

УДК 541.6 : 547.913

ОСНОВНЫЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ СО ЗВЕЗДНОЙ И ГРЕБНЕОБРАЗНОЙ СТРУКТУРОЙ МАКРОМОЛЕКУЛ

И. И. Твердохлебова

В обзоре рассмотрено большинство опубликованных до 1976 г. работ, посвященных гидродинамическим свойствам полимеров со звездной и гребнеобразной структурой макромолекул. Приведены методы оценки разветвленности. Показано, как меняется зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы при переходе от хаотично разветвленных макромолекул к звездным и гребнеобразным. Рассмотрено влияние полидисперсности ветвей на размеры и параметры жесткости макромолекул.

Библиография — 110 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1280
II. Звездообразные макромолекулы	1282
III. Гребнеобразные макромолекулы	1284
IV. Особенности поведения в растворе звездных и гребнеобразных макромолекул	1286
V. Влияние полидисперсности на параметры разветвленности	1294
VI. Заключение	1298

Принятые в статье обозначения:

η_0	— вязкость растворителя;
$[\eta]$	— характеристическая вязкость раствора полимера;
$[\eta]_b, [\eta]_l, [\eta]_g$	— то же в θ -растворителе линейных и разветвленных макромолекул соответственно;
M	— молекулярная масса (ММ); $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ — среднечисловая, среднemasовая и z-средняя ММ;
A	— Сегмент Куна; A_i, A_g, A_s, A_b — то же для линейной и разветвленной макромолекул, для основной и боковой цепей разветвленной макромолекулы, «хребта» и «ветви»;
S	— число мономерных звеньев в сегменте Куна; S_s — то же для основной цепи разветвленной макромолекулы;
a	— персистентная длина (длина корреляции);
L	— контурная длина макромолекулы (длина выпрямленной макромолекулы без нарушения валентных углов); L_s, L_b — то же для основной и боковой цепей;
l	— расстояние между двумя соседними ветвями;
λ	— проекция мономерного звена в направлении основной цепи;
$[\bar{R}^2]^{1/2}$	— среднеквадратичный радиус инерции; $[\bar{R}^2]_l^{1/2}, [\bar{R}^2]_{g,s}^{1/2}$ — то же для линейной и разветвленной макромолекулы;
$[\bar{h}^2]^{1/2}$	— среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы;
g	— фактор, характеризующий разветвленность макромолекулы;
e	— параметр набухания полимерного клубка;
N	— число сегментов Куна в макромолекуле; N_s, N_b — то же для основной и боковой цепей;
f	— число ветвей в разветвленной макромолекуле;
m	— среднее число центров (точек) ветвления на макромолекулу;
Φ	— константа Флори;
h	— отношение гидродинамических радиусов разветвленной и линейной макромолекул равной степени полимеризации;
P	— степень полимеризации;
F	— коэффициент поступательного трения;

α	— коэффициент набухания;
χ	— параметр, характеризующий избыток энергии взаимодействия макромолекул в растворе, приходящийся на одну молекулу растворителя;
z	— параметр, характеризующий число столкновений звеньев цепи в пределах клубка в единице объема;
γ	— эффективный исключенный объем сегмента;
μ	— химический потенциал системы;
C_m	— коэффициент взаимодействия полимер — растворитель:
$C_m = \left(\frac{3^3}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \right) \left(\frac{\bar{v}^2}{V_1 \cdot N_A} \right) \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right)^{3/2}, \text{ где}$	
V_1	— молярный объем растворителя, N_A — число Авагадро;
\bar{v}	— удельный парциальный объем полимера;
ψ_1	— энтропийный параметр системы;
T	— температура раствора;
A_2	— второй вариальный коэффициент в разложении осмотического давления в ряд по концентрации;
a, b, K_n, K_s	— параметры в уравнении зависимости $[\eta]$ от M ;
Φ	— переменная.

1. ВВЕДЕНИЕ

Широкое развитие теории и практики анионной полимеризации позволило получить полимеры со строго заданной структурой макромолекул. Так, в настоящее время синтезированы и подробно изучены практически монодисперсные полистиролы¹⁻⁵. Анионная полимеризация органициклоксиланов на три- и тетрафункциональных натриевых инициаторах позволила получать звездные полидиметилсилоксаны с узким молекулярно-массовым распределением (ММР)⁶⁻⁸. Есть указания об использовании трехфункционального активатора для синтеза разветвленных полиамидов¹⁰ и о синтезе звездного декстрана¹¹ и звездного полиэтилена¹².

За последнее десятилетие еще более широкое развитие получил синтез полимеров с гребнеобразной структурой макромолекул. В 1965—1975 г. появилось большое число работ, в которых рассматриваются свойства гребнеобразных полимеров и отличие их поведения в растворе от поведения в растворе полимеров с линейной структурой макромолекул.

Характер поведения полимеров в растворе обусловлен рядом факторов, основными из которых являются химическая структура и геометрия макромолекул, природа растворителя, величина молекулярной массы (ММ) полимера, температура раствора.

Так, введение в макромолекулу линейного полимера всего нескольких длинных ветвей приводит к заметному уменьшению размеров молекулярного клубка в растворе и соответственно к уменьшению значения $[\eta]$ по сравнению с линейным полимером того же химического состава¹³. Поэтому наиболее достоверные данные о степени разветвленности макромолекул можно получать, изучая свойства разбавленных растворов полимеров и зависимости этих свойств от размера и числа ветвей в макромолекуле^{4, 13-20}.

Однако количественная интерпретация экспериментальных результатов в большинстве случаев чрезвычайно сложна. Общим недостатком существующих методов является необходимость сравнения полученных результатов с соответствующими результатами для линейных полимеров того же химического состава и той же ММ¹³.

Если разветвленная макромолекула не подчиняется гауссовой статистике, то следует сравнивать размеры молекул, имеющих не только одинаковую ММ, но и одну и ту же термодинамическую жесткость, т. е.

$A_g = A_l$. При этом необходимо считаться и с термодинамической жесткостью основной (A_s) и боковой (A_b) цепей разветвленной макромолекулы²¹.

В некоторых случаях удобно сравнивать полученные экспериментально характеристики разветвленных макромолекул с аналогичными характеристиками линейных молекул, ММ которых равна ММ основной цепи разветвленной макромолекулы, т. е. «хребта»²¹.

Задача определения влияния степени разветвленности на параметры макромолекулярного клубка осложняется тем, что существуют разнообразные типы разветвленности. Принято различать три типа разветвленности: звездообразное, гребнеобразное и каскадное^{22–26}. При гребнеобразном и каскадном разветвлении в макромолекуле в отличие от звездного имеется не один, а несколько узлов разветвления. Для этих трех типов разветвления характерны также регулярное (равные длины ветвей) и хаотичное (разные длины ветвей) строение. Один из видов регулярного звездного разветвления рассмотрен в работе Цветкова²⁷. Кроме того, можно различать длинно- и короткоцепные разветвления. В некоторых случаях короткие разветвления оказывают незначительное влияние на свойства макромолекул в растворе^{24–26}.

Все известные к настоящему времени гребнеобразные полимеры можно разделить на два типа: гребнеобразные гомополимеры и привитые гребнеобразные гетерополимеры (сополимеры). К гребнеобразным гомополимерам относятся полимеры, макромолекулы которых имеют длинные боковые n -алифатические ответвления в каждом мономерном звене (например, поли- α -олефины, полиалкилакрилаты, простые и сложные поливиниловые эфиры и др.)^{28–39}. Структура привитых гребнеобразных сополимеров зависит от молекулярных параметров входящих в них гомополимеров^{40–48}.

В настоящее время имеется достаточно много работ^{18–19, 25, 28–51}, в которых проведено экспериментальное рассмотрение свойств в растворе полимеров с гребнеобразной структурой макромолекул. Однако гидродинамика растворов звездных полимеров изучена только на примере полистирола^{1–5, 52} и полиорганосилоксанов^{6–9}.

Макромолекулы с каскадными хаотичными разветвлениями — наиболее часто получаемый тип макромолекул при синтезе. При больших степенях конверсии такие макромолекулы могут переходить в микрогели и гели.

Несомненный интерес представляет сравнительное рассмотрение гидродинамики растворов полимеров с гребне- и звездообразной структурой макромолекул на основе имеющихся теоретических^{3, 22, 23, 25, 50–52, 54, 55} и экспериментальных данных^{2, 18, 19, 21, 25, 53, 56–60}.

Для всех типов разветвленности размеры макромолекул характеризуют только их средним радиусом инерции $[\bar{R}^2]_g^{1/2}$, так как понятие расстояния между концами полимерной цепи $[\bar{h}^2]^{1/2}$, определяющее размеры линейных макромолекул, в данном случае теряет смысл^{22, 24, 57}. Обычно $[\bar{R}^2]_g^{1/2} < [\bar{R}^2]_l^{1/2}$ и, следовательно, характеристические вязкости $[\eta]_g < [\eta]_l$.

Степень разветвленности макромолекул принято характеризовать фактором g ^{22, 25, 50, 55}.

$$g^e \cong [\bar{R}^2]_g / [\bar{R}^2]_l \text{ и } g^e = [\eta]_g / [\eta]_l, \quad (1)$$

где e может принимать значения 1/2, 1, 3/2. Значение g -фактора определяется числом сегментов в хребте макромолекулы и ветвях^{61, 62}:

$$g = \frac{N - \sum_b N_b}{N} = \frac{N_s}{N}.$$

Однако значение g -фактора зависит и от количества, жесткости и полидисперсности боковых ветвей, длины, жесткости и полидисперсности основной цепи⁶¹.

