

УДК 541.64:547.398.1

## НАРУШЕНИЕ ГОМОЛОГИИ В РЯДУ АМФИФИЛЬНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАЦЕТАМИДА И N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАМИНА С УМЕРЕННОЙ ЧАСТОТОЙ ПРИВИВКИ ДОДЕЦИЛЬНЫХ БОКОВЫХ ГРУПП

© 2023 г. А. А. Гостева<sup>а</sup>, О. В. Окатова<sup>а</sup>, И. И. Гаврилова<sup>а</sup>, Е. Ф. Панарин<sup>а</sup>, Г. М. Павлов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

\*e-mail: georges.pavlov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 31.08.2023 г.

Серия водорастворимых гребнеобразных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина (МВАА-co-МВА) с гидрофобными додецильными боковыми группами C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> исследована в 0.1 М растворе NaCl при подавлении полиэлектролитных эффектов методами молекулярной гидродинамики: вискозиметрии, поступательной диффузии и скоростной седиментации в разбавленных растворах. Рассматриваются вопросы гомологии этих амфифильных сополимеров. Результаты вискозиметрии, представленные в координатах  $\ln \eta_r$  от  $c[\eta]$ , позволяют различать макромолекулы сополимеров по степени их гидрофобности. Мерой гидрофобности амфифильных сополимеров служат положительные значения второй производной  $B_2$ , определяемой из начального хода кривых этих зависимостей. Заметные различия в величинах  $B_2$  для разных сополимеров указывают на то, что они не являются истинным гомологическим рядом. Для квази-гомологического ряда, сформированного из сополимеров МВАА-co-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НI с близкими значениями  $B_2$ , получены соотношения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады и проведена оценка равновесной жесткости цепей по адаптированному уравнению Грэя–Блумфелда–Хирста.

DOI: 10.31857/S2308112023600035, EDN: DDPZKA

### ВВЕДЕНИЕ

Амфифильные сополимеры с гидрофобными фрагментами способны проявлять (индуцировать) самосборку в водной среде. В разбавленных растворах таких сополимеров внутримолекулярная ассоциация определенных групп в макромолекулах способствует образованию физических связей, которые значительно слабее ковалентных связей. При переходе к более концентрированным растворам амфифильных сополимеров происходит образование межцепных связей, что в результате приводит к гелеобразованию. Самосборка амфифильных полимеров изучается на протяжении многих десятилетий благодаря способности этих материалов предлагать/демонстрировать богатое разнообразие формирующихся как внутри- так и межмолекулярных структур [1–6]. В экспериментальных исследованиях обычно изучают архитектуру амфифильных статистических сополимеров или блок-сополимеров. Ключевое преимущество использования статистических сополимеров заключается в том, что синтез данных сополимеров относительно прост.

Учитывая эту особенность, такие материалы на основе статистических сополимеров имеют хорошие перспективы с точки зрения конечных приложений, поскольку их можно достаточно легко масштабировать [7–9].

Интерес к этим системам обусловлен их многочисленными реальными и возможными применениями, например, молекулярные системы доставки фармацевтических препаратов, модификаторы реологии растворов, адсорбенты и покрытия, флокулянты для очистки сточных вод и стабилизаторы для гетерогенной полимеризации. Амфифильные сополимеры синтезируют на основе как синтетических, так и природных полимеров [10–12].

Широкое изучение самоорганизации амфифильных водорастворимых сополимеров с различной последовательностью распределения гидрофильных и гидрофобных звеньев (статистические, чередующиеся, градиентные сополимеры) вызвано их потенциальной способностью к образованию в водных растворах внутримолекулярных гидрофобных анклавов, а в некоторых

случаях унимолекулярных мицелл малых размеров [13–17].

Экспериментальное изучение самоорганизации амфифильных сополимеров проводят с использованием различных экспериментальных методов, таких как реология [18–22], рассеяние электромагнитного излучения [23, 24], метод флуоресценции [25] и другие [6, 26]. Большое число теоретических работ посвящено изучению процессов самоорганизации амфифильных сополимеров на молекулярном и межмолекулярном уровнях [2, 3, 6, 22, 27–31].

В настоящем сообщении представлены и обсуждаются результаты гидродинамических исследований ряда амфифильных гребнеобразных статистических сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина (МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·HI) с умеренной частотой прививки додецильных боковых групп при изменении молекулярной массы основной цепи. Работа является продолжением наших методо- и метрологических изысканий [32–34], посвященных особенностям определения такой фундаментальной величины, как характеристическая вязкость макромолекул при изучении ассоциирующих полимерных систем, а также сопутствующих безразмерных параметров. Полученные для ряда сополимеров, априори полагаемых быть гомологическим рядом, экспериментальные данные демонстрируют отсутствие строгой гомологичности в изученном ряду. В работе рассматривается экспериментальный параметр, который позволяет различать образцы по уровню их гидрофобности.

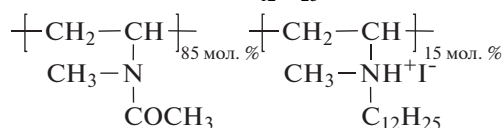
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез амфифильных сополимеров

#### N-метил-N-винилацетамида и йодида

#### N-метил-N-виниламина (МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·HI)

Структура исследованных в работе статистических гребнеобразных амфифильных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и йодида N-метил-N-виниламина, содержащих 15 мол. % додецильного радикала -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, приведена ниже.



