всех гибкоцепных полимеров и синтетических полимеров с умеренно повышенной жесткостью цепи наиболее достоверное экспериментальное значение равно:

$$(A_0)_{\text{гибк}} = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-\frac{1}{3}} = \\ = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-\frac{1}{3}} \quad (16)$$

И, соответственно, получаем:

$$\beta \equiv P^{-1} (\Phi/100)^{\frac{1}{3}} = 2,3 \cdot 10^6$$

Эти экспериментальные величины значительно ниже значений предсказываемых аналитическими теориями:  $A_\infty = 3,8 \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>,  $\beta = 2,71 \cdot 10^6$ , и хорошо соответствуют данным машинного эксперимента Зимма [26]:  $A_\infty = 3,13 \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>,  $\beta = 2,33 \cdot 10^6$  (см. табл. 2).

Для полимеров с высокой жесткостью молекулярной цепи среднее экспериментальное значение

$$(A_0)_{\text{жестк}} = (3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-\frac{1}{3}} \quad (17)$$

совпадает с величиной  $A_\infty$ , предсказываемой аналитическими теориями. Однако это экспериментальное значение нельзя рассматривать как  $A_\infty$ , поскольку оно получено для коротких полимерных цепей, в ряде случаев при  $L/A \approx 10$  и менее. Логичнее в качестве экспериментального значения  $A_\infty$  принимать величину  $(A_0)_{\text{гибк}}$ , определяемую по (16), поскольку она получена при предельно больших длинах молекулярных цепей, доступных эксперименту. В соответствии с этим различие в величинах  $(A_0)_{\text{жестк}}$  (по 17) и  $(A_0)_{\text{гибк}}$  (по 16) следует рассматривать как результат увеличения отношения  $A_0/A_\infty$  для жесткоцепного полимера ( $d/A \ll 1$ ) в области малых значений  $L/A$  согласно теории червеобразных цепей (табл. 1 и рис. 1 и 2).

Таким образом, в плане практического использования полученных здесь результатов для определения молекулярной массы полимера по экспериментальным значениям  $[\eta]$  и  $f$  и известному значению  $A_0$ , согласно формулам (4) или (5) можно рекомендовать величину  $A_0$ , определенную по (16) для гибкоцепных и умеренно жесткоцепных полимеров и по (17) для полимеров с высокой жесткостью цепи. Для производных целлюлозы и других полисахаридов при достаточной чистоте и молекулярной дисперсности неэлектролитных растворов, согласно данным табл. 9, следует пользоваться значением  $A_0 = (3,30 \pm 0,30) \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>, учитывая, однако, что эта величина получена со значительной погрешностью.

Как уже указывалось в начале данного обзора, метод использования инварианта  $A_0$  при определении молекулярных масс  $M$  особенно важен для полимеров с высокой жесткостью цепи, у которых значения  $M$  невелики и которые, кроме того, растворимы лишь в таких специфических растворителях, как концентрированная серная кислота. Сочетание всех этих свойств практически исключает возможность применения метода седиментации, делает мало эффективным метод рассеяния света [2]. В этих условиях наиболее целесообразно сочетание вискозиметрии и диффузионных измерений с использованием соотношения (4) и

полученных выше экспериментальных значений  $A_0$ . В настоящее время этот метод широко используется.