В зависимости от типа разветвленности короткие боковые ветви, которые обычно не оказывают существенного влияния на размеры макромолекул, в θ -растворителе могут влиять на величины $[\bar{R}_0^2]_g^{1/2}$ ^{50, 54–54, 56–60}. В хороших же растворителях присутствие коротких ответвлений может заметно увеличить размеры макромолекулы^{56–58}.

II. ЗВЕЗДОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Известны три-, тетра- и полифункциональные звездные макромолекулы с моно- и полицентрами ветвлений.

Звездные макромолекулы могут быть гомогенными, в которых центр звезды и ветви состоят из атомов одной природы (рис. 1а), и гетерогенными (рис. 1б). Ветви звезды могут быть одинаковыми или различными по длине, короткими и длинными, моно- и полидисперсными.

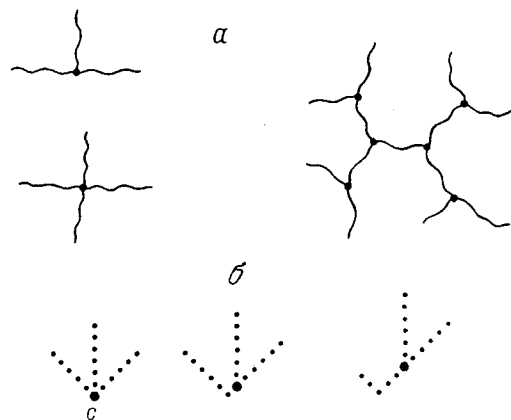


Рис. 1. Графическое изображение возможных структур звездной макромолекулы: а — гомогенное ветвление²⁷; б — гетерогенное ветвление⁹⁸, с — центр звезды

В 1949 г. Зимм и Штокмайер⁵⁰ для гомогенных звездных полимеров, молекулы которых имеют различную функциональность ветвления (три- и тетрафункциональные ветвления), предложили характеризовать степень ветвленности величиной g , пропорциональной отношению среднеквадратичных радиусов инерции разветвленной и линейной макромолекулы и отношению характеристических вязкостей:

$$g^{1/2} \simeq ([\bar{R}_0^2]_g / [\bar{R}_0^2]_l)^{1/2}; g^{1/2} = [\eta]_g / [\eta]_l. \quad (2)$$

Использование этого соотношения основано на предположении, что уравнение Флори для линейных полимеров⁶³

$$[\eta]_l = \Phi_0 [\bar{R}_0^2]^{3/2} / M$$

справедливо и для разветвленных образцов.

Однако, как показали Штокмайер и Фиксман⁵⁴ и Зимм и Килб^{55, 27}, эффективный гидродинамический радиус полимерной молекулы менее чувствителен к разветвлению, чем радиус инерции $[\bar{R}_0^2]^{1/2}$. В этом случае уравнение Флори для звездных макромолекул может быть записано в следующем виде:

$$[\eta]_g = \Phi_0 \frac{[\bar{R}_0^2]_g^{1/2}}{M} h^3. \quad (3)$$

В 1953 г. Штокмайер и Фиксман^{54, 24} показали, что коэффициент трения разветвленной макромолекулы связан с радиусом инерции и гидродинамическим радиусом следующим соотношением:

$$F_{0g} / \eta_0 = \frac{\Phi_0^{1/3}}{2.5 \cdot 10^6} [\bar{R}_0^2]^{1/2} h, \quad (4)$$

где $F_{\theta g}$ — коэффициент поступательного трения,

$$h^3 = [\eta]_g / [\eta]_l = \bar{f}^{3/2} / [2 - \bar{f} + \sqrt{2}(\bar{f} - 1)]. \quad (5)$$

В этом случае $g^{1/2} < h^3 < g^{3/2}$.

Штокмайер и Фиксман^{54, 24} предположили, что эта зависимость остается справедливой для любой модели разветвленности и может быть использована для нахождения функциональности и количества узлов разветвления, если известно отношение $[\eta]_g / [\eta]_l$.

Однако, как показали в дальнейшем Зимм и Килб^{55, 61}, ни уравнение (2), ни уравнения (4) и (5) нельзя всегда с достаточной достоверностью применять для описания поведения любой звездообразной макромолекулы в растворе.

Зимм и Килб^{55, 61} в основу расчетов положили модель звездообразной молекулы с \bar{f} ветвями и N субцепями; на концах субцепей расположены центры гидродинамических взаимодействий. Зимм и Килб рассмотрели две модели звездообразно разветвленных макромолекул: один центр разветвления с четырьмя ветвями равной длины и один центр разветвления с двумя длинными и восемью короткими ветвями. Было показано, что влияние разветвленности на гидродинамические свойства макромолекул несколько меньше, чем на размеры клубка^{22, 26, 55, 62-64}. Увеличение фактора гидродинамического взаимодействия лишь частично компенсирует влияние на гидродинамические свойства «сжатия»* клубков за счет разветвленности. Значение Φ для разветвленных полимеров в 6—27 раз превышает Φ для линейных полимеров^{2, 65, 66}. Поэтому соотношение (4) не строго обосновано, так как коэффициент трения и вязкость, лежащие в основе этого уравнения, по-разному зависят от деталей строения макромолекулы²³.

Все это было учтено в работах Зимма и Килба^{55, 64}, показавших, что для звездообразных макромолекул:

$$[\eta]_g / [\eta]_l \bar{f} = g^{1/2},$$

причем

$$[\eta]_l / [\eta]_g \cong \sqrt{3}.$$

Зимм и Килб предполагают, что эти уравнения можно с достаточным приближением применить к любым типам разветвленных макромолекул^{55, 61}. Однако, как указывается в работе⁶¹, расчеты Штокмайера — Фиксмана и Зимма — Килба выполнены для звездообразных макромолекул, и априорное распространение результатов на гребнеобразные макромолекулы не всегда корректно. Так, Курата и Фукату⁶⁷ показали, что для статистически разветвленных полимеров отношение P_g / P_l , где $P \cong \Phi^{1/2} / 2,5 \cdot 10^6$ монотонно возрастает по мере увеличения плотности разветвленности, асимптотически стремясь к значению 1,34. Для привитых гребнеобразных полимеров отношение P_g / P_l с увеличением плотности разветвленности сначала растет, проходит через максимум и затем уменьшается, стремясь к единице, независимо от функциональности ветвления. Эти результаты свидетельствуют о том, что гидродинамические эффективные размеры при поступательном движении макромолекул зависят не только от плотности, но и от типа разветвленности. Штокмайер и Фиксман^{54, 61} предполагают, что гидродинамические эффективные размеры при поступательном и вращательном движении совпадают.

* Разумеется, термин «сжатие» не означает, что макромолекула на самом деле сжимается. Просто эффективный объем разветвленной макромолекулы меньше, чем ее линейного аналога той же ММ.

III. ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

1. Гребнеобразные гомополимеры

Формально гомополимеры с гребнеобразной структурой макромолекул должны быть отнесены к классу линейных полимеров, поскольку длина боковых ответвлений много меньше длины основной цепи^{32, 68}. Однако ряд специфических свойств заставляет рассматривать гребнеобразные полимеры как особый тип разветвленных полимеров. Так, в линейных полимерах ближний порядок носит в основном ориентационный и в определяющей степени одномерный характер с осью симметрии, параллельной оси молекулы. Для гребнеобразных гомополимеров существует возможность реализации двухмерного порядка, обусловленного внутримолекулярным взаимодействием длинных боковых ответвлений и межмолекулярным взаимодействием основных цепей. Гребнеобразные макромолекулы проявляют склонность к упорядочению за счет ассоциации боковых цепей, что обуславливает легкость образования ленточных структур^{32, 68}. Даже в аморфных полимерах с короткими боковыми ветвями наблюдается упорядоченность в виде появления слоевых структур. Взаимодействие метиленовых цепочек в гомогребнеобразных макромолекулах является определяющим в характере кристаллизации, однако степень совершенства упаковки во многом зависит от природы основной цепи^{32, 68}.

Увеличение длины боковых групп у гребнеобразных гомополимеров приводит к возрастанию равновесной жесткости как основной цепи макромолекулы, так и ее боковых групп. Это было показано при изучении поведения в растворе полиметил-, полибутил-, полиоктил- и полиоктадецилакрилатов³⁷. При удлинении боковых ветвей уменьшается число свернутых конформаций и конформационная стабильность макромолекул в растворителе³⁵.

Для полицетилметакрилата было найдено, что сегмент Куна $A=43 \text{ \AA}$ ³⁴. Эта величина вдвое превосходит сегментные размеры большинства гибких цепных молекул без сложных боковых радикалов. В работе³⁴ сделано заключение о большой равновесной жесткости боковых цепей молекул полицетилметакрилата и наличии в последнем внутримолекулярного ориентационного порядка, превосходящего ориентационную упорядоченность гауссовых цепей.

На основе данных рентгеноструктурного анализа полигексадецилакрилата и полигексадецилметакрилата Шибаете с сотр.³³ показали, что боковые ответвления полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов с длиной боковой цепи в 10 и более атомов углерода образуют двухслойный и однослойный тип гексагональной упаковки. Критическая длина боковой цепи в 9—10 атомов углерода соответствует переходу от спиральной конформации макромолекул к слоевым структурам с гексагональной упаковкой боковых ответвлений^{32, 68}.

С увеличением длины боковых цепей у гребнеобразных гомополимеров (полифенил- и полихлорфенилметакрилаты) растет сегментная анизотропия молекул, что также может быть приписано влиянию взаимодействия боковых групп, возрастающего с увеличением их размеров²⁸.