Сополимеры N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина синтезировали частичным гидролизом гомополимера N-метил-N-винилацетамида (ПМВАА). Полимеризация гомополимера описана в работе [35]. Гидролиз гомополимера (ПМВАА) проводили в 1.8 н HCl до содержания заряженных звеньев 15 мол. %. Содержание заряженных групп в сополимерах определяли аргентометрическим титрованием на кондуктометре ТВЛ-1. Затем полученные сополиме-

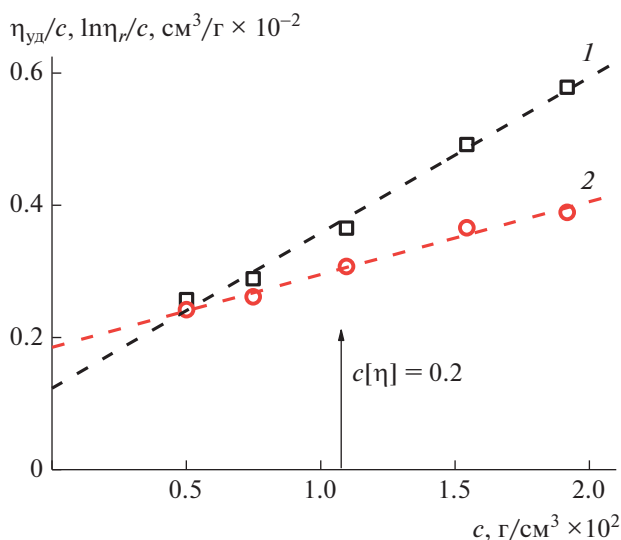
ры N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА-*co*-МВАА·HCl) алкилировали при температуре 90°C в течение 18 ч иодистым алкилом C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I [36]. Содержание алкильных групп в сополимерах определяли аргентометрическим титрованием ионов йода на кондуктометре ТВЛ-1.

### Методы

Макромолекулы сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·HI изучали методами молекулярной гидродинамики при 25°C в 0.1 М NaCl в условиях подавления первичных полиэлектролитных эффектов. Вискозиметрические исследования осуществляли с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда. Скоростную седиментацию изучали на аналитической ультрацентрифуге “Beckman XLI” в двухсекторной кювете с оптическим путем 12 мм при скорости вращения ротора 40000 об/мин. Седиментационные интерференционные сканы обрабатывали в программе Sedfit [37]. Для учета концентрационной зависимости исследовали растворы при трех концентрациях в диапазоне 0.0008–0.0035 г/см<sup>3</sup>. Коэффициенты седиментации  $s_0$  при бесконечном разбавлении рассчитывали из построения, описываемого формулой  $s^{-1} = s_0^{-1} (1 + k_s c)$ , где  $s$  – коэффициент седиментации при данной концентрации,  $k_s$  – концентрационный коэффициент Гралена.

Поступательную диффузию исследовали на поляризационно-интерферометрическом диффузомере Цветкова [38] классическим методом образования границы между раствором и растворителем в металлической кювете с тефлоновым вкладышем толщиной 3 см по ходу луча [39]. Концентрации растворов 0.0025–0.0003 г/см<sup>3</sup>, что соответствует степени разбавленности  $0.004 < c[\eta] < 0.022$ . Расплывание диффузионной границы фиксировали через определенные промежутки времени с помощью цифровой камеры. Продолжительность опытов составляла 6–15 ч в зависимости от величины характеристической вязкости сополимеров. Диффузионные интерферограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения [40]. Дисперсию интерференционных кривых рассчитывали в гауссовом приближении по максимальной ординате и площади [38]. Коэффициент диффузии  $D$  вычисляли по наклону экспериментальных зависимостей дисперсии диффузионной границы  $\sigma^2$  от продолжительности опыта  $t$ :  $D = \left( \frac{\Delta \sigma^2}{\Delta t} \right) / 2$ .

Детально методика седиментационно-диффузионного анализа представлена в работах [35, 41–43]. Фактор плавучести сополимеров рассчитывали по плотности растворов сополимеров, опреде-



**Рис. 1.** Зависимости Хаггинса  $\eta_{уд}/c$  (1) и Крэмера  $\ln \eta_r/c$  (2) от концентрации  $c$  для амфифильного сополимера МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в 0.1 М NaCl (табл. 1, сополимер 8). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ленной на денситометре Kyoto “Electronics DA-640”. Измерения растворов сополимеров проводили как в чистой воде, так и в водно-солевом растворе 0.1 М NaCl. Среднее значение фактора плавучести составило  $(1 - \nu\rho_0) = (0.24_6 \pm 0.04)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Вискозиметрические результаты

Ранее было показано [32–34], что для достоверного определения значений характеристической вязкости, особенно в случае сложных поли-

мерных систем, необходимо использовать двойное построение зависимостей Хаггинса [44]:

$$\eta_{уд}/c = [\eta]_X + k_X[\eta]^2c + \dots \quad (1)$$

и Крэмера [45]:

$$\ln \eta_r/c = [\eta]_K + k_K[\eta]^2c + \dots, \quad (2)$$

где  $\eta_{уд} = \eta_r - 1$  – удельная вязкость раствора,  $\eta_{уд}/c$  – приведенная вязкость,  $c$  – концентрация полимера в растворе,  $k_X$  и  $k_K$  – безразмерные параметры Хаггинса и Крэмера соответственно. Оба параметра характеризуют термодинамическое качество растворителя.

На рис. 1 приведен пример такого двойного построения для сополимера 8 в табл. 1. При исследовании амфифильных гребнеобразных сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в 0.1 М NaCl нами было установлено, что во всех случаях значения характеристической вязкости  $[\eta]_X$ , получаемые из построения Хаггинса, меньше (в разной мере), чем  $[\eta]_K$ , получаемые из построения Крэмера, при этом  $k_X$  существенно превышают 0.5, а  $k_K$  имеют положительные значения (табл. 1).

Различие в получаемых отсекаемых отрезках (величинах  $[\eta]$ ) при  $c \rightarrow 0$  в построениях Хаггинса и Крэмера вызвано ранним проявлением вклада квадратичного по концентрации члена разложения в уравнении Хаггинса (уравнение (1)). Поскольку оба построения *должны приводить к эквивалентным значениям характеристической вязкости*  $[\eta]$ , необходимо провести коррекцию построения  $\eta_{уд}/c$  в области малых концентраций. Для этого был предложен следующий подход [32, 33]: формируется система данных, состоящая из нескольких экспериментальных точек зависимости Хаггинса, полученных при наименьших концентрациях растворов, и к ним добавляется точка

**Таблица 1.** Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , определенная по уравнениям Хаггинса  $[\eta]_X$  и Крэмера  $[\eta]_K$  в 0.1 М NaCl, параметры Крэмера  $k_K$  и Хаггинса  $k_X$  и корректный параметр Хаггинса  $k_X^{корр}$