Тот факт, что экспериментальное значение  $A_\infty$  соответствует значению  $\beta=2,3 \cdot 10^6$  вместо предсказываемой теориями поступательного трения и вязкости макромолекул величины  $\beta=2,7 \cdot 10^6$  означает, что теоретические значения  $P_\infty=5,11$  и  $\Phi_\infty=2,8 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> несовместимы. Иными словами, интерпретация экспериментальных данных по диффузии (или седиментации) и по вязкости растворов для одного и того же полимера с позиций единой теории этих процессов [12, 13] не может привести к совпадающим величинам жесткости цепи (длины сегмента Куна). Теория транспортных процессов в растворах полимеров требует доработки, которая в свою очередь должна ликвидировать их указанное выше внутреннее противоречие и обеспечить теоретическое значение  $A_\infty$ , соответствующее экспериментальным данным. С помощью машинного эксперимента Зимму [26] удалось сделать это путем некоторого уменьшения теоретического значения  $\Phi_\infty$  и значительного увеличения теоретической величины  $P_\infty$ . Единственный ли это возможный путь — должны показать дальнейшие исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1977, т. A19, с. 2171.
3. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row Publ., 1971.
4. Vallet G. J. Chim. Phys., 1950, v. 47, p. 649.
5. Vallet G. Compt. rend., 1950, v. 230, p. 1353.
6. Mandelkern L., Flory P. J. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 212.
7. Цветков В. Н., Кленин С. И. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, с. 49.
8. Debye P., Bueche A. M. J. Chem. Phys., 1948, p. 573.
9. Kirkwood J. G., Riseman J. Ibid., 1948, v. 16, p. 565.
10. Norisuye T., Motowoka M., Fujita H. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 320.
11. Yamakawa H., Yoshizaki T. Ibid., 1980, v. 13, p. 633.
12. Yamakawa H., Fujii M. Ibid., 1973, v. 6, p. 407.
13. Yamakawa H., Fujii M. Ibid., 1974, v. 7, p. 128.
14. Hearst J. E., Beals E., Harris R. A. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 5371.
15. Fixman M. Ibid., 1966, v. 45, p. 793.
16. Stockmayer W. H., Albrecht A. C. J. Polymer Sci., 1958, v. 32, p. 215.
17. Tsvetkov V. N., Andrianov K. A., Vinogradov E. L., Shtennikova I. N., Yakushkina S. E., Fakhomov V. I. Ibid. Part C, 1968, v. 29, p. 385.
18. Yamakawa H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 2843.
19. Kurata M., Yamakawa H. Ibid., 1958, v. 29, p. 311.
20. Kirkwood J. G., Zwanzig R. W., Plock R. J. Ibid., 1955, v. 23, p. 213.
21. Auer P. L., Gardner C. S. Ibid., 1955, v. 23, p. 1545.
22. Zimm B. H. Ibid., 1956, v. 24, p. 269.
23. Pyun W., Fixman M. Ibid., 1965, v. 42, p. 3838.
24. Bixon M., Zwanzig R. Ibid., 1978, v. 68, p. 1890.
25. Hearst J. E., Tagami Y. Ibid., 1965, v. 42, p. 4149.
26. Zimm B. H. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 592.
27. Kuhn H., Kuhn W., Silberberg A. J. Polymer Sci., 1954, v. 15, p. 193.
28. Neftman S., Krigbaum W. R., Laugier C., Flory P. J. Ibid., 1954, v. 14, p. 451.
29. Буфотов В. П. Высокомол. соед., 1976, т. A18, с. 2606.
30. Petrus V. Coll. Czech. Chem. Commun., 1968, v. 33, p. 119.
31. Krigbaum W. R., Carpenter D. K. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1166.
32. McIntyre D., Wins A., Williams L. C., Mandelkern L. Ibid., 1962, v. 66, p. 1932.
33. Berry G. C. Ibid., 1967, v. 46, p. 1338.
34. Cowie J. M. G., Cussler E. L. Ibid., 1967, v. 46, p. 4886.
35. Yamamoto A., Fujii M., Tanaka J., Yamakawa H. Polymer J., 1971, v. 2, p. 799.
36. McIntyre D., Fetters L. S., Slagowsky E. Science, 1972, v. 176, p. 1041.
37. Fukuda M., Fukutomi M., Kato Y., Hashimoto H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 871.
38. Miyaki Y., Einaga Y., Fujita H. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 1180.
39. Einaga Y., Miyaki Y., Fujita H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 2103.
40. Miyaki Y., Einaga Y., Fujita H., Fukuda M. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 588.
41. Oth J., Desreux V. Bull. Soc. Chim. Belg., 1957, v. 66, p. 303.
42. Lutje H., Meyerhoff G. Makromol. Chem., 1963, v. 68, p. 180.
43. Noda J., Mizutani K., Kato T. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 618.
44. Kato T., Miyaso K., Noda I., Fujimoto T., Nagasawa M. Ibid., 1970, v. 3, p. 777, 787.
45. Цветков В. Н., Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямщикова В. М., Любина С. Я. Высокомол. соед., 1968, т. A10, с. 74.

