

УДК 541.64:539.2

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
МАКРОМОЛЕКУЛ ЛЕСТНИЧНЫХ
ПОЛИФЕНИЛАЛКИЛСИЛОКСАНОВ

*Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Бушин С. В.,
Сказка В. С., Ямщикова В. М., Макарова Н. Н.,
Андранинов К. А., Цветков В. Н.*

Изучены зависимости от молекулярного веса, характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов поступательной диффузии D и седиментации S_0 растворов фракций лестничных полифенилизобутилсилоксана (2 образца) и полифенилизогексилсилоксана с соотношением боковых радикалов 1 : 1 в бутилацетате. Установлена повышенная жесткость макромолекул данных полисилоксанов (сегмент Кона $A \geq 100 \text{ \AA}$) и, как следствие этого, их повышенная протекаемость в растворе. Отмечена неадекватность теории вращательного трения в области недостаточно высоких молекулярных весов. В связи с этим использование данных по поступательному трению (диффузия и седиментация) для оценки жесткости и поперечника цепи является более предпочтительным.

В отличие от ранее изученных лестничных полисилоксанов с однородными обрамляющими заместителями при атомах кремния (фенильные циклы либо 3-метилбутеновые группы) [1–3], объектами данного исследования были некоторые смешанные лестничные полисилоксаны, содержащие в двухтяжевых цепях наряду с фенильными циклами и алкильные группы. Синтез таких полимеров приведен в работе [4].

Исследовали гидродинамические свойства полимергомологов циклического полифенилизобутилсилексвиксана (ПФБС) и циклического полифенилизогексилсилексвиксана (ПФГС). Соотношение фенильных и алкильных заместителей при кремнии в этих полимерах равно 1 : 1. Полученные результаты использовали для определения конформаций и жесткости лестничных цепей данных полимеров.

Экспериментальная часть

Один из образцов ПФБС (ПФБС-1) был получен полимеризацией полициклического продукта от реакции согидролиза *изо*- $C_4H_9SiCl_3$ с $C_6H_5SiCl_3$ в соотношении 1 : 1. Синтез второго образца ПФБС-2 осуществляли через стадию предварительной конденсации с последующей полимеризацией. В процессе исследования этих образцов предстояло также выяснить влияние способа получения лестничного полимера на его молекулярные свойства.

ПФГС получали аналогично образцу ПФБС-2 двухстадийным способом — через стадии предварительной конденсации и последующей полимеризации.

Исходные полимеры фракционировали методом дробного осаждения метанолом из бензольных растворов.

Гидродинамические свойства ($[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации S_0) макромолекул ПФБС и ПФГС определяли в бутилацетате при 24°. Инкременты показателя преломления $\partial n/\partial c$ в бутилацетате равны: для ПФБС $0,105 \pm 0,007$ и для ПФГС — $0,101 \pm 0,006 \text{ см}^3/\text{г}$.

$[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда. Для наиболее высокомолекулярной фракции ПФБС ($M=2,3 \cdot 10^6$) не наблюдали зависимости $[\eta]$ от градиента скорости течения.

Молекулярные веса и гидродинамические характеристики фракций ПФБС-1, ПФБС-2 и ПФГС в бутилацетате