Сополимер	$[\eta]_X, \text{см}^3/\text{г}$	$k_X$	$[\eta]_K, \text{см}^3/\text{г}$	$k_K$	$k_X^{корр}$
1	60 ± 1.0	1.45 ± 0.09	64.3 ± 0.4	+0.33 ± 0.02	0.88
2	56 ± 4.0	2.3 ± 0.50	63 ± 1.0	+0.55 ± 0.07	1.23
3	36 ± 3.0	4 ± 1.0	41 ± 2.0	+1.5 ± 0.30	2.42
4	42 ± 5.0	6 ± 2.0	54 ± 2.0	+1.3 ± 0.20	2.24
5	64 ± 2.0	1.7 ± 0.20	72 ± 2.0	+0.30 ± 0.07	0.81
6	25 ± 2.0	6 ± 1.0	29.6 ± 0.5	+2.1 ± 0.10	3.09
7	20 ± 4.0	9 ± 4.0	26.6 ± 0.07	+2.2 ± 0.20	3.26
8	12 ± 2.0	16 ± 5.0	18.5 ± 0.9	+3.2 ± 0.50	4.02
9	16.6 ± 0.8	4.0 ± 0.7	19.2 ± 0.3	+1.4 ± 0.10	2.20
10	22.4 ± 0.9	1.3 ± 0.3	23.3 ± 0.8	+0.40 ± 0.20	0.86
11	15.4 ± 0.4	4.2 ± 0.4	17.03 ± 0.03	+1.93 ± 0.02	2.75

**Таблица 2.** Коэффициенты диффузии  $D_0$ , седиментации  $s_0$ , характеристическая вязкость, определенная по уравнению Крэмера  $[\eta]_K$ , гидродинамический инвариант  $A_0$  и молекулярная масса  $M_{SD}$  амфифильных сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в 0.1 М NaCl при 25°C

Сополимер	$[\eta]_K, \text{см}^3/\text{г}$	$D_0 \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$s_0 \times 10^{13}, \text{с}$	$A_0 \times 10^{10}, \text{г см}^2/\text{с}^2 \text{ К моль}^{1/3}$	$M_{SD} \times 10^{-3}$
1	64.0	2.0	3.1	2.82	156
2	63.0	2.10	3.2	2.92	153
3	41.0	2.20	3.3	2.64	151
4	54.0	2.40	3.6	3.16	151
5	72.0	1.72	2.8	2.48	149
6	30.0	2.50	2.9	2.48	117
7	27.0	3.50	2.7	2.93	78
8	18.5	3.25	2.5	2.39	77
9	19.0	3.70	2.0	2.45	54
10	23.0	4.10	1.8	2.69	44
11	17	5.75	2.0	3.16	35

на оси ординат ( $c = 0$ ), равная величине характеристической вязкости  $[\eta]$ , полученной из построения Крэмера (уравнение (2)). По этим точкам проводим параболическую зависимость, а затем получаем уравнение касательной к параболе в точке  $c = 0$ , из которого рассчитываем корректное значение параметра Хаггинса [33]. Согласование значения характеристической вязкости  $[\eta]_K \equiv [\eta]_X$  приводит к существенному уменьшению параметра Хаггинса. Корректные значения представлены в табл. 1. Изложенное выше также означает, что для адекватной оценки  $[\eta]$  по Хаггинсу без предложенной корректировки необходимо использовать вискозиметрические данные в *значительно* меньшем интервале концентраций, чем при построении Крэмера.

Важно заметить, что проявление начальной вогнутости зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c$  сложно наблюдать без сопоставления обеих зависимостей  $\eta_{\text{уд}}/c$  и  $\ln \eta_r/c$  на одном графике, поэтому при обработке вискозиметрических данных необходимо всегда использовать двойное построение Хаггинса–Крэмера.

Характеристическую вязкость амфифильных сополимеров измеряли при степени разбавления  $0.095 < c[\eta] < 0.5$ . Несмотря на сильную разбавленность изучаемых растворов амфифильных сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI, зависимость Хаггинса уже в указанном диапазоне начинает проявлять нелинейность.

Анализируя результаты, представленные в табл. 1, можно заключить, что корректировка значений характеристической вязкости, получаемой из построения Хаггинса, составляет в среднем 15% в сторону увеличения. При этом значения параметра Хаггинса уменьшаются в среднем в

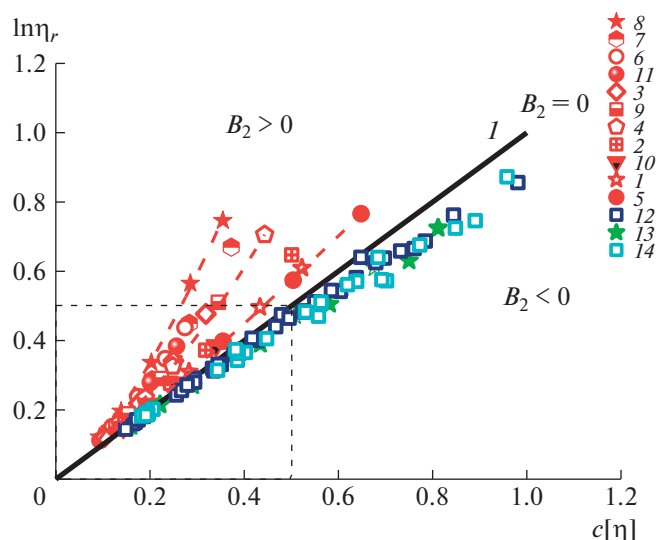
два раза соответственно. В связи с этим следует обратить внимание на таблицы значений  $[\eta]$  и  $k_X$ , опубликованные в Polymer Handbook [46]. Можно утверждать, что приведенные в них значения  $k_X > \approx 0.8$  завышенные, а соответствующие значения  $[\eta]$  занижены, т.е. они не являются корректными и должны быть исключены из рассмотрения.