46. *Bywater S., Johnson P.* Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 195.
47. *Altgeli K., Schulz C. V.* Makromol. Chem., 1959, B. 32, S. 66.
48. *Bisschops J.* J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 81.
49. *Krigbaum W. R., Kotliar A. M.* Ibid., 1958, v. 32, p. 323.
50. *Поддубный И. Я., Гречановский В. А.* Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 64.
51. *Poddubnyi I. Ya., Grechanovskii V. A., Podalinskii A. V.* J. Polymer Sci., part C, 1968, v. 16, p. 3109.
52. *Elias H.-G., Pataf F.* Makromol. Chem., 1957, B. 25, S. 13.
53. *Elias H.-G., Pataf F.* J. Polymer Sci., 1958, v. 29, p. 141.
54. *Цветков В. Н., Кленин С. И., Френкель С. Я., Фомичева О. В., Жузе А. Г.* Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 540.
55. *Рукин Н. М., Семенов О. Б., Сказка В. С., Наметкин Н. С.* Там же, 1981, т. Б23, с. 328.
56. *Любина С. Я., Сказка В. С., Стрелина И. А., Тарасова Г. В., Ямицков В. М.* Там же, 1972, т. А14, с. 1371.
57. *Dialer K., Vogler K.* Makromol. Chem., 1951, B. 6, S. 191.
58. *Miller L. E., Hamm F. A.* J. Phys. Chem., 1953, v. 57, p. 110.
59. *Сказка В. С., Фомин Г. А., Тарасова Г. В., Кириллова И. Г., Ямицков В. М., Грищенко А. Е., Шефер И. А., Алексеева И. С.* Высокомол. соед., 1973, т. А15, с. 2561.
60. *Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Фомин Г. А., Лавренко П. Н.* Там же, 1972, т. А14, с. 1956.
61. *Haug A., Meyerhoff G.* Makromol. Chem., 1962, B. 53, S. 91.
62. *Цветков В. Н., Чандер Р. К.* Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 607.
63. *Berg van den J. W. A., Ridder von de G., Smolders C. A.* Europ. Polym. J., 1981, v. 18, p. 43.
64. *Porsch B., Kubin M.* J. Polymer Sci. (C), 1967, v. 16, p. 515.
65. *Rossi C., Bianchi E., Pedemonte E.* Ibid. (C), 1967, v. 16, p. 2693.
66. *Cantow J. R., Porter R. S., Johnson J. F.* Makromol. Chem., 1965, B. 87, S. 248.
67. *Cantow J. R., Porter R. S., Johnson J. F.* Makromol. Chem., 1965, B. 87, S. 248.
68. *Штенникова И. Н., Корнеева Е. В., Бычкова В. Е., Павлов Г. М., Согомонянц К. С.* Высокомол. соед., т. Б14, 1972, с. 118.
69. *McCormick H. W.* J. Polymer Sci. (A), 1963, v. 1, p. 103.
70. *Sakato K., Kurata M.* Polymer J., 1970, v. 1, p. 260.
71. *Noda I., Saito S., Fujimoto T., Nagasawa M.* J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 4048.
72. *Рюмзев Е. И., Штенникова И. Н., Погодина Н. В., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б.* Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 439.
73. *Кленин С. И., Мигдал В. Л., Бушин С. В., Цветков В. Н.* Там же, 1966, т. 8, с. 882.
74. *Штенникова И. Н., Фомин Г. А., Кожокару М., Павлов Г. М., Белоновская Г. П., Коротнева Л. А.* Вестн. ЛГУ, 1967, № 22, с. 93.
75. *Meyerhoff G.* Z. phys. Chem. N. F., 1955, B. 4, S. 335.
76. *Лавренко П. Н.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АИ СССР, 1971.
77. *Schick A. F., Singer S. J.* J. Phys. Chem., 1950, v. 54, p. 1028.
78. *Nyström B., Porsch B., Sundelöf L.-O.* Europ. Polym. J., 1977, v. 13, p. 683.
79. *Roots I., Nyström B., Sundelöf L.-O., Porsch B.* Polymer, 1979, v. 20, p. 337.
80. *Newman S., Eirich J. J.* Colloid Sci., 1950, v. 5, p. 541.
81. *J. Polym. Sci.*, 1953, v. 10, p. 129.
82. *Frank H. P., Mark H. F.* Ibid., 1955, v. 17, p. 1.
83. *Meyerhoff G., von.* Makromol. Chem., 1960, B. 37, p. 97.
84. *Kawahara K.* Ibid., 1964, v. 73, p. 1.
85. *McDonnell M. E., Jamieson A. M. J.* Macromol. Sci. Phys., 1977, B. 13, S. 67.
86. *Mandema W., Zeldenrust H.* Polymer, 1977, v. 18, p. 835.
87. *Киселева К. Г., Кизуб И. А.* Вестн. ЛГУ, 1956, т. 10, с. 6.
88. *Vallet G.* Rec. trav. chim. Pays Bas., 1950, v. 69, p. 225.
89. *Цветков В. Н., Терентьев Л. С.* Докл. АН СССР, 1954, т. 96, с. 323.
90. *Wales M., Holde K. E.* J. Polymer Sci., 1954, v. 14, p. 81.
91. *Meyerhoff G., Nachtigall K.* Ibid., 1962, v. 57, p. 227.
92. *Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямицков В. М.* Вестн. ЛГУ, 1973, т. 16, с. 59.
93. *Meyerhoff G., Appelt B.* Macromolecules, 1979, v. 12, p. 968.
94. *Appelt B., Meyerhoff G.* Ibid., 1980, v. 13, p. 657.
95. *Cheng P. Y., Schachman H. K.* J. Polym. Sci., 1955, v. 16, p. 19.
96. *Ясенкова Л. С., Киселева Л. А., Алимов А. П., Пономаренко В. А.* Высокомол. соед., 1971, т. Б13, № 5, с. 366.
97. *Платонов М. П., Дамарева И. М., Некрасов Н. В.* Там же, 1974, т. Б16, с. 630.
98. *Bailey F. E., Jr., Kucera J. L., Imhof L. G.* J. Polym. Sci., 1958, v. 32, p. 517.
99. *Nyström B., Boileau S., Hemery P., Roots J.* Europ. Polym. J., 1981, v. 17, p. 249.
100. *Meyerhoff G., Shimotsuma S.* Makromol. Chem., 1970, B. 135, S. 195.
101. *Klein J., Conrad K.-D.* Ibid., 1980, B. 181, S. 227.
102. *Schwartz T., Francois J., Weill G.* Polymer, 1980, v. 21, p. 247.
103. *Павлов Г. М., Конеева Е. В., Гармонова Т. И., Харди Д., Нитраи К.* Высокомол. соед., 1978, т. А20, с. 1634.
104. *Лянгресова Л. Н., Горбунов А. А., Диценко С. А., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Платэ Н. А., Шибаев В. П.* Там же, 1973, т. Б15, с. 209.
105. *Noda I., Yamamoto Y., Kitano T., Nagasawa M.* Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1306.
106. *Штенникова И. Н., Кобина Г. Ф., Корнеева Е. В., Ковач М., Смирнова Т. И.* Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 404.