2. Гребнеобразные гетерополимеры (сополимеры)

При изучении привитых сополимеров полиметилметакрилата и полибутилметакрилата с полистиролом, отличающихся частотой прививки, длиной основной и боковой цепи, было показано⁴³, что для всех случаев в одном и том же растворителе гидродинамические размеры макромоле-

кул привитых гребнеобразных сополимеров значительно меньше размеров макромолекул составляющих его гомополимеров той же ММ (рис. 2). Однако персистентная длина цепи a , например, у привитого сополимера, равна 50 Å и отношение $P=a/d=1,8$, т. е. макромолекулы жесткие (d — диаметр (толщина) макромолекулы).

Как показали исследования Бирштейн с сотр.⁶⁹, гребнеобразные гомо- и гетерополимеры следует считать псевдожесткими (таблица). Персистентная длина $a=[\bar{\eta}_0^2]/2L$ характеризует степень свернутости или равновесную гибкость полимерной цепи. В отсутствие объемных взаимодействий (в θ -точке) статистические свойства полимерных цепей определяются в основном параметрами гибкости a (или длиной сегмента Куна $A=2a$) и относительными размерами L/a . Однако на многие важные свойства полимерных цепей влияют взаимодействия не только вдоль, но и поперек цепи. Сюда относятся степень складчатости, укладка полимеров в аморфном и кристаллическом состоянии, величина и характер объемных взаимодействий макромолекул в растворе и т. д. Эти характеристики зависят не только от длины жесткого участка, но и от его толщины или, точнее, от относительной величины a/d , характеризующей степень вытянутости отдельного персистентного участка цепи, (a/d — параметр локальной асимметрии макромолекулы⁶⁹.)

Основной особенностью псевдожестких полимеров являются значительные поперечные размеры цепи. В отсутствие толстой оболочки хребет таких псевдожестких гребнеобразных макромолекул обладает большой гибкостью. Однако при большой толщине цепи эта гибкость не может быть реализована: персистентная длина, т. е. величина участка, на котором цепь изгибается, очевидно, не может быть меньше, чем ее толщина. Поэтому для таких «толстых» гребнеобразных полимеров следует считать $d \sim a$ и, следовательно, $a/d \sim 1$. Таким образом, псевдожесткие макромолекулы характеризуются значительной величиной a при малой локальной асимметрии⁶⁹. По существу псевдожесткие молекулы в какой-то мере представляют собой аналог гибких молекул, увеличенных в несколько раз: масштабный фактор a меняется, но при фиксированных относительных размерах L/a и a/d физическая картина остается неизменной⁶⁹.

Однако уподобление полимеров с длинными боковыми группами обычным гибким, но коротким цепям справедливо лишь при достаточно

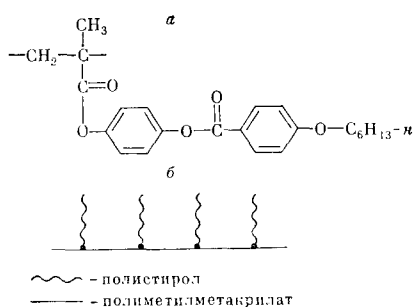


Рис. 2. Гребнеобразные макромолекулы: *a* — гребнеобразные гомополимеры²⁹; *б* — гребнеобразные привитые сополимеры

Типы полимеров с различной локальной асимметрией⁶⁹

Класс полимеров	Полимер	d , Å	a , Å	a/d
Гибкие	Полистирол	10	9	$\sim 1,0$
	Полиэтилен	4	6	$\sim 1,5$
Жесткие	Тринитроцеллюлоза	8,3	100	~ 10
	Полифенилсилсесквиоксан	7	70	~ 10
	Полибутилизоканат	8	500	~ 60
Псевдожесткие	Поли- <i>n</i> -акрилаты	40	40	~ 1
	Привитые сополимеры полиметилметакрилат — полистирол	40	40	~ 1

частом расположении боковых групп. В противном случае будет сказываться различие химической природы боковых групп и хребта цепи. Микроструктура сечения макромолекул с длинными боковыми группами определяется в первую очередь свойствами боковых цепей, в частности, их собственной локальной асимметрией⁶⁹. Кроме того, в отличие от линейных макромолекул, взаимодействия дальнего порядка в привитых гребнеобразных сополимерах (как и в равномерно разветвленных макромолекулах²¹) велики, что приводит к очень большому (но практически изотропному) набуханию макромолекул в хороших растворителях⁴⁸.

Если основные цепи привитых гребнеобразных сополимеров способны к кристаллизации, а боковые цепи представляют собой нерегулярные макромолекулы (или наоборот), то в таком полимере по рентгенографическим данным возможно сохранение упорядоченности даже при значительном содержании аморфного компонента⁴⁶.

Для описания поведения в растворе гетерогребнеобразных макромолекул с короткой разветвленностью ($L_b \ll L_s$ и $L_b > l$), как показано в работах^{53, 56-60, 70}, применима теория червеобразной цепи.

Жесткость основной цепи таких гетерогребнеобразных макромолекул оказалась много большей, чем жесткость макромолекул соответствующих гомополимеров, так как в таких привитых макромолекулах конформация боковых цепей подобна слабо изогнутому стержню. Обнаружено уникальное сочетание значительной жесткости клубка с практической его непротекаемостью для растворителя, что вызвано большой величиной гидродинамического (эффективного) диаметра такой червеобразной цепи.

IV. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРЕ ЗВЕЗДНЫХ И ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

1. Негауссовы цепи

Линейные макромолекулы в термодинамически идеальных растворителях можно рассматривать как непротекаемые клубки с гауссовым распределением сегментов относительно центра тяжести. Разветвление приводит к уплотнению сегментов и более равномерному их распределению в объеме макромолекулы. Поэтому конформационная статистика разветвленной макромолекулы даже в идеальном растворителе может быть негауссовой^{61, 71, 72}.

Размеры звездных и гребнеобразных макромолекул зависят как от длины ветви и хребта L_b и L_s , так и от числа ветвей^{73, 74}. Гребнеобразная макромолекула характеризуется числом сегментов N_b , принадлежащих одной ветке, и числом сегментов N_s , составляющих хребет макромолекулы. При малых значениях N_b звездная и малых значениях N_b и N_s гребнеобразная макромолекула перестает быть гауссовым клубком.

Расчет фактора разветвления g для звездных и гребнеобразных макромолекул показал, что если N_s и $N_b \geq 100$, то в θ -растворителе макромолекула представляет собой гауссов клубок. Для таких макромолекул, зная величину g , можно рассчитать число ветвей, используя табличные данные^{55, 56, 67, 73, 75}. Если $N_b < 100$, то ветви звездообразной макромолекулы становятся негауссовыми. В этом случае величина фактора g уменьшается при уменьшении числа сегментов, составляющих ветку. Например, для $f=8$ и $N_b=0,1$; 10 и 100 величина g будет равна соответственно 0,075; 0,325; 0,340.

Для гребнеобразных макромолекул наблюдается аналогичная зависимость: при $f=100$ и отношении $N_b/N_s=0,1$ $g=0,038$ при $N_s=1$ и

$g=0,114$ при $N_s=100$. Таким образом, чем больше жесткость хребта, тем меньше значение фактора g^{73} .

Для звездообразных невозмущенных макромолекул радиус инерции характеризуется следующим соотношением³:

$$[\bar{R}_0^2]_g = \frac{N_b A^2}{6} \left(\frac{3f-2}{f} \right), \quad (6)$$

для гребнеобразных:

$$[\bar{R}_0^2]_g = \frac{A^2}{6} \left[N_s + 3N_b \frac{r}{1+r} \right], \quad (7)$$

где $r=N_b/l$.

Если же разветвленная макромолекула не подчиняется гауссовой статистике, то для оценки величины фактора g следует сравнивать размеры макромолекул, имеющих не только одинаковую ММ, но и одну и ту же термодинамическую жесткость, т. е. $A_g=A_l$. При этом принимается, что термодинамическая жесткость основной и боковой цепи разветвленной макромолекулы одинакова²¹.

Если же $A_g \neq A_l$, то экспериментально измеренная величина фактора g_s связана с фактором g_τ , получаемым из расчетов, следующим образом:

$$g_s = g_\tau \frac{A_g \left[1 - \frac{3A_g}{2L} + \frac{3A_g^2}{2L^2} - \frac{3A_g^3}{4L^3} (1 - e^{-\frac{2L}{A_g}}) \right]}{A_l \left[1 - \frac{3A_l}{2L} + \frac{3A_l^2}{2L^2} - \frac{3A_l^3}{4L^3} (1 - e^{-\frac{2L}{A_g}}) \right]}. \quad (8)$$

Для гауссовой цепи уравнение (8) переходит в следующее соотношение: $g_s = g_\tau A_b/A_l$.

Для звездообразной негауссовой цепи, у которой цепи ориентированы случайным образом, фактор разветвленности g_τ связан с числом веток f и числом сегментов N_b , составляющих одну ветвь²¹:

$$g_\tau = \frac{1}{Bf} \left\{ 6f \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{4N_b} + \frac{1}{4N_b^2} - \frac{(1 - e^{-2N_b})}{8N_b^3} - 3f(f-1) \right] \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \frac{1}{2N_b} + \frac{(1 - e^{-2N_b})^2}{8N_b^2} \right] \right\}, \quad (9)$$

где

$$B = 1 - \frac{3}{2N_b f} + \frac{3}{2N_b^2 f^2} - \frac{3}{4N_b^3 f^3} (1 - e^{-2fN_b}).$$

При $N_b > 100$ это соотношение переходит в известное соотношение для гауссовых разветвленных макромолекул:

$$g_\tau = \frac{3f-2}{f^2}. \quad (10)$$

Для гребнеобразных регулярно разветвленных негауссовых макромолекул, если основные и боковые цепи имеют одинаковую термодинамическую жесткость, фактор разветвленности g_τ связан с $\gamma=L_b/L_s$ и f очень сложной зависимостью²¹.