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{дл/г}$	$D \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$A_0 \cdot 10^{13},$ срд/град
ПФБС-1					
1*	14,3	2,4	1,02	14,9	3,55
2	10,2	2,1	1,25	13,0	3,72
3	9,17	1,9	1,30	12,2	3,60
4*	7,9	1,68	1,35	10,9	3,43
5	7,6	1,64	1,40	10,9	3,48
6	6,54	1,6	1,45	9,7	3,41
8	4,75	1,3	1,90	9,23	3,73
10	3,76	1,16	2,00	7,73	3,50
12	3,45	1,06	2,12	7,50	3,50
14	2,56	0,92	2,55	6,68	3,11
16	2,11	0,74	2,80	6,05	3,49
18	1,55	0,66	3,40	5,40	3,68
20	1,29	0,60	3,66	4,83	3,61
22	0,98	0,46	4,20	4,20	3,46
24	0,63	0,32	5,50	3,53	3,46
25	0,58	0,28	5,70	3,40	3,34
26	0,37	0,19	7,50	2,83	3,32
3,5±0,1					
ПФБС-2					
1*	22,9	2,92	0,82	19,0	3,56
2	12,9	2,40	1,12	14,8	3,77
3*	10,26	2,12	1,17	12,3	3,5
5	6,66	1,62	1,29	8,8	3,0
7	4,65	1,26	1,68	8,0	2,92
9*	2,65	1,06	2,40	6,55	3,53
11	2,54	0,92	2,46	6,4	3,5
13	2,14	0,78	2,55	5,6	3,25
15	1,16	0,61	3,05	5,0	3,24
17*	1,14	0,47	3,03	4,45	3,30
19	0,63	0,32	5,0	3,5	3,23
20	0,54	0,26	6,2	3,44	3,51
21	0,45	0,20	6,5	3,0	3,14
22	0,32	0,16	9	2,9	3,63
23	0,13	0,065	14	1,75	3,0
3,4±0,2					
ПФГС					
1	3,86	1,0	1,9	7,3	3,20
2	2,72	0,91	2,4	6,5	3,49
3	2,26	0,82	2,7	6,07	3,57
4	1,9	0,765	2,95	5,6	3,60
6	1,42	0,57	3,45	4,9	3,46
8	1,14	0,485	3,8	4,34	3,35
10	0,89	0,36	4,62	4,1	3,41
12	0,69	0,285	5,4	3,7	3,42
14	0,46	0,2	7,0	3,2	2,98
16	0,24	0,1	10,5	2,5	2,98
18	0,137	0,055	15	2,0	3,155
19	0,118	0,05	16	1,86	3,09
20	0,089	0,046	18	1,6	3,14
21	0,061	0,034	20	1,2	2,78
3,3±0,2					

Определение D проводили на поляризационном диффузометре [5] с обработкой результатов по методу площадей и максимальных ординат. Зависимость D от концентрации c для первых фракций ПФБС в интервале 0,11–0,03 г/дл практически отсутствовала, поэтому для остальных фракций ПФБС и ПФГС опыты проводили при $c=0,07$ г/дл.

Седиментационные измерения осуществляли на отечественной ультрацентрифуге УЦА-1, снабженной поляризационным интерферометром [6, 7], при скорости враще-

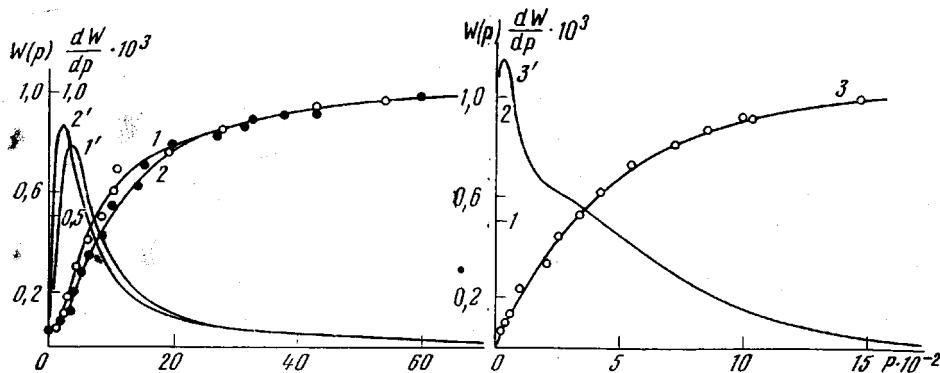


Рис. 1. Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') кривые МВР для ПФБС-1 (1, 1'), ПФБС-2 (2, 2') и ПФГС (3, 3')