107. Цветков В. Н., Кленин С. И. Ж. техн. физики, 1959, т. 29, с. 1393.
108. Tricot M., Bleus J. P., Riga J.-P., Desreux V. Makromol. Chem., 1974, B. 175, S. 913.
109. Цветков В. Н., Кленин С. И. Ж. техн. физики, 1958, т. 28, с. 1019.
110. Tsvetkov V. N., Klenin S. I. J. Polym. Sci., 1958, v. 30, p. 187.
111. Цветков В. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. И., Харди Д., Нитраи К. Высокомол. соед., 1971, т. B13, с. 426.
112. Киселева Л. А., Меньшов В. М., Задорожный Н. А., Пономаренко В. А. Там же, 1977, т. B19, с. 723.
113. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Платэ Н. А., Шибаев В. П., Петрухин Б. С. Там же, 1972, т. A14, с. 1737.
114. Сказка В. С., Фомин Г. А., Ямщикова В. М., Тарасова Г. В., Грищенко А. Е., Кириллова И. Г., Полоцкий-Данцис А. Е. Вестн. ЛГУ, 1975, № 10, вып. 2, с. 41.
115. Френкель С. Я., Кленин С. И. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1420.
116. Захарова Э. Н., Лавренко П. Н., Фомин Г. А., Константинов Н. Н. Там же, 1971, т. A13, с. 1870.
117. Meyerhoff G., Schulz G. V. Makromol. Chem., 1952, B. 7, S. 294.
118. Schulz G. V., Meyerhoff G. Z. Elektrochem., 1952, B. 56, S. 545.
119. Fox T. G., Mandelkern L. J. Chem. Phys. 1953, v. 21, p. 187.
120. Schulz G. V., Cantow H.-J., Meyerhoff G. J. Polym. Sci., 1953, v. 10, p. 79.
121. Eriksson A. F. V. Acta Chem. Scand., 1953, v. 7, p. 623.
122. Eriksson A. F. V. Ibid., 1956, v. 10, p. 378.
123. Kamada K., Sato H. Polymer J., 1971, v. 2, p. 489.
124. Желобаева С. Я., Троицкая А. В., Осипова Т. И., Кленин С. И., Николаев А. Ф. Высокомол. соед., 1971, т. A13, с. 842.
125. Бушин С. В., Конеева Е. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Диденко С. А., Штеникова И. Н., Цветков В. Н. Там же, 1982, т. A24, с. 500.
126. Иванчев С. С., Будтов В. П., Романцева О. Н., Беляев В. М., Романова О. С., Подосенова Н. Г., Отрадина Г. А. Там же, 1976, т. A18, с. 1005.
127. Лавренко П. И., Павлов Г. М., Отоупалова Я., Корнеева Е. В., Полоцкий А. Е. Там же, 1975, т. A17, с. 1522.
128. Doležalová M., Petras V., Tuzar Z., Bohdanecký M. Еurop. Polym. J., 1976, v. 12, p. 701.
129. Цветков В. Н., Сказка В. С., Никитин Н. А., Степаненко И. Б. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 69.
130. Hadjichristidis N., Devaleriola M., Desreux V. Еurop. Polym. J., 1972, v. 8, p. 1193.
131. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рымц Е. И., Колбина Г. Ф., Корнеева Е. В., Кренцель Б. А., Америк Ю. Б., Константинов И. И. Высокомол. соед., 1973, т. A15, с. 2158.
132. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Там же, 1969, т. A11, с. 2528.
133. Tricot M., Desreux V. Makromol. Chem., 1971, B. 149, S. 186.
134. Цветков В. Н., Корнеева Е. В., Штеникова И. Н., Лавренко П. Н., Колбина Г. Ф., Харди Д., Нитраи К. Высокомол. соед., 1972, т. A14, с. 427.
135. Цветков В. Н., Андреева Л. И., Корнеева Е. В., Лавренко П. И., Платэ Н. А., Шибаев В. П., Петрухин Б. С. Там же, 1971, т. A13, с. 2226.
136. Корнеева Е. В., Цветков В. Н., Лавренко П. Н. Там же, 1970, т. A12, с. 1369.
137. Цветков В. Н., Харди Д., Штеникова И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г. Ф., Нитраи К. Там же, 1969, т. A11, с. 349.
138. Цветков В. Н., Харди Д., Штеникова И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г. Ф., Нитраи К. В кн.: Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970, с. 113.
139. Ямщикова В. М., Фомин Г. А., Сказка В. С., Захарова Э. Н., Будовская Л. Д., Ростовский Е. Н., Иванова В. Н. Высокомол. соед., 1975, т. A17, с. 2713.
140. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Погодина И. В., Колбина Г. Ф., Корнеева Е. В., Лавренко П. И., Окатова О. В., Америк Ю. Б., Батурина А. А. Там же, 1976, т. A18, с. 2016.
141. Поддубный И. Я., Подолинский А. В. Высокомол. соед., 1969, т. A11, с. 400.
142. Черкасов А. Н., Кленин С. И., Эль-Сабей М. З. Там же, 1972, т. A14, с. 1326.
143. Будтов В. П., Мадорская Л. Я., Отрадина Г. А., Беляев В. М. Там же, 1977, т. B19, с. 567.
144. Кропачев В. А., Щуковская Л. Л., Болотина И. А., Кленин С. И., Беловинцева М. Ф., Чубарова Н. И., Осипова Т. Н., Дроздова Э. В., Оркодашвили Л. И. Молек. биология, 1972, т. 6, с. 727.
145. Черкасов А. Н., Осипова Т. Н., Кленин С. И. Высокомол. соед., 1968, т. A10, с. 1348.
146. Павлов Г. М., Магарик С. Я., Фомин Г. А., Ямщикова В. М., Андреева Г. А., Сказка В. С., Кириллова И. Г., Цветков В. Н. Там же, 1973, т. A15, с. 1696.
147. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Магарик С. Я., Лавренко П. Н., Фомин Г. А. Там же, 1971, т. A13, с. 2011.
148. Kurata M., Abe M., Iwata M., Matsushima M. Polymer J., 1972, v. 3, p. 729.
149. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Берг Л. А., Монакова И. Н., Будтов В. П. В кн.: Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Уфа: Изд. Ин-та химии Башкирск. филиала АН СССР, 1975, с. 175.
150. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штеникова И. Н., Корнеева Е. В., Охрименко Г. И., Михайлова Н. А., Батурина А. А., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Высокомол. соед., 1973, т. A15, с. 2570.
151. Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Штеникова И. Н., Михайлова Н. А., Полоцкий А. Е., Батурина А. А., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А., Цветков В. Н. Там же, 1975, т. A17, с. 2582