Для гауссовых цепей ($N_s > 100$, $\gamma N_s > 100$) g_τ становится равным:

$$g_\tau = \left\{ 1 + \frac{\gamma f}{f+1} [(2f+1+3\gamma(f+1)) + \gamma^2 f(f-1)(1+3\gamma) + f\gamma^3] (1+\gamma f)^{-3} \right\}. \quad (11)$$

Если основная цепь — гауссова цепочка, боковые цепи — жесткие стержни, то g_T становится равным ²¹:

$$g_T = \frac{1}{(1+\gamma)^3} \left\{ 1 + \frac{\gamma f}{f+1} [2f+1 + \gamma(f+1)(2\gamma N_s+1)] + \right. \\ \left. + \gamma^2 f(f-1)(1+\gamma^2 N_s + \gamma) + \frac{f\gamma^3}{2} (\gamma N_s - 1) \right\}. \quad (12)$$

Эти уравнения применимы для оценки жесткости гребнеобразных гомополимеров и привитых гребнеобразных сополимеров.

Фактор g может быть использован для количественной оценки ветвленности полимера. Кило ⁶⁴, сравнивая свои результаты с результатами Турмонда и Зимма ⁷⁶, а в дальнейшем Котляр ^{77, 78} и другие авторы ^{13, 22} показали, что достаточно надежной мерой разветвленности служит отношение характеристических вязкостей:

$$g^{1/2} = [\eta]_g / [\eta]_l \cong [\eta]_g / [\eta]_l \cong g^H, \quad (13)$$

где g^H — разветвленность непротекаемой макромолекулы. Это отношение меняется в зависимости от типа применяемого растворителя. Однако следует критически относиться к оценке $[\eta]_g$ и избегать применения очень хороших растворителей ^{25, 79, 80}, так как

$$[\eta]_g / [\eta]_l > [\eta]_g / [\eta]_l,$$

причем это расхождение тем больше, чем лучше растворитель и выше ММ полимера.

Знание фактора g , дает возможность определить с достаточным приближением параметр f — функциональность каждой точки, если известно число точек ветвления m . Так, для звездного полимера с одной, двумя и тремя точками ветвления ²²:

$$g_0^2 = \begin{cases} (3f-2)/f^2 & \text{при } m=1 \\ (18f^2-28f+11)/(2f-1) & \text{при } m=2 \\ (51f^2-90f+40)/(3f-2)^3 & \text{при } m=3 \end{cases} \quad (14)$$

В свою очередь, зная f , можно определить число точек разветвления m ^{55, 67}:

$$g^H = \begin{cases} \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/4} & \text{при } f=3 \\ \left[\left(1 + \frac{m}{6} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/4} & \text{при } f=4. \end{cases} \quad (15)$$

Все рассмотренные выше значения протабулированы в работах ^{55, 67, 75}. В случае, если длина ветвей в макромолекуле не одинакова, а возможны длинные и короткие цепи, уравнение (15) принимает вид ^{61, 82}:

$$g_0^H = \frac{1}{m+1} [1 + m(1-2f+2f^2-2f^3) + m^2(-f+4f^2-4f^3)]. \quad (16)$$

2. Разветвленность и набухание макромолекул

Другой отличительной особенностью разветвленных макромолекул и, в частности, звездных и гребнеобразных, является следующее: в условиях, отличных от идеальных, набухание макромолекулярного клубка влияет на его размеры в сторону, противоположную степени разветвленности. Влияние разветвленности противоположно влиянию объемных

эффектов в хороших растворителях, где наблюдается «разбавление» сегментов в объеме макромолекулы^{22, 26, 61, 63}.

Крон и Птицын²² показали, что объемные эффекты влияют на размеры разветвленных цепей (объем клубка) значительно сильнее, чем на размеры соответствующих линейных цепей, т. е. природа исключительно объема определяется вероятностью внутримолекулярных контактов звеньев в клубке. Кроме того, авторы показали^{4, 22}, что коэффициент объемного расширения для звездной молекулы есть сложная функция:

$$\alpha_g^2 = \bar{R}_g^2 / \bar{R}_{0g}^2 = 1 + \frac{134}{105} \chi z; \quad z = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{N^{1/2} v}{6}. \quad (17)$$

При значениях α_g , близких к 1:

$$\alpha_g^2 = 1 + \frac{134}{105} \frac{z}{g_0^3} + \dots,$$

следовательно, $\chi = 1/g_0^3$. Для линейных цепей $\chi = 1$. Уравнение (17), как показали Крон и Птицын²², применимо лишь вблизи θ -точки, когда объемные эффекты малы. При больших α_g уравнение набухания разветвленных макромолекул аналогично уравнению Флори для набухания линейного клубка:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{134}{105} \chi z. \quad (18)$$

Тогда при $\alpha \gg 1$ $\bar{R}_g^2 \sim g_0^{4/3}$, в то время как $\bar{R}_{0g}^2 \sim g_0^2$, т. е. объемные эффекты частично компенсируют уменьшение размеров макромолекулы, обусловленное разветвленностью (звездностью).

При $\alpha \gg 1$ $\alpha_g \cong \alpha \chi^{1/3}$, откуда

$$g \equiv [\bar{R}_g^2 / \bar{R}_l^2]^{1/2} = g_0 \frac{\alpha_g}{\alpha_l} \cong g_0 \chi^{1/3}. \quad (19)$$

Так как $\chi \cong \mu / g_0^3$, то $g = \mu^{1/3}$. Параметр μ зависит от типа модели разветвления и растет с ростом m . При больших степенях разветвленности $g \cong \mu^{1/3}$, т. е. отношение размеров разветвленной и линейной макромолекулы (при одинаковой ММ) в хорошем растворителе при увеличении f стремится к постоянной величине, а в θ -растворителе — к нулю²².

Фактор g_0 может быстро убывать с ростом ММ²², что приводит к более слабой зависимости \bar{R}_{0g}^2 от M для разветвленных цепей, чем для линейных. Следовательно, размеры макромолекул в хороших растворителях, характеризующиеся величиной $[\bar{R}_g^2]^{1/2}$, мало чувствительны к разветвленности и не могут наряду с отношением \bar{R}_{0g}^2 / M применяться для количественной оценки степени разветвления.

3. θ -Температуры

Третья отличительная особенность звездных и гребнеобразных полимеров была отмечена в работах Бенуа с сотр.^{3, 4}. Если уравнение набухания линейного полимера в хороших растворителях имеет вид:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_{ml} \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}, \quad (20)$$

где коэффициент C_m для данного полимера и растворителя не зависит от ММ полимера, то для разветвленных полимеров уравнение (20) принимает следующий вид:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_{ml} \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} g^{3/2} + \left(\frac{2}{3} \right) \frac{C_{ml}}{\alpha^3} g^{-3}. \quad (21)$$

В этом случае $g = [\bar{R}_\theta^2]_g / [\bar{R}_\theta^2]_l$. Коэффициент набухания α медленно возрастает с ростом ММ и зависит от свойств растворителя, причем тем больше, чем больше $\psi_1(1-\theta/T)$, т. е. чем лучше растворитель. При $T = \theta$ $\alpha = 1$.

Из уравнения (21) видно, что коэффициент набухания α для разветвленных полимеров (и, в частности, для звездных и гребнеобразных) не равен 1, когда $T = \theta$ ^{3, 4}.

Если обозначить через θ_α температуру, при которой $\alpha = 1$, то уравнение (21) можно записать так:

$$\frac{\theta}{\theta_\alpha} - 1 = \frac{C_{ml} g^{-3/2}}{3C_{ml} \psi_1 M^{1/2}}. \quad (22)$$

Согласно этому уравнению, уменьшение ММ полимера или увеличение приведенного отношения удаляет θ_α от θ -точки Флори. Всегда θ_α больше, чем θ , и становится равным θ , только когда $M \rightarrow \infty$.

Если фактор расширения (набухания) макромолекулы α при температуре Флори обозначить через α_θ , то уравнение (21) можно записать следующим образом:

$$\alpha_\theta^8 - \alpha_\theta^6 = \frac{2}{3} C_{ml} \cdot g^{-3}, \quad (23)$$

т. е. α_θ не зависит от M , но зависит только от g .

Исходя из сказанного выше, следует рассматривать две температуры: одну — при которой $A_2 = 0$, т. е. θ_{A_2} , и вторую — θ -температуру Флори, при которой A_2 фактически не равно нулю — A_{20} . Впрочем, θ_{A_2} не очень существенно отличается от θ -температуры*.

Таким образом, для звездообразных и гребнеобразных полимеров можно говорить о существовании двух характеристических температур — θ_α -температуры, при которой $\alpha = 1$, и θ_{A_2} температуры, при которой $A_2 = 0$. Обе температуры отличны от классической** θ -температуры Флори, причем наиболее часто наблюдается соотношение^{3, 4}:

$$\theta_\alpha < \theta_{A_2} < \theta.$$

Однако Вригс⁸³ и Касасса⁸⁴ утверждают, что справедливо соотношение $\theta_\alpha < \theta < \theta_{A_2}$.

Для нахождения θ_α (и, следовательно, $\bar{R}_{\theta g}^2$) определяют размеры разветвленных макромолекул в любом растворителе при различных температурах и строят графики типа представленных на рис. 3, 4^{3, 4}.

Фактор набухания α_R для звездо- и гребнеобразных полимеров равен^{4, 83, 85}

$$\alpha_{Rg}^2 = \bar{R}_{\theta g}^2 / \bar{R}_{\theta T}^2.$$

Вискозиметрический коэффициент расширения для полимеров с хаотично разветвленными макромолекулами и звездными макромолекулами α_η соответственно равен

$$\alpha_{\eta g} = [\eta]_{g*} / [\eta]_{\theta g*}; \quad \alpha_{\eta T} = [\eta]_g / [\eta]_{\theta g}.$$

* Во избежание терминологической и семантической путаницы заметим, что единственным признаком θ -состояния, т. е. псевдоидеальности раствора, согласно Флори, является не обращение параметра набухания α в единицу, а равенство второго вириального коэффициента нулю. Об этом следует помнить при рассмотрении θ -точек с различными индексами.