#### Молекулярно-гидродинамические параметры

В табл. 2 приведены значения коэффициентов седиментации, диффузии, а также характеристических вязкостей  $[\eta]_K$ , используя которые рассчитали гидродинамический инвариант по соотношению

$$A_0 = (R[D]^2[s][\eta])^{1/3}, \quad (3)$$

где  $[s] = s_0\eta_0/(1 - \nu\rho_0)$  – характеристический коэффициент седиментации,  $[D] = D_0\eta_0/T$  – характеристический коэффициент диффузии,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\nu$  – парциальный удельный объем полимера,  $\rho_0$  и  $\eta_0$  – плотность и вязкость растворителя соответственно. Введение гидродинамического инварианта основано на предположении о равенстве размеров макромолекулы в двух разных типах ее движения, поступательного и вращательного [38]. Флуктуации  $A_0$  около среднего значения в гомологическом ряду свидетельствуют о согласованности полученных экспериментальных величин (характеристической вязкости, коэффициентов диффузии и седиментации) и о возможности их дальнейшей интерпретации. Значения гидродинамического инварианта  $A_0$  приведены в табл. 2. Среднее значение  $A_0$  для сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI оказа-



**Рис. 2.** Зависимости натурального логарифма относительной вязкости  $\ln \eta_r$  от степени разбавления  $c[\eta]$  для амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в водном 0.1 М NaCl (1–11), в ДМФА + 0.1 М LiCl (12), гомополимеров ПМВАА в H<sub>2</sub>O (13), сополимеров МВАА–со–МВА · HCl 84–16 мол. % в 0.2 М NaCl (14). Соплимеры МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI расположены в порядке уменьшения гидрофобных взаимодействий (табл. 3). Сплошная линия ( $\ln \eta_r = c[\eta]$ ,  $B_2 = 0$ ) – граница раздела двух областей.

лось равным  $A_0 = (2.7 \pm 0.1) \times 10^{-10}$  Г см<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> К моль<sup>1/3</sup>, что заметно меньше теоретического значения. Каноническое теоретическое значение гидродинамического инварианта для гауссовых цепей при отсутствии объемных эффектов, полученное с использованием предварительно усредненного гидродинамического тензора Озеена, составляет  $A_0^{\text{теор}} \equiv kP_0/\Phi_0^{1/3} = 3.84 \times 10^{-10}$  Г см<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> К моль<sup>1/3</sup>, где  $P_0 = 5.11$  и  $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$  – канонические значения гидродинамических параметров Флори [38]. Следует отметить, что отличие экспериментального значения  $A_0^{\text{exp}}$  от теоретического  $A_0^{\text{теор}}$  неизбежно приводит к разным оценкам длины статистического сегмента Куна  $A$  и гидродинамического диаметра  $d$  по данным поступательного и вращательного трения, рассчитываемых с использованием канонических значений гидродинамических параметров Флори  $P_0$  и  $\Phi_0$ .

Абсолютную молекулярную массу (табл. 2) рассчитывали по уравнению Сведберга с использованием полученных экспериментальных значений  $s_0$ ,  $D_0$  и  $(1-\nu\rho_0)$ :

$$M_{sD} = \frac{RT}{(1-\nu\rho_0)} \cdot \frac{s_0}{D_0} \quad (4)$$

Зависимость  $[\eta]$  от ММ может быть представлена в виде уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Саку-

рады  $[\eta] = KM^{b_\eta}$ . Для гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе скейлинговый индекс  $b_\eta$  находится в пределах  $0.5 \leq b_\eta \leq 0.85$  [47]. К таким типам полимерных систем относятся многие гибкоцепные полимеры, в том числе на основе N-виниламинов.

#### Мера гидрофобных взаимодействий в цепях МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI

Уравнение Крэмера можно записать в координатах зависимости  $\ln \eta_r$  от степени разбавления  $c[\eta]$ . В широком интервале концентраций данная зависимость хорошо описывается полиномом второй степени и позволяет сравнивать полимеры разного химического строения, разной молекулярной массы и в различных растворителях:

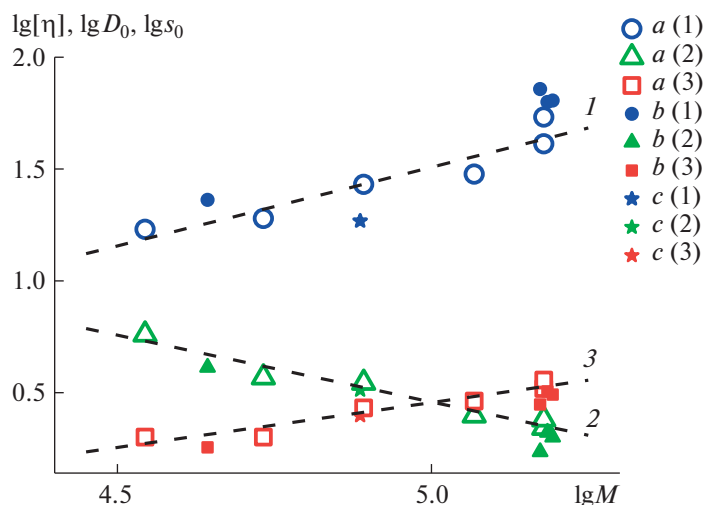
$$\ln \eta_r = A + B_1(c[\eta]) + B_2(c[\eta])^2 + \dots \quad (5)$$

В области  $c[\eta] < 2$ , как правило, выполняется условие  $A \approx 0$ ,  $B_1 \approx 1$ , тогда соотношение (5) преобразуется к виду, соответствующему уравнению (2):

$$\ln \eta_r \approx (c[\eta]) + B_2(c[\eta])^2 \quad (6)$$

Это означает, что вторая производная зависимости вблизи  $c[\eta] = 0$  суть параметр Крэмера ( $B_2 \approx k_K$ ). Для полимерных систем, не проявляющих ассоциативных взаимодействий в растворах, величина  $B_2$  отрицательная [32], тогда как для ассоциирующих полимерных систем  $B_2$ , как и  $k_K$  – положительны и могут служить мерой гидрофобных взаимодействий в полимерных цепях [34].