152. Поддубный И. Я., Гречановский В. А., Мосевицкий М. И., Подалинский А. В. Там же, 1963, т. 5, с. 1042.
153. Ho-Duc N., Daoust H. Can. J. Chem., 1969, v. 47, p. 3299.
154. Mulderije J. J. H. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 1207.
155. Abe M., Sakato K., Kageyama T., Fukatsu M., Kurata M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2330.
156. Kotera A., Saito T., Hamada T. Polymer J., 1972, v. 3, p. 421.
157. Лавренко П. Н., Бойков А. А., Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Подольский А. Ф. Высокомол. соед., 1981, A23, с. 1937.
158. Cantow H. J. Makromol. Chem., 1959, B, 30, № 2/3, S. 169.
159. Homma T., Kawahara K., Fujita H., Ueda M. Ibid., 1963, v. 67, p. 132.
160. Cowie I. M. G., Bwywater S. Polymer, 1965, v. 6, № 4, p. 197.
161. McCormick H. W. В кн.: Фракционирование полимеров. Ред. Кантов М. (пер. с англ.) М.: Мир, 1971, гл. 8.
162. Petrus V., Danihel I., Bohdanecký M. Europ. Polym. J., 1971, v. 7, p. 143.
163. Peeters F. A. M., Smits H. J. E. Bull. Soc. chim. belg., 1981, v. 90, p. 111.
164. Навлова С. А., Тимофеева Г. И., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Шароши Д. Высокомол. соед., 1971, т. A13, с. 2643.
165. Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диценко С. А., Цветков В. Н. Там же, 1976, т. A18, с. 691.
166. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдяева Н. А., Диценко С. А., Маличенко Б. Ф. Там же, 1982, т. A24, с. 500.
167. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Евлампиева Н. А., Мельников А. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Там же, 1981, т. A23, с. 1252.
168. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Там же, 1981, т. A23, с. 2454.
169. Павлов Г. М., Козлов А. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Там же, 1982, т. A24, с. 400.
170. Погодина Н. Е., Лавренко П. Н., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Там же, 1982, т. A24, с. 332.
171. Цветков В. Н., Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. П., Смирнов К. П., Диценко С. А., Марченко Г. Н. Там же, 1983, т. A25, с. 100.
172. Погодина Н. В., Лавренко П. Н., Мельников А. Б., Мирюкова О. И., Цветков В. Н., Там же, 1983, т. A25, с. 100.
173. Андреева Л. Н., Бушин С. В., Машошин А. И., Лысенко Е. Б., Смирнов К. П., Емельянов Н. В., Музафаров А. М., Цветков В. Н. Там же, 1982, т. A24, с. 2101.
174. Андрианов К. А., Витовская М. Г., Бушин С. В., Емельянов В. Н., Музафаров А. Н., Цветков В. Н. Там же, 1978, т. A20, с. 1277.
175. Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Беляева Е. В., Бойков А. А., Музафаров А. М., Емельянов В. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Там же, 1979, т. A21, с. 362.
176. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Витовская М. Г., Макарова Н. Н., Захаров Э. Н., Бушин С. В., Лавренко П. Н. Там же, 1972, т. A14, с. 369.
177. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Витовская М. Г., Макарова Н. Н., Бушин С. В., Захаров Э. Н., Горбунов А. А., Лавренко П. Н. Там же, 1973, т. A15, с. 872.
178. Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Бушин С. В., Сказка В. С., Ямщикова В. М., Макарова Н. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1973, т. A15, с. 2549.
179. Сказка В. С., Ямщикова В. М. Там же, 1973, т. A15, с. 213.
180. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Штеникова И. Н., Охрименко Г. И., Андреева Л. Н., Фомин Г. А., Пахомов В. М. Там же, 1968, т. A10, с. 547.
181. Цветков В. Н., Андрианов К. А., Охрименко Г. И., Штеникова И. Н., Фомин Г. А., Витовская М. Г., Пахомов В. И., Ярош А. А., Андреев Д. Н. Там же, 1970, т. A12, с. 1892.
182. Tsvetkov V. N., Andrianov K. A., Okhrimenko G. I., Vitovskaya M. G. Europ. Polym. J., 1971, v. 7, p. 1215.
183. Эскин В. Е., Короткина О. З., Лавренко П. Н., Корнеева Е. В. Высокомол. соед., 1973, т. A15, с. 2110.
184. Андрианов К. А., Бушин С. В., Витовская М. Г., Емельянов В. Н., Лавренко П. Н., Макарова Н. Н., Музафаров А. М., Николаев В. Я., Колбина Г. Ф., Штеникова И. Н., Цветков В. Н. Там же, 1977, т. A19, с. 469.
185. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Мамаева Л. И., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Меньшов В. М., Чекслов А. К., Павлова С. А. Там же, 1978, т. A20, с. 1646.
186. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Там же, 1981, т. A23, с. 2494.
187. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Бушин С. В., Макарова Н. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Там же, 1975, т. B17, с. 593.
188. Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Меньшов В. М. Там же, 1970, т. A12, с. 1374.
189. Цветков В. Н., Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Захарова Э. Н., Гавриленко И. Ф., Стефановская Н. Н. Там же, 1971, т. A13, с. 2532.
190. Витовская М. Г., Захарова Э. Н., Лавренко П. Н. Там же, 1972, т. B14, с. 45.
191. Цветков В. Н., Тарасова Г. В., Виноградов Е. Л., Куприянова Н. Н., Ямщикова В. М., Сказка В. С., Иванов В. С., Смирнова В. К., Микуниова И. И. Там же, 1971, A 13, с. 620.
192. Цветков В. Н., Фомин Г. А., Лавренко П. Н., Штеникова И. Н., Шереметьева Т. Н., Годунова Л. И. Там же, 1968, т. A10, с. 903.