** Когда одновременно $\alpha = 1$ и $A_2 = 0$.

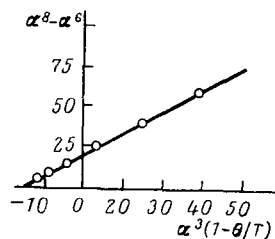


Рис. 3

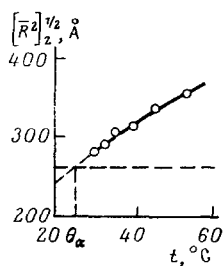


Рис. 4

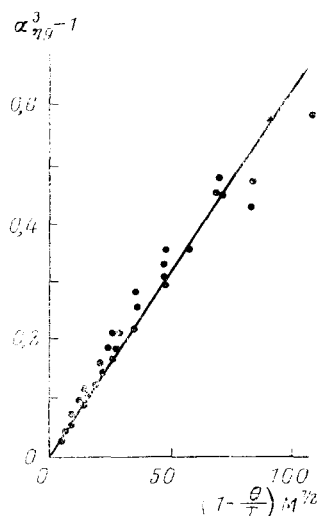


Рис. 5

Рис. 3. Определение θ -температуры путем экстраполяции кривой зависимости $\alpha^3 - \alpha^6$ от $(1 - \theta/T)$ для звездных и гребнеобразных полимеров³

Рис. 4. Определение θ -температуры для звездных и гребнеобразных полимеров по изменению $[\bar{R}^2]_z^{1/2}$ с ростом температуры раствора³

Рис. 5. Рост коэффициента набухания звездного полистирола с изменением $(1 - \theta/T)M^{1/2}$

Рис. 6. Относительное изменение вискозиметрического коэффициента набухания звездного ($\alpha_{\eta g}^3$) и хаотично разветвленного ($\alpha_{\eta g}^{3*}$) полистирола⁵

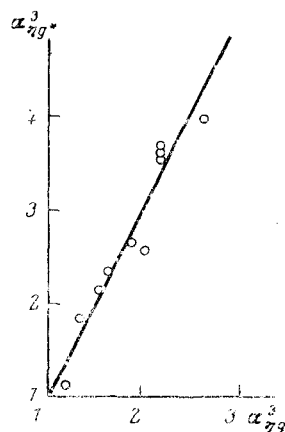


Рис. 6

Соотношение между $\alpha_{\eta g}^*$ и $\alpha_{\eta g}$ можно записать следующим образом:

$$\alpha_{\eta g}^{3*} - 1 = \frac{3}{2} (\alpha_{\eta g}^3 - 1). \quad (24)$$

Зависимости $\alpha_{\eta g}^3 - 1$ от $(1 - \theta/T)M^{1/2}$ и $\alpha_{\eta g}^*$ от $\alpha_{\eta g}$ носят линейный характер для разветвленных полимеров различной функциональности (рис. 5, 6). Как видно из рис. 6, $\alpha_{\eta g}$ для звездообразных макромолекул всегда больше, чем для хаотично разветвленных⁵.

4. Зависимость $[\eta]$ от M

Разветвленность макромолекул находит отражение в характере зависимости $[\eta]$ от $M^{24, 55, 63, 75, 76, 86-89}$. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для каскадных полимеров может становиться криволинейной при наличии макромолекул различной степени разветвленности, причем чем выше разветвленность с ростом ММ полимеров, тем меньше a и больше K в

уравнении Марка — Куна — Хаувинка (25):

$$[\eta] = K_{\eta} M^{a-\varphi}; S_0 = K_s M^{1-b} \equiv K_s M_1^{1-\left(\frac{a-\varphi+1}{3}\right)} = K_s M^{1-\left(b-\frac{\varphi}{3}\right)}. \quad (25)$$

Для разветвленных полимеров сохраняется соотношение $b = (a+1)/3$.

Зимм и Штокмайер показали⁵⁰, что с изменением разветвленности a может меняться по следующему закону:

$$a_g = a_l + (2 - a_l) \frac{d \ln g}{d \ln P}. \quad (26)$$

Так как $d \ln g / d \ln P < 0$, то $a_g < a_l$.

При сильной разветвленности, согласно Зимму и Килбу^{55, 75}, в хороших растворителях уравнение (25) принимает вид:

$$[\eta] = K_{\eta} M^{a=0,25}, \quad (27a)$$

а в θ -растворителе:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} \cdot M^{0,25}. \quad (27b)$$

Таким образом, параметр a в уравнении (25) всегда меньше для разветвленных, чем для линейных полимеров (исключение составляют звездные полимеры). В θ -растворителе параметр становится равным 0,25 в отличие от 0,5 для линейных полимеров.

Зависимость параметра $g^* = [\eta]_g / [\eta]_l$ от M определяется зависимостью числа центров ветвления m и M . Для моноцентровых звездных макромолекул фактор m не зависит от M .

Еще в 1948 г. Флори показал, что для звездных макромолекул с $f = 1, 2, 3$ значение параметра a в уравнении (25) совпадает с a для линейных макромолекул. Изменение a наблюдалось Флори только с ростом f (для $f=8$), что, вероятно, можно объяснить нарушением звездности.

На примере звездного полистирола авторы работы⁵² показали совпадение величины параметра a и фактора набухания α_{η}^3 для линейных и звездных полистиролов. Параметр a оставался постоянным даже в растворителях, отличных от θ -растворителей.

У полимеров с гребнеобразной структурой макромолекул наблюдаются другие закономерности в зависимости $[\eta]$ от M ⁹⁰⁻⁹³. Как было отмечено выше, характерной особенностью гребнеобразной макромолекулы является большая жесткость ее основной цепи, сопровождаемая значительной плотностью распределения сегментов в области объема, смежной с ее главной цепью (за счет боковых ветвей)^{53, 56-60}. Как отмечают в своей работе Цветков с сотр.^{70, 90, 94}, наилучшей моделью для описания гидродинамических свойств такой молекулы служит червеобразная цепь, основными параметрами которой являются контурная длина L , гидродинамический диаметр d и персистентная длина a (формально равная половине статистического сегмента Куна A).

Использование модели червеобразной цепи, данных по вязкости, поступательному и вращательному трению могут позволить получить надежные данные о конформационных характеристиках макромолекул гребнеобразных гетерополимеров⁹³. Как и для жесткоцепных полимеров, размеры макромолекул гребнеобразных полимеров мало меняются с изменением растворителя, что позволяет пренебречь влиянием объемных эффектов на их конформационные свойства⁹³.

Характерной особенностью многих гребнеобразных сополимеров является относительно малая величина их характеристической вязкости по сравнению с вязкостью линейного гомополимера, имеющего структуру основной цепи гребнеобразного сополимера той же ММ. Это привело не-

которых авторов к представлению о глобулярной структуре молекул гребнеобразных сополимеров. Однако в действительности гидродинамические свойства гребнеобразных сополимеров вполне соответствуют свойствам линейной червеобразной цепи⁹³.

Для гребнеобразных сополимеров значение $a=0,5$ в уравнении (25) не является нижним пределом. Как следует из уравнения (28)⁹³:

$$M/[\eta] = \frac{1}{0,43 N_A} (M/LA)^{1/2} M^{1/2} = \left(\frac{2,3 \lg A}{d} - 1,6 \right) \cdot \frac{M^2}{L^2} \cdot \frac{1}{A}. \quad (28)$$

При достаточно большом диаметре макромолекулы ($d > 0,2 \text{ \AA}$) зависимость $M/[\eta]$ от \sqrt{M} будет представлена прямой, отсекающей на оси ординат отрицательный отрезок. При этом с увеличением M характеристическая вязкость $[\eta]$, очевидно, будет возрастать медленнее, чем $M^{0,5}$, т. е. в зависимости $[\eta] = K \cdot M^a$ будет $a < 0,5$. Такой случай (при $S=33$) был рассмотрен в работах^{93, 94}.

Если структура цепи гребнеобразного сополимера соответствует условию $A/d \approx 1$, то из уравнений (28) и (29)⁹³

$$S_s = A/\lambda = \frac{M_0}{\lambda^2 (1-x_0)} \cdot (0,43 N_A d y/dz)^{-2/3} \quad (29)$$

(где x_0 — мольная доля компонента В, образующего ветви гребнеобразной макромолекулы) следует, что

$$S_s = [M_0 [\eta]/0,43 N_A P^{1/2} (1-x_0)^{-2/3} \lambda^{-2}. \quad (30)$$

Из уравнения (30) видно, что жесткость основной цепи гребнеобразной макромолекулы может быть определена непосредственно по значению характеристической вязкости⁹³.

Еще раз следует подчеркнуть, что причину большой жесткости и упорядоченности макромолекул гребнеобразных сополимеров, исследованных в работах^{53, 56-60, 90, 94}, следует искать во взаимодействии боковых ветвей. Эти взаимодействия приводят к образованию внутримолекулярных структур с высокой степенью ориентационного порядка. Такие структуры могут быть следствием сильного дисперсионного взаимодействия цепей полистирола, составляющих боковые ветви привитых гребнеобразных макромолекул. Такие закономерности были прослежены для гомологического ряда привитого гребнеобразного сополимера полиметилметакрилата со стиролом, контурная длина основной цепи L в которых изменялась от 9000 до 3700 \AA ^{90, 93}.