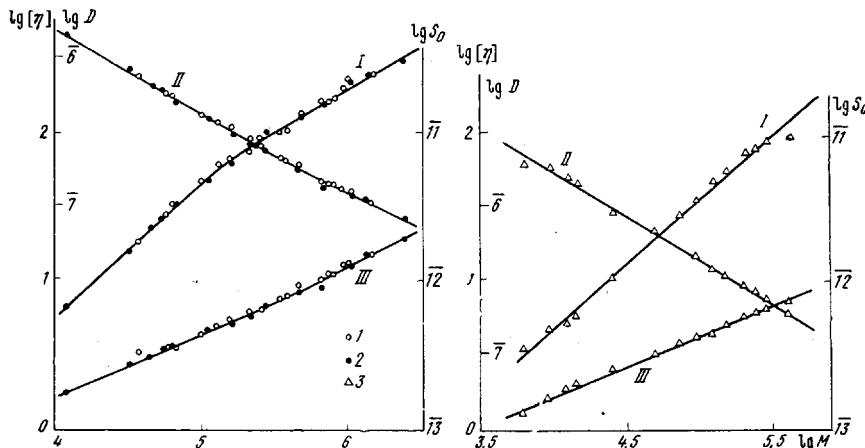


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ (I), $\lg D$ (II) и $\lg S_0$ (III) от $\lg M$ для ПФБС-1 (1); ПФБС-2 (2) и ПФГС (3)

ния $(45–50) \cdot 10^3$ об/мин; обработка результатов была обычной [8]. Концентрационные зависимости коэффициентов седиментации S^* ПФБС измеряли для некоторых фракций, отмеченных в таблице звездочками. Для остальных фракций ПФБС значения S_0 , соответствующие бесконечному разбавлению, определяли по методике [8]. Для ПФГС учет концентрационной зависимости проводили по формуле $S_0 = S^*(1 + \gamma[\eta]c)$ со значением $\gamma = 0,95$.

M_{SD} фракций вычисляли по формуле Сведберга [9]. Значения парциальных удельных объемов \bar{v} в бутилацетате, определенные пикнометрически, равны 0,852 и $0,860 \text{ см}^3/\text{г}$ для ПФБС и ПФГС соответственно. Вычисленные значения M_{SD} фракций 1 и 2 ПФБС и ПФГС, а также соответствующие им экспериментальные величины $[\eta]$, D и S_0 и значения гидродинамического параметра $A_0 = D\eta_0 T^{-1}([\eta]M)^{1/2}$ приведены в таблице. Из приведенных значений M_{SD} следует, что изучение гидродинамических свойств образцов ПФБС проводили в весьма широком интервале молекулярных весов ($1,4 \cdot 10^4$ – $2,3 \cdot 10^6$). Молекулярные веса фракций ПФГС лежат в области $6 \cdot 10^3$ – $3,9 \cdot 10^5$.

На основе данных фракционирования и значений M_{SD} фракций были построены кривые МВР для исследованных образцов ПФБС-1 и ПФБС-2 и ПФГС (рис. 1).

Зависимости гидродинамических параметров ($[\eta]$, D и S_0) от M_{SD} для исследованных образцов изображены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 2.

Обсуждение результатов

Как следует из рис. 1, различные условия синтеза образцов ПФБС практически не влияют на их МВР: интегральные и дифференциальные кривые МВР для ПФБС-1 и ПФБС-2 существенно не отличаются. Оба образца являются высокомолекулярными, имеют большую полидисперсность

в области больших и средних M с максимумом дифференциальных кривых при $M=(7-9) \cdot 10^5$. Образец ПФГС также характеризуется широким МВР, но в более низкомолекулярной области, чем образцы ПФБС. Можно предположить, что в случае ПФГС наличие в полициклах более высоких алкильных заместителей у кремния, по-видимому, создает и более сильные стерические помехи, препятствующие полимеризации и образованию столь высокомолекулярного продукта, как в случае ПФБС.

Экспериментальные значения $[\eta]$, D и S_0 , полученные для фракций ПФБС-1 и ПФБС-2, удовлетворяют одним и тем же зависимостям от молекулярного веса (рис. 2). Это позволяет сделать вывод, что различие в синтезе этих полимеров не влияет на их молекулярное строение, поскольку гидродинамические свойства их растворов идентичны.