193. Гармонова Т. И., Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Цветков В. Н., Коровина Е. В. Там же, 1971, т. А13, с. 884.
194. Schulz G. V., Horbach A. Makromol. Chem., 1959, B, 29, S. 93.
195. Tsuji T., Norisuye T., Fujita H. Polymer J., 1975, v. 7, p. 558.
196. Цветков В. Н., Куприянова Н. Н., Тарасова Г. В., Лавренко П. Н., Мигунова И. И. Высокомол. соед., 1970, т. А12, с. 1974.
197. Андреанов К. А., Цветков В. Н., Витовская М. Г., Макарова Н. Н., Лавренко Н. Н., Гармонова Т. И., Астапенко Э. П., Бушин С. В. Там же, 1971, т. А13, с. 2746.
198. Claesson S., Gehm R., Kern W. Makromol. Chem., 1951, B, 7, S. 46.
199. Fujii M., Honda K., Fujita H. Biopolymers, 1973, v. 12, p. 1177.
200. Singer S. J. J. Chem. Phys., 1947, v. 15, p. 341.
201. Holmes F. H., Smith D. J. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 67.
202. Голубев В. М., Френкель С. Я. Высокомол. соед., 1967, т. А9, с. 1847.
203. Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Уринов Э., Хрипунов А. К., Кущенко Л. И., Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1979, т. А21, с. 1547.
204. Mosimann H. Helv. Chim. Acta, 1943, B, 26, S. 61.
205. Jullander I. Arkiv. Kemi, Min. Geol. A, 1945, B, 21, H. 3/4, S. 1-142.
206. Schulz G. V., Marx M. Makromol. Chem., 1954, B, 14, S. 52.
207. Meyerhoff G. J. Polym. Sci., 1958, B, 29, S. 399.
208. Meyerhoff G. Makromol. Chem., 1959, B, 32, H. 2/3, S. 249.
209. Dautzenberg H., Linow K.-J., Philipp B. Faserforsch. u. Textiltechnik, 1972, B, 23, H. 4, S. 141.
210. Newman S., Loeb L., Conrad C. M. J. Polym. Sci., 1953, v. 10, p. 463.
211. Hunt M. L., Newman S., Scheraga H. A., Flory P. J. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1278.
212. Bluhm T., Sarko A. Macromolecules, 1973, v. 6, p. 578.
213. Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Курлянкина В. И., Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1973, т. А15, с. 691.
214. Сказка В. С., Любина С. Я., Тарасова Г. В., Кленин С. И., Цветков В. Н. Там же, 1976, т. А18, с. 1381.
215. Курлянкина В. И., Кленин С. И., Любина С. Я., Молотков В. А., Троицкая А. В., Стрелина И. А. Там же, 1976, т. А18, с. 997.
216. Kurlankina V. I., Molotkov V. A., Klenin S. I., Liubina S. Y. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 3369.
217. Sutter W., Burchard W. Makromol. Chem., 1978, B, 179, S. 1961.
218. Tsvetkov V. N., Rjumtsev E. I., Andreeva L. N., Pogodina N. V., Lavrenko P. N., Kutsenko L. I. Европ. Полym. J., 1974, v. 10, p. 563.
219. Lavrenko P. N., Rjumtsev E. I., Shiennikova I. N., Andreeva L. N., Pogodina N. V., Tsvetkov V. N. J. Polym. Sci., 1974, v. C44, p. 217.
220. Рюмцев Е. И., Андреева Л. Н., Погодина Н. В., Уринов Э., Кущенко Л. И., Лавренко П. Н. Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 61.
221. Shanbhag V. P. Arkiv för Kemi, 1968, v. 29, № 1, p. 1.
222. Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Уринов Э., Кущенко А. И., Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 326.
223. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Андреева Л. Н., Линов К.-И., Даутценберг Г., Филипп Б. Там же, 1976, т. А18, с. 2579.
224. Andreeva L. N., Urinov E., Lavrenko P. N., Linow K.-J., Dautzenberg H., Philipp B. Faserforsch. u. Textiltechnik, 1977, B, 28, H. 3, S. 117.
225. Meyerhoff G., Sütterlin N. Makromol. Chem., 1965, B, 87, S. 258.
226. Самсонова Т. И., Френкель С. Я. Коллонд. ж., 1958, т. 29, № 1, с. 67.
227. Рюмцев Е. И., Алиев Ф. М., Витовская М. Г., Уранов Э. У., Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 2676.
228. Banks W., Greenwood C. T. Makromol. Chem., 1963, v. 67, p. 49.
229. Banks W., Greenwood C. T., Sloss J. Makromol. Chem., 1970, B, 140, S. 109.
230. Sundelöf L.-O., Nyström B. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1977, v. 15, p. 377.
231. Nyström B., Bregman R. Европ. Полym. J., 1978, v. 14, p. 431.
232. Kurata M., Yamakawa H. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 311.
233. Brown W. Arkiv för Kemi, 1961, B, 18, S. 227.
234. Ingelman B., Halling M. S. Ibid., 1949, B, 1, S. 61.
235. Senti F. R., Hellman N. N., Ludwig N. H., Badcock G. E., Tobin R., Glass C. A., Lamberts B. L. J. Polym. Sci., 1955, v. 17, p. 527.
236. Granath K. A. J. Colloid Sci. 1958, v. 13, p. 308.
237. Захарова Э. Н., Кущенко Л. И., Цветков В. Н., Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямицков В. М. Вестник ЛГУ, 1970, № 16, с. 55.
238. Sitaranaiyah G., Goring D. A. I. J. Polym. Sci., 1962, v. 58, p. 1107.
239. Gupta P. R., Goring D. A. I. Can. J. Chem., 1960, v. 38, p. 270.
240. Uda K., Meyerhoff G. Makromol. Chem., 1961, B, 47, S. 168.
241. Stivala S. S., Bahary W. S., Long L. W., Ehrlich J., Newbrun E. Biopolymers, 1975, v. 14, p. 1283.
242. Stivala S. S., Zweig J. E. Ibid., 1981, v. 20, p. 605.
243. Yanaki T., Norisuye T., Fujita H. Makromolecules, 1980, v. 13, p. 1462.
244. Pretlow T. G., Boone C. W., Shrager R. I., Weiss G. H. Anal. Biochem., 1969, v. 29, p. 230.
245. Kitchen R. G., Cleland R. L. Biopolymers, 1978, v. 17, p. 759.
246. Sharman W. R., Richards E. L., Malcolm G. N. Ibid., 1978, v. 17, p. 2817.

247. Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямщикова В. М., Стрелина И. А., Плиско Е. А., Нудьга Л. А. Высокомол. соед., 1977, т. А19, с. 2247.
248. Беркович Л. А., Тимофеева Г. И., Цюрупа М. П., Даванков В. А. Там же, 1980, т. А22, с. 1834.
249. Henley D. Arkiv för Kemi, 1962, B. 18, S. 327.
250. Brown W., Wikström R. Europ. Polym. J., 1965, v. 1, p. 1.
251. Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов А. К., Уринов Э. У. Высокомол. соед., 1977, т. А19, с. 244.
252. Кленин С. И., Любина С. Я., Троицкая А. В., Стрелина И. А., Курлянкина В. И., Молотков В. А. Там же, 1975, т. А17, с. 1975.
253. Manley R. St. J. Arkiv för Kemi, 1956, B. 9, S. 519.
254. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Adv. Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 95.
255. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1981, т. А23, с. 1959; Europ. Polym. J., 1982, v. 19, p. 300.
256. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. И., Ивлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. К., Папков С. В. Высокомол. соед., 1978, т. Б20, с. 48.
257. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Астапенко Э. П., Окатова О. В., Цветков В. Н. Там же, 1978, т. А20, с. 320.
258. Серебренникова С. О., Tsvetkov V. N. Европ. Polym. J., 1983, v. 20, p. 100.
259. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцева Г. И., Цветков В. Н. Там же, 1977, т. А19, с. 1966.
260. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Ивлева М. М., Антипова Р. В., Калмыкова В. Д., Папков С. П. Там же, 1976, т. Б18, с. 111.
261. Цветков В. Н., Штенинков И. Н., Витовская М. Г., Рюмцев Е. И., Пеккер Т. В., Гетманчук Ю. П., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Там же, 1974, т. А16, с. 566.
262. Burchard W. von. Makromol. Chem., 1963, v. 67, p. 182.
263. Murakami H., Norisuye T., Fujita H. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 345.
264. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Штенинкова И. Н., Горбунов А. А., Пеккер Т. В., Корнеева Е. В., Астапенко Э. П., Гетманчук Ю. П., Цветков В. Н. Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 1917.
265. Motojoka M., Morisuye T., Teramoto A., Fujita H. Polymer J., 1979, v. 11, p. 665.
266. Laufer M. A. J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1188.
267. Scheraga H. A., Mandelkern L. Ibid., 1953, v. 75, p. 179.
268. Freund L. Theses, Strasbourg, 1961.
269. Spach G., Freund L., Daune M., Benoit H. J. Mol. Biol., 1963, v. 7, p. 468.
270. Цветков В. Н., Митин Ю. В., Штенинкова И. Н., Глущенкова В. Р., Тарасова Г. В., Сказка В. С., Никитин Н. А. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1098.
271. Tsvetkov V. N., Shtennikova I. N., Skazka V. S., Rjumtsev E. I. J. Polym. Sci., 1968, v. C16, p. 3205.
272. Fujita H., Teramoto A., Okita K., Yamashita T., Ikeda S. Biopolymers, 1966, v. 4, p. 769.
273. Itoh S., Nishioka N., Norisuye T., Teramoto A. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 904.
274. Teramoto A., Yamashita T., Fujita H. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 1919.
275. Сказка В. С., Тарасова Г. В. Высокомол. соед., 1977, т. А19, с. 1121.
276. Sundelöf L.-Ö., Nyström B. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1977, v. 15, p. 377.
277. Lupu-Lotan N., Yaron A., Berger A., Sela M. Biopolymers, 1965, v. 3, p. 625.
278. Okita K., Teramoto A., Fujita H. Ibid., 1970, v. 9, p. 717.
279. Shooter K. V., Butler J. A. V. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 734.
280. Rice S. A., Doty P. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3937.
281. Doty P., McGill B. B., Rice S. A. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1958, v. 44, p. 432.
282. Reinert K. E., Strassburger J., Treibel H. Biopolymers, 1971, v. 10, p. 285.
283. Eigner J. The native, denatured and renatured states of Deoxyribonucleic Acid. Thesis Doct. Phil., Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1960.
284. Reinert K. E., Treibel H. Hydrodynamische Methoden.— In: Strukturuntersuchungen an Biopolymeren mit spektroskopischen und hydrodynamischen Methoden. Akad.—Verlag, Berlin, 1976, S. 61.
285. Cavalieri L. F., Rosenberg B. H. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5136.
286. Eigner J. Biochem. Biophys. Acta, 1962, v. 55, p. 13.
287. Kawaide Y., Watanabe I. Ibid., 1956, v. 19, p. 513.
288. Iso K., Watanabe I. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1957, v. 78, p. 1268.
289. Treibel H., Reinert K. E. Biopolymers, 1971, v. 10, p. 827.
290. Geiduschek E. P., Holtzer A. Adv. in Biolog. Medic. Phys., 1958, v. 6, p. 431.
291. Crothers D. M., Zimm B. H. J. Mol. Biol., 1965, v. 12, p. 525.
292. Harpst J. A., Krasna A. I., Zimm B. H. Biopolymers, 1968, v. 6, p. 595.
293. Davidson P. F., Freifelder D. J. Mol. Biol., 1962, v. 5, p. 635.
294. Studier F. W. Ibid., 1965, v. 11, p. 373.
295. Gray H. B., Hears J. E. Ibid., 1968, v. 35, p. 111.
296. Rosenberg A. H., Studier F. W. Biopolymers, 1969, v. 7, p. 765.
297. Gruenwedel D. W., Brown S. E. Ibid., 1978, v. 17, p. 605.
298. Bujard H., cited in: Lang D., Coates P. J. Mol. Biol., 1968, v. 36, p. 137.
299. Boedeker H., Doty P. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4267.
300. Nishihara T., Doty P. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1958, v. 44, p. 411.
301. Utiyama H., Sakato K., Ikehara K., Seto T., Kurata M. Biopolymers, 1973, v. 12, p. 53.