Редкий случай (см. таблицу) гребнеобразных сополимеров (привитые сополимеры полиметилметакрилата со стиролом), контурная длина которых L соизмерима с их персистентной длиной, рассмотрен в работе⁹⁰. Для таких сополимеров отмечено малое значение экспоненциальных коэффициентов a и b ($a < 0,5$): $[\eta] = 0,11 \cdot 10^{-4} M^{0,43}$; $S_0 = 1,2 \cdot 10^{-15} M^{0,54}$. В этом случае контурная длина макромолекулы L моделируется персистентной цепью с контурной длиной L , равной длине основной цепи полиметилметакрилата:

$$L = \frac{M(1-x_0)\lambda}{M_0}. \quad (31)$$

(M_0 — молекулярная масса мономерного звена основной цепи.)

Заканчивая рассмотрение гребнеобразных макромолекул, подчеркнем еще раз, что различные «аномалии» их свойств по сравнению с линейными аналогами или гомологами могут быть обусловлены тремя различными причинами, непосредственно связанными с конфигурацией (структурой) макромолекул.

1. В гребнеобразных гомополимерах, как правило, свыше 80% ММ заключено в боковых ветвях. В зависимости от структуры этих ветвей уже при малых концентрациях — безотносительно к степени стереорегулярности — может начинаться студнеобразование из-за кристаллизации участков боковых ветвей или, согласно Цветкову²⁹, может возникать внутрицепной дальний порядок, подобный жидко-кристаллическому. Первый вариант характерен для полиалкилакрилатов или -метакрилатов, а второй — для полимеров, боковые группы которых способны в «свободном состоянии» к образованию термо- или лиотропных жидких кристаллов.

Эти аномалии в обоих вариантах достаточно долго сохраняются и при разбавлении «длинноцепных» звеньев короткоцепными (например, метилметакрилатными или -акрилатными), т. е. при переходе от гребнеобразного гомополимера к статистическому гребнеобразному сополимеру с относительно редко распределенными боковыми цепочками большой длины. Однако по достижении некоторого «критического» разбавления эффекты внутри- и межцепного упорядочения, приводящие к «аномалиям», исчезают.

2. В гребнеобразных гетерополимерах, т. е. в привитых сополимерах, источником аномалий являются эффекты сегрегации, обусловленные различной природной хребта цепи и ветвей*. Гидродинамическое (но не термодинамическое!) поведение таких макромолекул моделируется «толстой» непротекаемой червеобразной цепью.

3. В «классических» гребнеобразных разветвленных гомополимерах уже нет никаких избирательных эффектов; однако повышенная плотность распределения сегментов — прямое следствие разветвленности — приводит к уменьшению («поджатию») гидродинамического объема макромолекул и, как следствие, к изменению «нормальных» параметров в соотношениях (25) для характеристической вязкости и коэффициента поступательного трения.

В. ВЛИЯНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА ПАРАМЕТРЫ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ

Существенное влияние на параметры разветвленности макромолекул оказывают не только тип разветвления, длина и частота расположения боковых ветвей, но и такие параметры, как ММ и полидисперсность основной и боковой цепи, распределение числа ветвей по ММ. Особенно четко это проявляется при исследовании длинноцепочечной разветвленности^{1, 95-101}.

Среднечисловая ММ разветвленной макромолекулы с f ветвями с изменением числа ветвей будет меняться по отношению к ММ линейного полимера того же химического состава следующим образом^{1, 95, 96}:

$$\overline{M}_{ng}/\overline{M}_{nl} = f. \quad (32)$$

Изменение f связано только с количеством ветвей, независимо от их длины. На ММ более высокого порядка (\overline{M}_w , \overline{M}_z и т. д.) оказывает влияние и размер цепей. Поэтому сопоставление различных средних ММ (\overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z) разветвленного и линейного образцов дает сведения не только о количестве, но и о размере ветвей. Например, большое изменение \overline{M}_n при небольшом изменении \overline{M}_w свидетельствует о значительном количестве коротких ветвей. Наоборот, небольшое количество длинных

* См. Энцикл. полимеров, т. II, «Макромолекула».

(сравнимых с длиной основной цепи) ветвей приводит к значительному уменьшению \bar{M}_w при относительно небольшом изменении \bar{M}_n ⁹⁵.

Знание средних ММ разветвленных и линейных полимеров позволяет рассчитать значение других параметров разветвленности. Это было сделано в работах Будтова с сотр.^{95, 102} для гребнеобразных сложных эфиров поливинилового спирта с длинноцепочной разветвленностью и Бюрхерда^{103, 104} для звездных полимеров. К таким параметрам разветвленности относятся распределение центров ветвления среди молекул различной ММ, полидисперсность ветвей и хребтов по длинам, средняя ММ центра звезды и ее ветвей в случае, если центр звезды отлича-

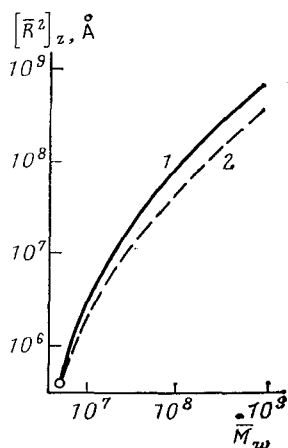


Рис. 7

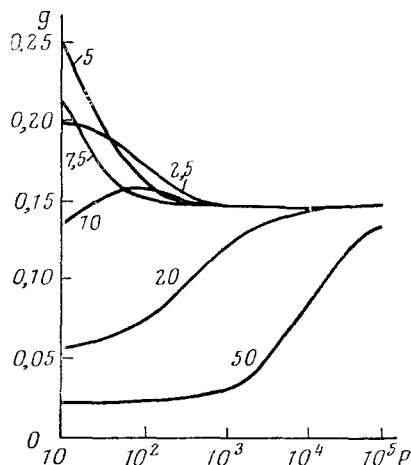


Рис. 8

Рис. 7. Изменение среднеквадратичного радиуса инерции с ростом ММ полифункциональной звездной макромолекулы⁹⁷: 1 — полимер с «наиболее вероятным» распределением ветвей; 2 — монодисперсные ветви

Рис. 8. Изменение фактора g с ростом степени полимеризации для звездообразных макромолекул с большим центром⁹⁷. Цифры около кривых указывают отношение l_c/l_s

ется по химической структуре от ветвей (см. рис. 1, б)¹⁰³. В последнем случае, как показал Бюрхард, масса центра и звезды равны соответственно:

$$m_c = \frac{(1 - \beta) \bar{M}_{wc}}{\alpha f \bar{M}_{wg} + (1 - \beta) \bar{M}_{wc}}; \quad m_g = \frac{\alpha f \bar{M}_{wg}}{\alpha f \bar{M}_{wg} + (1 - \beta) \bar{M}_{wc}}. \quad (33)$$

Для гомодисперсного центра $\bar{M}_{nc} = \bar{M}_{wc}$; в случае ветвей с «наиболее вероятным» распределением $\bar{M}_{ng} = \bar{M}_{wg}(1 - \beta)$ (\bar{M}_{ng} , \bar{M}_{nc} , \bar{M}_{ns} — среднечисловая ММ звездообразной макромолекулы центра звезды и ветвей соответственно, \bar{M}_{wg} — средневесовая ММ звездообразной макромолекулы; β — вероятность взаимодействия ветвей друг с другом). Очевидно, это уравнение справедливо и для гребнеобразных полимеров.

Рассмотренные выше соотношения были выведены для звездообразной макромолекулы с полидисперсными ветвями¹⁰³. Среднеквадратичный радиус инерции звездной макромолекулы с полидисперсными и монодисперсными ветвями существенно различен. Это различие особенно существенно увеличивается с ростом ММ звездообразного полимера

(рис. 7). При одной и той же функциональности разветвления у звездных полимеров фактор g зависит от полидисперсности ветвей.

Как видно из рис. 8, при «наиболее вероятном» распределении по длинам ветвей ($\alpha=1$) значение g у гомодисперсного звездного полимера меньше, чем у полидисперсного. При одной и той же степени полимеризации звездного полимера P фактор жесткости g для звезды с большим центром существенно зависит от эффективной длины связи l_e между двумя центрами и l_s — между двумя ветвями, что видно из рис. 8. Среднегидродинамический радиус инерции таких полимеров с полидисперсными ветвями $[\bar{R}^2]_z^{1/2}$ изменяется по следующему закону¹⁰³:

$$[\bar{R}^2]_{zl} = \frac{l_s^2}{4} \frac{\bar{M}_{wg}}{\bar{M}_s} = \frac{l_s^2}{4(1-\beta)} [2 + (f-1)\alpha], \quad (34)$$

где β — вероятность взаимодействия ветвей между собой.

Для полимера с монодисперсными ветвями

$$[\bar{R}^2]_{zl}^{1/2} = \frac{l_s^2}{6} \frac{\bar{M}_{wg}}{\bar{M}_s} = \frac{l_s^2}{6} N [1 - (f-1)\alpha]. \quad (35)$$

Таким образом, сам по себе параметр g без глубокого исследования других параметров разветвленности, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, ветвей и центра макромолекулы, как звездообразной, так и гребнеобразной, не должен использоваться^{91, 92}.

В работе Будтова с сотр.²⁰² предлагается методика оценки полидисперсности ветвей и хребтов по длинам для гребнеобразных полимеров, а также методика оценки распределения узлов ветвления.