Рассмотрим зависимость  $\ln \eta_r = f(c[\eta])$  для исследованного ряда сополимеров МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в 0.1 М NaCl и в ДМФА + 0.1 М LiCl, гомополимеров N-метил-N-винилацетамида (ПМВАА) в воде [35] и сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА–со–МВА · HCl 84–16 мол. %) в 0.2 М NaCl [48] (рис. 2). Прямая линия, проведенная при условиях  $\ln \eta_r = c[\eta]$ ,  $B_2 = 0$ , является границей разделения полимерных систем, проявляющих гидрофобно-ассоциирующие взаимодействия (область, где  $B_2 > 0$ ) и гидрофильных полимерных систем (область, где  $B_2 < 0$ ) [32–34]. Оказывается, что сополимеры МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в ДМФА + 0.1 М LiCl, как и гомополимеры ПМВАА в H<sub>2</sub>O, и сополимеры МВАА–со–МВА · HCl в 0.2 М NaCl, образуют практически единую выгнутую зависимость с  $B_2 < 0$ . Это поведение характеризует набор *гибкоцепных гомологов* без ассоциативных взаимодействий в термодинамически хороших растворителях. Кроме того, совпадение зависимостей для разных полимерных систем означает, что термодинамическое качество растворителей в сравниваемых системах



**Рис. 3.** Двойная логарифмическая зависимость характеристической вязкости (1), коэффициентов поступательной диффузии (2) и коэффициентов скоростной седиментации (3) от молекулярной массы амфифильных сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ. *a* – группа сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ со средним значением  $k_K = 1.7 \pm 0.3$  (шесть сополимеров), по которым проведены линейные зависимости; *b* – группа сополимеров с минимальным значением параметра Крэмера (четыре сополимера); *c* – третья группа, состоящая из одного сополимера, с максимальным значением  $k_K = 3.2$ .

практически эквивалентно. Таким образом, в ор-гано-солевом растворителе ассоциативные взаимодействия в цепях макромолекул МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ не проявляются.

Ситуация кардинальным образом изменяется, когда сополимеры МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ находятся в водно-солевом в 0.1 М растворе NaCl. Совокупность данных смещается влево от линии 1 ( $\ln \eta_r = c[\eta]$ ,  $B_2 = 0$ ) (рис. 2) и образуется система вогнутых зависимостей с различными значениями  $B_2 > 0$  для разных сополимеров с одинаковой

степенью прививки (15 мол. %). Поскольку МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ являются статистическими сополимерами, такое различие в проявлении гидрофобных взаимодействий может быть связано с неоднородным распределением гидрофобных групп вдоль основной цепи макромолекул. Чем больше значение  $B_2$ , тем сильнее проявляются внутрицепные гидрофобные взаимодействия между гидрофобными группами одной макромолекулы. Строго говоря, изученный ряд теряет в этих условиях свою гомологичность, что обусловлено композиционной неоднородностью сополимеров. Одновременно можно утверждать, что эта зависимость ( $\ln \eta_r = f(c[\eta])$ ) позволяет дифференцировать полимеры по уровню их гидрофобности, тем самым исследователи получают дополнительные аналитические возможности для оценки степени гидрофобности, предоставляемые вискозиметрией разбавленных растворов гидрофобных сополимеров в селективных растворителях. Однако следует заметить, что для количественного использования величин  $k_K$  или  $B_2$  необходима их калибровка. Для этого, например, следует синтезировать и исследовать гребнеобразные амфифильные регулярные сополимеры с различными и равномерными распределениями боковых цепей вдоль основной цепи.

В таблице 3 представлены величины параметра Крэмера  $k_K$  и второй производной  $B_2$  для сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ в 0.1 М NaCl. Сополимеры расположены по мере уменьшения проявления гидрофобных взаимодействий, в порядке уменьшения величин  $k_K$  и  $B_2$ .

**Таблица 3.** Значения величин параметра Крэмера  $k_K$  и второй производной  $B_2$  для сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ в 0.1 М NaCl

Сополимер*	$B_2$	$k_K$	$M_{SD} \times 10^{-3}$
8	$3.7 \pm 0.2$	$3.2 \pm 0.5$	77
7	$2.3 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.2$	78
6	$2.21 \pm 0.09$	$2.1 \pm 0.1$	117
11	$1.93 \pm 0.01$	$1.93 \pm 0.02$	35
3	$1.7 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.3$	151
9	$1.41 \pm 0.07$	$1.4 \pm 0.1$	54
4	$1.39 \pm 0.08$	$1.3 \pm 0.2$	151
2	$0.62 \pm 0.05$	$0.55 \pm 0.07$	153
10	$0.4 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.2$	44
1	$0.31 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.02$	156
5	$0.25 \pm 0.05$	$0.30 \pm 0.07$	149

\*Номера сополимеров соответствуют номерам сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ в табл. 1 и табл. 2.

Считая, что параметры  $B_2$  и  $k_K$  могут служить мерой гидрофобности полимеров, можно констатировать, что степень гидрофобности изменяется более чем на порядок в изученном ряду. Этот ряд можно разделить на три группы: первая с минимальным средним значением  $k_K = 0.4 \pm 0.1$  (четыре сополимера), вторая со средним значением  $k_K = 1.7 \pm 0.3$  (шесть сополимеров) и третья, состоящая из одного сополимера, с максимальным значением  $k_K = 3.2$ .

*Уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ в 0.1 М NaCl*

Для дальнейшего обсуждения из табл. 3 выбираем систему сополимеров, характеризующуюся средним значением  $k_K = 1.7$ , которую в первом приближении будем считать гомологическим рядом (*квази-гомологическим*). На рис. 3 представлены построения, позволяющие определить параметры серии сополимеров уравнений Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады  $[\eta] = K_\eta M^{b_\eta}$ ,  $D_0 = K_D M^{b_D}$ ,  $s_0 = K_S M^{b_S}$ .

В интервале молекулярных масс  $35 < M_{sD} \times 10^{-3} < 156$  для серии из шести сополимеров были получены следующие скейлинговые соотношения:

$$[\eta] = 0.01 M^{0.70 \pm 0.12}, \quad r = 0.9444 \quad (7)$$

$$D_0 = 2.51 \times 10^{-4} M^{-(0.60 \pm 0.06)}, \quad r = -0.9792 \quad (8)$$

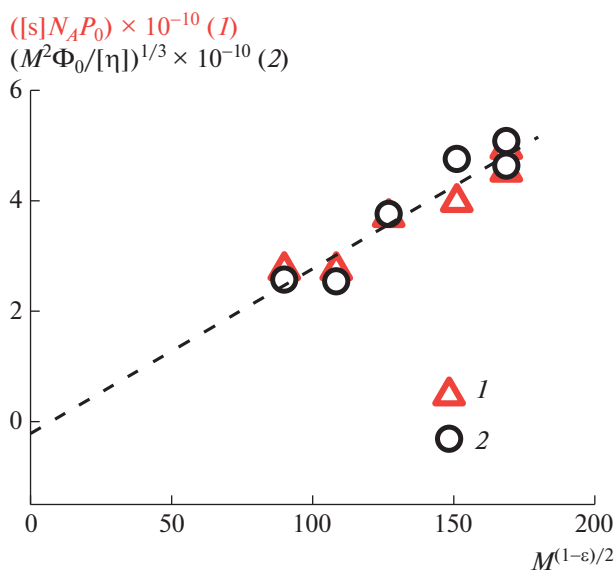
$$s_0 = 3.16 \times 10^{-15} M^{0.40 \pm 0.06}, \quad r = 0.9584 \quad (9)$$