302. *Kinji K., Hideo A.* Ibid., 1981, v. 20, p. 345.
303. Тимофеева Г. И., Молодцова Е. Л., Ронова И. А., Павлова С. А. Высокомол. соед., 1978, т. А20, с. 286.
304. Некрасов И. К., Хабарова К. Г., Кузьминская С. В., Краснов Е. П., Харьков С. Н. Там же, 1980, т. А22, с. 633.
305. Глухов Н. А., Гармонова Т. И., Сказка В. С., Бушин С. В., Витовская М. Г., Шербакова Л. М. Там же, 1975, т. Б17, с. 579.
306. Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Коршак В. В., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Чурочкина Н. А. Там же, 1973, т. А15, с. 2650.
307. Некрасов И. К. Там же, 1971, т. А13, с. 1707.
308. Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диценко С. А., Цветков В. Н. Там же, 1976, т. А18, с. 691.
309. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдяева Н. А., Диценко С. А., Маличенко Б. Ф. Там же, 1982, т. А24, с. 600.
310. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. Там же, 1977, т. Б19, с. 750.
311. Витовская М. Г., Штеникова И. Н., Астапенко Э. П., Пекер Т. В. Там же, 1975, т. А17, с. 1161.
312. Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Коршак В. В. Там же, 1980, т. А22, с. 1698.
313. Цветков В. Н., Коршак В. В., Штеникова И. Н., Раубах Х., Кронгауз Е. С., Павлов Г. М., Колбина Г. Ф., Цепелевич С. О. Там же, 1979, т. А21, с. 83.
314. Motoawaka M., Norisuye T., Fujita H. Polymer, 1977, v. 9, p. 613.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР, Ленинград