Для среднечисловых и среднемассовых значений ММ гребнеобразных полимеров \bar{M}_{ng} , \bar{M}_{wg} справедливы соотношения:

$$\bar{M}_{ng} = \bar{M}_{ns} + f_n \bar{M}_{nb}$$

$$\bar{M}_{ng} \bar{M}_{wl} = \bar{M}_{ws} \bar{M}_{ns} + f_n \bar{M}_{bs} \bar{M}_{wb}, \quad (36)$$

$$\bar{M}_{ng} \bar{M}_{wg} = \bar{M}_{ws} \bar{M}_{ns} + 2 \bar{M}_{ns} B_{ws} + f_n \bar{M}_{bs} B_w, \quad (37)$$

где \bar{M}_{ns} , \bar{M}_{ws} , \bar{M}_{nb} , \bar{M}_{wb} — среднечисловые и среднемассовые ММ хребтов и ветвей; f_n — среднечисловое число ветвей на молекулу

$$B_w = \frac{\sum_i B_i^2}{\sum_i B_i}; \quad B_{ws} = \frac{\sum_i \bar{M}_{si} B_i}{\sum_i \bar{M}_{si}}, \quad (38)$$

где $B_i = \sum_k f_{ik} \bar{M}_{bk}$ — масса всех ветвей i -ой молекулы, а f_{ik} — число ветвей с ММ равной \bar{M}_{bk} , содержащихся в i -ой молекуле.

Разветвленную структуру характеризует полидисперсность хребтов и ветвей:

$$\alpha_s = \frac{\bar{M}_{ws}}{\bar{M}_{ns}}; \quad \alpha_b = \frac{\bar{M}_{wb}}{\bar{M}_{nb}}. \quad (39)$$

Если

$$\bar{M}_{ns} \leq \bar{M}_{ng},$$

тогда

$$\bar{M}_{ns} = \frac{\bar{M}_{ng}}{\alpha_b/\alpha_s + f_n} \left[\frac{\alpha_b}{\alpha_s} + f_n \sqrt{\frac{\bar{M}_{wl}}{\alpha_s \bar{M}_{ng}} - \frac{\alpha_b}{\alpha_s f_n} \left(1 - \frac{\bar{M}_{wl}}{\alpha_s \bar{M}_{ng}} \right)} \right], \quad (40a)$$

$$\bar{M}_{nb} = \frac{\bar{M}_{ng}}{\alpha_b/\alpha_s + f_n} \left[1 - \sqrt{\frac{\bar{M}_{wl}}{\alpha_s \bar{M}_{ng}} - \frac{\alpha_b}{\alpha_s f_n} \left(1 - \frac{\bar{M}_{wl}}{\alpha_s \bar{M}_{ng}} \right)} \right]. \quad (40b)$$

Во всех случаях $f_n = \bar{M}_{ng}/\bar{M}_{nl} - 1$. Границы изменения α_s и α_b могут быть следующие:

$$\alpha_s \geq \frac{\bar{M}_{wl}}{\bar{M}_{ng}}; \quad \alpha_b \leq f_n \cdot \frac{\bar{M}_{wl}/\bar{M}_{ng}}{1 - \bar{M}_{wl}/\alpha_s \bar{M}_{ng}}. \quad (41)$$

Нижняя граница полидисперсности ветвей $\alpha_b \geq 1$, верхняя граница полидисперсности хребтов определяется условием

$$\alpha_s \leq \frac{\bar{M}_{wl}/\bar{M}_{ng}}{1 - f_n \bar{M}_{wl}/\bar{M}_{ng}}. \quad (42)$$

В то же время полидисперсность хребтов и ветвей α_s и α_b должна быть меньше полидисперсности линейного и разветвленного образца:

$$\bar{M}_{wl}/\bar{M}_{ng} \leq \alpha_s; \quad 1 \leq \alpha_b \leq \bar{M}_{wl}/\bar{M}_{nl}. \quad (43)$$

Полученные соотношения являются достаточно общими и позволяют надежно оценить параметры разветвленности, такие как \bar{M}_{ns} , \bar{M}_{nb} , α_s и α_b .

Если считать, что масса всех ветвей меньше массы хребта, то из уравнения (38) получаем¹⁰²:

$$B_{ws} \simeq \frac{\bar{M}_{ng} \cdot \bar{M}_{wg} - \bar{M}_{ws} \cdot \bar{M}_{ns}}{2\bar{M}_{ns}}, \quad (44)$$

что дает еще один параметр разветвленности:

$$f_{ws} = B_{ws}/\bar{M}_{wb}. \quad (45)$$

Подстановка в уравнение (45) различных модельных функций распределения и зависимости f_i и M_{B_i} от B_{Si} приводит к заключению, что $f_{ws} \geq f_w$ (f_w — средневесовое число ветвей на молекулу).

Сопоставление f_n и f_{ws} позволяет сделать качественный вывод о распределении узлов ветвления среди молекул различной ММ.

Для более быстрого количественного определения зависимости параметров разветвленности звездных и гребнеобразных полимеров по их гидродинамическим свойствам, определения ММ при длинноцепной разветвленности в ряде работ предложены номограммы^{97, 103-106} и матричные методы¹⁰⁷.

Экспериментальные исследования, проведенные Френкелем с сотр.⁹⁹⁻¹⁰¹ с целью проверки влияния полидисперсности исходных гомополимеров на конечную полидисперсность привитых гребнеобразных сополимеров, показали, что, например, молекулярно-массовое распределение (ММР) в привитом сополимере целлюлозы с полиакрилонитрилом и полиметилметакрилатом, ММР полиакрилонитрила и полиметилметакрилата, а также цепей целлюлозы, уже, чем при гомополимериза-

ции. При этом параметр неоднородности Шульца $U = \bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$ меняется в пределах от 0,25 до 0,57¹⁰¹.

Исследование привитой полимеризации метилметакрилата на шерсти¹⁰⁰ показало, что ММР привитых цепей полиметилметакрилата унимодально и уже, чем при свободной гомополимеризации.

Такое сужение ММР ветвей по сравнению со свободной (при прочих равных условиях) полимеризацией образующего ветви мономера обусловлено теми же эффектами сегрегации, которые порождают аномалии гидродинамического и термодинамического поведения привитых гребнеобразных сополимеров. Сегрегация имеет место при высоких положительных значениях термодинамического параметра χ_{AB} , который по аналогии с параметром Флори — Хаггинса χ_1 можно трактовать как изменение свободной энергии полимеров А, играющего роль «растворителя» при введении в него связанного (в цепь второго полимера) звена или сегмента типа В (или наоборот). Теория χ_{AB} достаточно сложна, и мы здесь не можем на ней останавливаться. Из нее следует, однако, что свободная энергия макромолекулы непрерывно возрастает по мере наращивания на нее чужеродных ветвей. Поэтому неизбежно наступает момент, при котором дальнейший рост ветвей становится энергетически невыгодным. Это приводит к резкому росту константы скорости обрыва цепи или уменьшению константы скорости роста цепи, или к тому и другому одновременно. А так как ширина ММР однозначно определяется отношением скорости обрыва r_i к скорости роста r_p , то нормальное распределение молекулярных масс ветвей должно иметь вид:

$$q_n(P) = \alpha(P) e^{-\int_1^P \alpha(P) dP}, \quad (46)$$

где α и есть r_i/r_p , а P — мгновенная степень полимеризации. Из уравнения (46) сразу видно, что если $d\alpha/dP > 0$ (а именно это имеет место из-за сегрегации — и в тем большей мере, чем больше χ_{AB}) статистическая ширина ММР, оцениваемая по отношению \bar{P}_w/\bar{P}_n должна убывать.

Часто привитая полимеризация сопровождается частичной деструкцией цепей, на которые ведется прививка; в этом случае выравнивание ММР может идти уже по двум параметрам: M_A и M_B . Некоторые намеки на такое выравнивание были сравнительно недавно получены при анализе прививки акриламида на целлюлозу¹⁰⁹.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если отвлечься от трехмерной полимеризации или поликонденсации, проблема разветвленности макромолекул поначалу возникла как побочный эффект линейной полимеризации на уровне «издержек» высоких степеней конверсии при осуществлении полимеризации в технологических условиях.

Сильное влияние разветвленности на комплекс физических характеристик и эксплуатационные свойства полимерных изделий потребовало развития аналитических методов регистрации разветвленности главным образом для контроля самого процесса полимеризации. Однако трудность слишком прямолинейного анализа потребовала развития модельных представлений. Звездные или гребнеобразные полимеры в результате случайного процесса возникнуть не могут. Однако экспериментировать с ними удобнее — для проверки теоретических соотношений. Поэтому их стали синтезировать специально; при этом выяснилось, что в отличие от статистически разветвленных полимеров они могут обладать

«собственными полезными свойствами» — ситуация, характерная для развития химии и физики полимеров на современном этапе, когда методы исследования превращаются в методы использования, а модельные соединения — в реальные материалы (в широком смысле последнего слова).

В особенности это относится к двум из трех рассмотренных типов гребнеобразных полимеров — способных к образованию упорядоченных (и регулируемых при этом) структур за счет боковых ветвей и способных к образованию микрогетерогенных «сплавов» в результате сегрегации (привитые сополимеры). Широкое применение в настоящее время сегрегация нашла в промышленности ударопрочных полистирольных пластиков.

Принципиальная возможность использования звездных полимеров, по-видимому, связана с приданием им каталитических функций.