Между скейлинговыми индексами  $b_D$  и  $b_S$  хорошо выполняется соотношение:  $|b_D| + b_S = 1$ , что является тривиальным обстоятельством при подобном способе определения ММ. С учетом погрешности оценок скейлинговых индексов  $b_\eta$  и  $b_D$  можно утверждать, что и соотношение  $|b_D| = (1 + b_\eta)/3$  может быть легко получено.

Наибольшие отклонения точек от проведенных зависимостей наблюдаются на зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  для сополимеров, относящихся к первому и третьему классу. Поскольку зависимость  $[\eta] = f(M)$  наиболее чувствительна к размерам полимерных цепей в растворах по сравнению с данными по поступательному трению, это может служить дополнительным подтверждением негомологичности серии амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ.

*Оценка равновесной жесткости амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ*

Для количественной оценки длины статистического сегмента  $A$  (длины сегмента Куна), харак-



**Рис. 4.** Зависимости  $[s]N_A P_0$  (1) и  $(M^2 \Phi_0 / \eta)^{1/3}$  (2) от  $M^{(1-\epsilon)/2}$ , используемые для оценки статистического сегмента Куна и гидродинамического диаметра из данных поступательного (1) и вращательного трения (2).

теризующей равновесную жесткость молекул МВАА–со–МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub>·НІ, использовали теорию Грэя–Блумфельда–Хирста, рассматривающую зависимость коэффициента поступательного трения червеобразного ожерелья от молекулярной массы с учетом влияния внутримолекулярного протекания и объемных эффектов на размер цепи [42, 49].

При относительной контурной длине  $L/A > 2.3$ :

$$[s]N_A P_0 = \frac{3M_L^{(1+\epsilon)/2}}{(1-\epsilon)(3-\epsilon)A^{(1-\epsilon)/2}} M^{(1-\epsilon)/2} + \frac{P_0 M_L}{3\pi} \left[ \frac{\ln A}{d} - \frac{d}{3A} - \varphi(\epsilon) \right], \quad (10)$$

где  $L$  – контурная длина цепи;  $A$  – длина статистического сегмента Куна;  $[s]$  – характеристический коэффициент седиментации;  $N_A$  – число Авогадро;  $P_0$  – параметр Флори для поступательного трения, зависит от выбранной модели [43];  $\epsilon$  – параметр, характеризующий термодинамическое качество растворителя;  $d$  – гидродинамический диаметр цепи;  $M_L$  – линейная плотность цепи (масса единицы длины);  $\varphi(\epsilon) = 1.431 + 2.635\epsilon + 4.709\epsilon^2$  – свободный член, описывающий молекулярное протекание.

Термодинамический параметр  $\epsilon$  может быть рассчитан из данных по поступательному и вращательному трениям согласно уравнениям  $\epsilon = |2b_D| - 1 = (2b_\eta - 1)/3$ .

В предположении о равномерном распределении массы боковых цепей вдоль основной цепи, что является существенным приближением, рассчитали линейную плотность цепи. Массу единицы длины  $M_L$  оценили на основе структурной формулы сополимера и рассчитали по формуле  $M_L = M_0/\lambda = 4.68 \times 10^9$  г/см моль, где  $M_0$  – усредненная молярная масса повторяющегося звена, а  $\lambda$  – его проекция на направление основной полимерной цепи  $2.52 \times 10^{-8}$  см.

Вискозиметрические данные обработали в предположении эквивалентности гидродинамических размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения [50], используя уравнение

$$[s] N_A P_0 = \left( \frac{M^2 \Phi_0}{[\eta]} \right)^{1/3} \quad (11)$$

С учетом погрешности определения скейлинговых индексов  $b_\eta$  и  $b_D$  термодинамический параметр  $\epsilon$  был принят одинаковым для данных по поступательному и вращательному трению и равным  $\epsilon = 0.14$ .

До 80-х годов XX века каноническими значениями параметров Флори для поступательного и вращательного трения считались  $P_0 = 5.11$  и  $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$ . Эти величины были получены из теорий J.E. Hearst, W.H. Stockmayer [51] и Н. Yamakawa и М. Fujii [52, 53] с усреднением гидродинамического тензора Озеена [54]. Такая комбинация параметров Флори  $P_0 = 5.11$  и  $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$  приводит к значению гидродинамического инварианта  $A_0 = 3.84 \times 10^{-10}$  г см $^2$ /с $^2$  К моль $^{1/3}$ . В середине 80-х годов XX века появилась серия работ, в которых гидродинамические взаимодействия при поступательном и вращательном трении оценивались без усреднения Озеена, при помощи машинных экспериментов (метод Монте Карло) [55–57], а также согласно теории ренорм-групп [58]. Эти оценки приводят к большим значениям параметра  $P_0$  для поступательного трения и меньшим значениям параметра  $\Phi_0$  для вращательного трения. Например, комбинация гидродинамических параметров  $P_0 = 6.20$  и  $\Phi_0 = 2.36 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$ , полученных из теории ренорм-групп [58], приводит к значению  $A_0 = 2.96 \times 10^{-10}$  г см $^2$ /с $^2$  К моль $^{1/3}$ , которое значительно ближе к полученному среднему значению для исследованной серии сополимеров.

Таким образом, расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями гидродинамического инварианта неизбежно будут приводить к расхождениям в оценках равновесной жесткости по данным поступательного и вращательного трения. И они будут тем больше, чем

больше эти различия в значениях гидродинамических инвариантов.

Для сополимеров МВАА-*co*-МВАС $_{12}$ H $_{25}$  · НI, отнесенных к квази-гомологическому ряду, экспериментально полученное значение гидродинамического инварианта  $A_0$  составило  $A_0 = (2.8 \pm 0.1) \times 10^{-10}$  г см $^2$ /с $^2$  К моль $^{1/3}$  и заметно отличается от теоретического значения, полученного при канонических значениях параметров  $P_0$  и  $\Phi_0$ . В связи с этим равновесную жесткость цепей оценили при значениях параметров Флори  $\Phi_0 = 2.36 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$  и  $P_0 = 6.20$ . На рис. 4 приведены соответствующие построения Грэя–Блумфельда–Хирста. Величина сегмента Куна  $A = (21 \pm 4) \times 10^{-8}$  см, гидродинамический диаметр  $d = (10 \pm 7) \times 10^{-8}$  см. Данные обрабатывали как единое целое, т.е. прямая проведена по 12 точкам.

Сравним полученные результаты для исследованного сополимера МВАА-*co*-МВАС $_{12}$ H $_{25}$  · НI с результатами уточненной оценки равновесной жесткости макромолекул исходного линейного гомополимера ПМВАА, изученного в водных растворах [35]. Оценку проводили для полимеров с высокими ММ (в интервале  $52 < M \times 10^{-3} < 540$ ), в цепях которых проявляются объемные взаимодействия. Ранее [35] равновесную жесткость оценивали во всем интервале молекулярных масс, включая область малых ММ, где отсутствуют объемные взаимодействия. Для высокомолекулярной серии ПМВАА величина  $A_0 = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-10}$  г см $^2$ /с $^2$  К моль $^{1/3}$ , поэтому при расчете использовали значения параметров Флори для поступательного и вращательного трений  $P_0 = 5.3$  и  $\Phi_0 = 1.9 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$  соответственно. По данным поступательного трения  $A_f = (33 \pm 3) \times 10^{-8}$  см,  $d_f = (2 \pm 2) \times 10^{-8}$  см, из данных по вращательному трению  $A_\eta = (29 \pm 1) \times 10^{-8}$  см,  $d_\eta = (5 \pm 1) \times 10^{-8}$  см. Средние оценки для молекул исходного гомополимера ПМВАА:  $A = (31 \pm 2) \times 10^{-8}$  см и  $d = (3 \pm 2) \times 10^{-8}$  см.

Таким образом, длина сегмента Куна молекул ПМВАА заметно больше, чем для изученных гребнеобразных сополимеров МВАА-*co*-МВАС $_{12}$ H $_{25}$  · НI. Это свидетельствует о более компактной форме цепей сополимеров, имеющих одновременно больший гидродинамический диаметр за счет наличия компактизованных гидрофобных боковых групп.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сополимеры МВАА-*co*-МВАС $_{12}$ H $_{25}$  · НI (85 : 15 мол. %) в 0.1 М NaCl растворе можно дифференцировать по степени гидрофобности, используя вискозиметрические данные в координатах зависимости натурального логарифма  $\ln \eta_r$  от сте-



пени разбавления  $c[\eta]$ . Значение второй производной  $B_2$  зависимости  $\ln \eta_r$  от  $c[\eta]$  и параметр Крэмера  $k_K$  ( $B_2 \approx k_K$  при бесконечном разбавлении  $c \rightarrow 0$ ) являются мерой гидрофобности полимеров.

Значение  $B_2$  должно иметь одинаковое значение в полимер-гомологическом ряду. Для изученных МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в 0.1 М NaCl наблюдается система вогнутых зависимостей с различными значениями  $B_2 > 0$  для разных сополимеров. Таким образом, серия сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI не является гомологическим рядом.

Чем больше значение  $B_2$ , тем сильнее проявляются гидрофобные взаимодействия между гидрофобными группами одной макромолекулы МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в 0.1 М NaCl.

В органо-солевом растворителе ДМФА+0.1 М LiCl величина  $B_2$  имеет отрицательное значение для всех сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI, так же, как и для гомополимеров ПМВАА в водном растворе, и для сополимеров МВАА-*co*-МВА в водно-солевом растворе. В этих условиях ассоциативные взаимодействия в цепях сополимера МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI не проявляются. Одинаковая отрицательная величина  $B_2$  для серии сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI в органическом растворителе свидетельствует о том, что неравномерное распределение алифатических боковых групп в статистическом гребнеобразном сополимере не может быть детектировано в термодинамически хорошем растворителе как для водорастворимой основной цепи, так и для боковой алифатической, т.е. в отсутствие гидрофобных взаимодействий. Иными словами, в таких условиях основная и боковые цепи сополимера теряют свою индивидуальность, т.е. амфифильные сополимеры не отличаются от полимергомологов, хотя ими не являются. При этом и амфифильный МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI, и полимеры ПМВАА и МВАА-*co*-МВА · НCl, не имеющие гидрофобных компонентов, демонстрируют практически одно и то же значение  $B_2$ .

Для квази-гомологического ряда, сформированного из сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI с близкими значениями  $B_2$ , получены зависимости Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады.

Равновесную жесткость макромолекул МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI оценили по уравнению Грэя-Блюмфельда-Хирста. Длина сегмента Куна  $A = 21 \pm 4 \times 10^{-8}$  см, гидродинамический диаметр  $d = 10 \pm 7 \times 10^{-8}$  см.

Длина сегмента Куна изученных молекул гребнеобразных сополимеров МВАА-*co*-МВАС<sub>12</sub>H<sub>25</sub> · НI заметно меньше, чем для цепей исходного гомополимера ПМВАА. Это свидетельствует о бо-