Наряду с этим попрежнему сохраняет значение чисто аналитический аспект — во всех случаях, когда разветвленность развивается по каскадному механизму, выходит из-под контроля и может существенно понизить эксплуатационные характеристики полимера. Поскольку, как и в случае ММР или композиционной неоднородности сополимеров, количественные характеристики разветвленности отражают тонкие детали кинетики и механизма полимеризации или поликонденсации, изучение этих характеристик приобретает не только «контрольный», но и самостоятельный интерес. (Вполне современный пример — анализ побочных реакций при образовании лестничных полисилоксанов ¹¹⁰.)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, F. Bueche, J. Polym. Sci., 57, 471 (1962).
2. T. A. Orofino, F. Wagner, J. Phys. Chem., 67, 566 (1963).
3. F. Candau, P. Rempp, H. Benoit, Makromolecules, 5, 627 (1972).
4. F. Candau, Makromol. Chem., 170, 165 (1973).
5. I. G. Zilliox, Там же, 156, 121 (1972).
6. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Б. Г. Завин, Высокомол. соед., 10Б, 16 (1968).
7. К. А. Андрианов, I. I. Tverдохlebova, S. A. Pavlova, B. G. Savin, J. Polym. Sci., C, 22, 741 (1969).
8. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, Б. Г. Завин, И. И. Мамаева, Высокомол. соед., 16Б, 665 (1974).
9. И. И. Твердохлебова, К. А. Андрианов, С. А. Павлова, Н. В. Перцова, Б. Г. Завин, И. И. Мамаева, Разветвленность макромолекул и ее влияние на свойства полимеров, Тезисы докладов совещания, Л., 1973, стр. 6.
10. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Высокомол. соед., 8, 519 (1966).
11. F. R. Senti, N. N. Helman, H. N. Ludwig, G. E. Babcock, R. Tobin, C. A. Glass, J. Polym. Sci., 17, 527 (1955).
12. J. E. Guillet, Там же, A, 1, 2869 (1963).
13. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Высокомол. соед., 4, 961 (1962); 2, 1625 (1960).
14. G. C. Berry, J. Polym. Sci., A-2, 9, 687 (1971).
15. D. Decker, Makromol. Chem., 125, 136 (1969).
16. J. Nanda, T. Horikawa, T. Kato, T. Fujimoto, N. Nagasawa, Makromolecules, 3, 795 (1970).
17. I. C. Meunier, R. V. Leemput, Makromol. Chem., 147, 191 (1971).
18. F. Candau, E. Franta, Там же, 149, 41 (1971).
19. F. Candau, P. Rempp, Europ. Polym. J., 8, 757 (1972).
20. J. Pannel, Polymer, 12, 558 (1971).
21. В. П. Будтов, Г. А. Отрадина, В. П. Фоканов, Высокомол. соед., 17А, 1706 (1975).
22. О. Б. Птицын, А. К. Крон, Там же, 5, 397 (1963).
23. О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 75 (1959).
24. Е. А. Бектуров, Труды Ин-та хим. наук, АН КазССР, Мономеры и полимеры, 20, ч. 1, 128 (1967).
25. E. Schröder, Plaste und Kautschuk, 4, 241 (1973).
26. С. А. Павлова, Докт. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1970.
27. В. Н. Цветков, ДАН СССР, 78, 1123 (1951).

28. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, Высокомол. соед., 6, 600 (1964).
29. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Там же, 14А, 67 (1972).
30. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, И. Н. Штенникова, П. Н. Лавренко, Г. Ф. Колбина, Д. Харди, К. Нитраи, Там же, 14А, 427 (1972).
31. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Там же, 13А, 2226 (1971).
32. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Там же, 10А, 216 (1968).
33. Ю. А. Зубов, Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, Там же, 12Б, 290 (1970).
34. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитраи, Там же, 11А, 349 (1969).
35. Т. И. Борисова, Л. Л. Буриштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Там же, 17Б, 397 (1975).
36. В. П. Шибаев, В. В. Гунов, В. М. Лактионов, Н. А. Платэ, Там же, 16Б, 332 (1974).
37. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунова, С. А. Диденко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Там же, 15Б, 209 (1973).
38. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Д. Харди, К. Нитраи, Там же, 13Б, 426 (1971).
39. В. Е. Эскин, А. И. Киппер, Н. А. Платэ, Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Там же, 13Б, 257 (1971).
40. Т. Кадыров, А. Н. Черкасов, И. А. Барановская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Там же, 9А, 2094 (1967).
41. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Там же, 12А, 140 (1970).
42. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Там же, 13А, 2011 (1971).
43. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Там же, 7, 878 (1965).
44. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Там же, 6, 1387 (1964).
45. С. Я. Магарик, Г. М. Павлов, Там же, 17А, 1691 (1975).
46. В. А. Каргин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Там же, 3, 299 (1961).
47. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Там же, 6, 400 (1964).
48. О. Б. Птицын, Б. И. Шленский, Там же, 8, 749 (1966).
49. G. C. Berry, T. A. Orofino, J. Chem. Phys., 40, 1614 (1964).
50. В. Н. Zimm, W. Stockmayer, Там же, 17, 1301 (1941).
51. H. Dautzenberg, Faserforsch. und Textiltech., 20, 409 (1969).
52. J. Herz, M. Hert, C. Stazielle, Makromol. Chem., 160, 213 (1972).
53. И. Н. Штенникова, Докт. дисс., ИВС АН СССР, Л., 1973.
54. W. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 334 (1953).
55. В. Zimm, R. Kilb, J. Polym. Sci., 37, 19 (1959).
56. С. Я. Магарик, Г. М. Павлов, В. Н. Цветков, Высокомол. соед., 15А, 2314 (1973).
57. Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямщиков, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков, Там же, 15А, 1696 (1973).
58. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Г. А. Андреева, Г. Кадыров, Г. М. Павлов, Г. А. Фомин, В. М. Ямщиков, см.⁹, стр. 4.
59. Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, см.⁹ стр. 52.
60. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, см.⁹, стр. 3.
61. В. А. Гречановский, Успехи химии, 38, 2194 (1969).
62. Т. А. Orofino, Polymer, 2, 295 (1961).
63. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.
64. R. W. Kilb, J. Polym. Sci., 38, 403 (1959).
65. J. Manson, L. Cragg, Там же, 33, 193 (1958).
66. И. А. Барановская, В. Е. Эскин, Высокомол. соед., 7, 339 (1965).
67. M. Kurata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934 (1964).
68. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомол. соед., 13А, 410 (1971).
69. Т. М. Бириштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарибан, Там же, 17А, 1700 (1975).
70. С. Я. Магарик, Г. М. Павлов, Там же, 17А, 1691 (1975).
71. E. F. Casassa, T. A. Orofino, J. Polym. Sci., 35, 553 (1959).
72. A. M. Bueche, J. Polym. Sci., 41, 549 (1959).
73. Г. А. Оградина, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, см.⁹, стр. 17.
74. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371 (1959).
75. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
76. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polym. Sci., 8, 447 (1952).
77. A. M. Kotliar, S. Podgor, Там же, 55, 423 (1961).
78. A. M. Kotliar, S. Podgor, Там же, 62, 77 (1962).

79. *G. Meyerhoff, H. Cantoww*, Там же, **34**, 503 (1959).
80. *G. Meyerhoff*, Fortsch. Hochpolym. Forsch., **3**, 59 (1961).
81. *F. Billmeyer*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6118 (1953).
82. *G. A. Tremontozzi*, J. Polym. Sci., **22**, 187 (1956).
83. *A. Vrit*, Там же, **A-2**, **7**, 1627 (1969).
84. *E. F. Casassa*, J. Polym. Sci., **A-2**, **8**, 1651 (1970).
85. *G. Tanaka, H. Ymakawa*, J. Chem. Phys., **46**, 3689 (1967).
86. *J. Schaeffgen, P. J. Flory*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2709 (1948).
87. *С. Р. Рафигов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова*, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1963.
88. *И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский*, Высокомол. соед., **6**, 64 (1964).
89. *Л. А. Нейдонова, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Л. Р. Авдеева*, Там же, **16A**, 183 (1974).
90. *В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин*, Там же, **13A**, 2011 (1971).
91. *В. П. Будтов, В. М. Беляев, Г. А. Отрадина*, Там же, **16A**, 227 (1974).
92. *E. F. Casassa, G. C. Berry*, J. Polym. Sci., **A-2**, **4**, 881 (1966).
93. *В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева*, Высокомол. соед., **10A**, 943 (1968).
94. *P. Germain, Y. Leray, H. Benoit*, Internat. Symposium Makromol. Chem., Prague, 1965, p. 521.
95. *Н. М. Домарева, В. П. Будтов*, Высокомол. соед., **13B**, 506 (1971).
96. *F. Patat, J. A. Potchinkov*, Makromol. Chem., **23**, 54 (1957).
97. *В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотикова, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашивили*, Пластмассы, 1975, № 2, 33.
98. *Н. М. Домарева, А. Л. Гольденберг, Н. Я. Тумарина, Л. А. Чепурко*, Там же, 1975, № 2, 34.
99. *С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель*, Высокомол. соед., **5**, 1315 (1963).
100. *С. Ф. Садова, А. Ф. Смирнов, А. А. Конкин, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель*, Высокомол. соед., **11B**, 11 (1969).
101. *А. А. Гулина, В. Г. Алдошин, А. Ф. Смирнов, С. М. Лившиц, Э. А. Роговин, С. Я. Френкель*, Там же, **10A**, 390 (1968).
102. *В. П. Будтов, Л. И. Годунова*, Там же, **15B**, 604 (1973).
103. *W. Burchard*, Macromolecules, **7**, 841 (1974).
104. *W. Burchard*, Там же, **7**, 835 (1974).
105. *В. М. Беляев, В. П. Будтов*, Пластмассы, 1975, № 2, 38.
106. *В. П. Будтов, Н. Г. Подосенов, В. М. Беляев, Л. Л. Сульженко*, Там же, 1975, № 2, 36.
107. *W. C. Forsman*, Macromolecules, **1**, 343 (1968).
108. *С. Я. Френкель*, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», Л., 1965.
109. *С. И. Кленин, С. Я. Любина, А. В. Троицкая, И. А. Стрелина, В. А. Молотков*, Высокомол. соед., **17A**, 1975 (1975).
110. *И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина*, Успехи химии, **44**, 367 (1975).

Институт элементоорганических соединений АН СССР,
Москва