лее компактной форме цепей сополимеров. В то же время их гидродинамический диаметр заметно больше за счет боковых групп, компактизованных ("скукожившихся") в водном растворе у основной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122012100171-8 (Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук)).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winnik M.A., Yekta A. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 2. № 4. P. 424.
2. Rubinstein M., Dobrynin A.V. // *Trends Polym. Sci.* 1997. V. 5. P. 181.
3. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 3. P. 915.
4. Senan C., Meadows J., Shone P.T., Williams P.A. // *Langmuir.* 1994. V. 10. № 7. P. 2471.
5. Wolff C., Silberberg A., Priel Z., Layec-Raphalen M.N. // *Polymer.* 1979. V. 20. № 3. P. 281.
6. *Associative Polymers in Aqueous Media* / Ed. by J.E.Glass. Washington: Am. Chem. Soc., 2000.
7. Imai S., Hirai Y., Nagao C., Sawamoto M., Terashima T. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. № 2. P. 398.
8. Hattori G., Hirai Y., Sawamoto M., Terashima T. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 46. P. 7248.
9. Li L., Raghupathi K., Song C., Prasad P., Thayumanaavan S. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 88. P. 13417.
10. Esquenet C., Terech P., Boué F., Buhler E. // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 9. P. 3583.
11. Rinaudo M. // *Carbohydr. Polymers.* 2011. V. 83. № 3. P. 1338.
12. Lopez C.G., Colby R.H., Cabral J.T. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. № 8. P. 3165.
13. Ma Y., Cao T., Webber S.E. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 6. P. 1773.
14. Yusa S.-i., Sakakibara A., Yamamoto T., Morishima Y. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 27. P. 10182.
15. Ordanini S., Cellesi F. // *Pharmaceutics.* 2018. V. 10. № 4. P. 209.
16. Wang X., Li L., He W., Wu C. // *Macromolecules.* 2015. V. 48. № 19. P. 7327.
17. Kanno R., Tanaka K., Ikami T., Ouchi M., Terashima T. // *Macromolecules.* 2022. V. 55. № 12. P. 5213.
18. Pabon M., Corpart J.-M., Selb J., Candau F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. № 7. P. 1418.
19. Kujawa P., Audibert-Hayet A., Selb J., Candau F. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 1. P. 384.
20. Abdala A.A., Wu W., Olesen K.R., Jenkins R.D., Tonelli A.E., Khan S.A. // *J. Rheol.* 2004. V. 48. № 5. P. 979.
21. Chassenieux C., Nicolai L., Benyahia L. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 16. № 1. P. 18.
22. Jiang N., Zhang H., Tang P., Yang Y. // *Macromolecules.* 2020. V. 53. № 9. P. 3438.

23. Neal T.J., Beattie D.L., Byard S.J., Smith G.N., Murray M.W., Williams N.S.J., Emmett S.N., Armes S.P., Spain S.G., Mykhaylyk O.O. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. № 4. P. 1474.
24. Kawata T., Hashidzume A., Sato T. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 4. P. 1174.
25. Ueda M., Hashidzume A., Sato T. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 8. P. 2970.
26. *Macromolecular Self-Assembly* / Ed. by L. Billon, O. Borisov. Hoboken: Wiley, 2016.
27. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 21. P. 8097.
28. Limberger R.E., Potemkin I.I., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 22. P. 12023.
29. Vasilevskaya V.V., Markov V.A., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 20. P. 7722.
30. Zhang Z., Huang C., Weiss R.A., Chen Q. // *J. Rheol.* 2017. V. 61. № 6. P. 1199.
31. Zhang Z., Chen Q., Colby R.H. // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 16. P. 2961.
32. Gosteva A., Gubarev A.S., Dommes O., Okatova O., Pavlov G.M. // *Polymers*. 2023. V. 15. № 4.
33. Pavlov G.M., Gosteva A.A. // *Polymer Science A*. 2022. V. 64. № 6. P. 586.
34. Pavlov G.M., Gosteva A.A., Okatova O.V., Dommes O.A., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. № 15. P. 2325.
35. Pavlov G.M., Okatova O.V., Mikhailova A.V., Ulyanova N.N., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromol. Biosci.* 2010. V. 10. № 7. P. 790.
36. Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И. // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. V. 19. № 4. P. 251.
37. Schuck P. // *Biophys. J.* 2000. V. 78. № 3. P. 1606.
38. Tsvetkov V.N. // *Rigid-Chain Polymers: Hydrodynamic and Optical Properties in Solution*. New York: Plenum Press, 1989.
39. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1977. V. 19. № 11. P. 2640.
40. Lavrenko V.P., Gubarev A.S., Lavrenko P.N., Okatova O.V., Pavlov G.M., Panarin E.F. // *Ind. Lab. Materials Diagnostics*. 2013. V. 79. P. 33.
41. Pavlov G.M., Okatova O.V., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 8. P. 2748.
42. Pavlov G.M., Perevyazko I.Y., Okatova O.V., Schubert U.S. // *Methods*. 2011. V. 54. № 1. P. 124.
43. Pavlov G.M. *Different Levels of Self-Sufficiency of the Velocity Sedimentation Method in the Study of Linear Macromolecules Analytical Ultracentrifugation Instrumentation, Software, and Applications* / Ed. by S. Uchiyama, F. Arisaka, W.F. Stafford, T. Laue. Tokyo: Springer 2016.
44. Huggins M.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1942. V. 64. № 11. P. 2716.
45. Kraemer E.O. // *Industr. Eng. Chem.* 1938. V. 30. № 10. P. 1200.
46. *Concentration Dependence of the Viscosity of Dilute Polymer Solutions: Huggins and Schulz-Blaschke Constants*. In *The Wiley Database of Polymer Properties* / Ed. by C. Schoff. Hoboken: Wiley, 2003.
47. Perevyazko I., Gubarev A.S., Pavlov G.M. // *Molecular Characterization of Polymers. A Fundamental Guide* / Ed. by M.I. Malik, J. Mays, M.R. Shah. Amsterdam: Elsevier, 2021. Ch. 6.
48. Dommes O.A., Okatova O.V., Kostina A.A., Gavrilova I.I., Panarin E.F., Pavlov G.M. // *Polymer Science C*. 2017. V. 59. № 1. P. 125.
49. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // *J. Chem. Phys.* 1947. V. 46. P. 1493.
50. Pavlov G.M. // *Eur. Phys. J. E*. 2007. V. 22. № 2. P. 171.
51. Hearst J.E., Stockmayer W.H. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
52. Yamakawa H., Fujii M. // *Macromolecules*. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
53. Yamakawa H., Fujii M. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
54. Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Y. // *Structure of Macromolecules in Solution*. Boston: The National Lending Library for Science and Technology, 1971.
55. Zimm B.H. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 3. P. 592.
56. Garcia de la Torre J.G., Jimenez A., Freire J.J. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 1. P. 148.
57. Garcia de la Torre J.G., Martínez L.M., Tirado M., Freire J. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № P. 2715.
58. Oono Y. // *Adv Chem Phys*. 1985. V. 61. № P. 301.