В исследованном диапазоне молекулярных весов ($2,4 \cdot 10^4 - 1,3 \cdot 10^6$) зависимости $\lg [\eta]$, $\lg D$ и $\lg S_0$ от $\lg M$ не являются прямолинейными. В области малых и средних молекулярных весов изменение $[\eta]$ с M можно приближенно описать уравнением: $[\eta] = 1,26 \cdot 10^{-3} M^{0,90 \pm 0,03}$. При возрастании M наблюдается искривление графика $\lg [\eta] = f(\lg M)$ в сторону уменьшения его наклона. В области больших M зависимость $[\eta]$ от M может быть описана выражением: $[\eta] = 7,41 \cdot 10^{-2} M^{0,57}$.

В зависимостях D и S_0 от M (рис. 2) для ПФБС также имеет место изменение экспонент, но этот эффект выражен менее резко, чем в вязкости. Уравнения Марка – Куна для коэффициентов D и S_0 фракций ПФБС можно аппроксимировать формулами в области малых M : $D = 3,31 \cdot 10^{-4} M^{-0,58}$ и $S_0 = 3,39 \cdot 10^{-15} M^{0,42}$; в области больших M : $D = 5,25 \cdot 10^{-5} M^{-0,50}$ и $S_0 = 9,55 \cdot 10^{-16} M^{0,50}$.

В случае ПФГС, где область исследованных молекулярных весов лежит ниже, чем у ПФБС, подобное явление (изменение экспоненты в уравнениях Марка – Куна с изменением молекулярного веса) не наблюдается (рис. 2). Экспериментальные точки соответствуют линейным зависимостям от M , удовлетворяющим уравнениям: $[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-3} M^{0,90}$, $D = 3,31 \cdot 10^{-4} M^{-0,58}$ и $S_0 = 3,39 \cdot 10^{-15} M^{0,42}$.

Высокие значения экспонент в уравнениях Марка – Куна для $[\eta]$ и D в области невысоких молекулярных весов свидетельствуют о гидродинамической протекаемости макромолекул ПФБС и ПФГС, связанной с рыхлым строением молекулярных клубков вследствие повышенной жесткости двухтяжевых молекулярных цепей. Наблюданное уменьшение показателей степени в зависимостях $[\eta] = K_\eta M^\alpha$ и $D = K_D M^{-b}$ с ростом молекулярного веса подтверждает этот вывод. Действительно, степень протекаемости цепной молекулы должна убывать с ростом ее длины (молекулярного веса). Следовательно, для высокомолекулярных полимергомологов показатели степени α и b должны убывать до значения, близкого к 0,5, характерного для гидродинамически непротекаемых цепных молекул, что и наблюдается в случае ПФБС. Сравнительно небольшой интервал молекулярных весов, охватывающих преимущественно область малых и средних M , не позволяет наблюдать этого явления (уменьшения протекаемости) для макромолекул ПФГС. Однако выпадение вниз точки для наиболее высокомолекулярной фракции ПФГС на графике $[\eta] = f(M)$, по-видимому, как раз с этим и связано.

Поскольку объемными эффектами в растворах лестничных полимеров можно в первом приближении пренебречь [1, 2], дальнейшую молекулярную интерпретацию полученных результатов проводили с использованием гидродинамических теорий Хирста и Штокмайера [10, 11], учитывающих эффект протекаемости в полимерных цепях, моделируемых при этом персистентной червеобразной цепью [12]. Из рис. 3 видно, что для ПФБС во всем исследованном интервале $1,3 \cdot 10^4 \leq M \leq 2,3 \cdot 10^6$, а для ПФГС в области $2,4 \cdot 10^4 \leq M \leq 3,9 \cdot 10^5$ зависимости DM/RT от $M^{\frac{1}{2}}$ являются прямолинейными. Согласно [10], такой факт должен иметь место в области молекулярных весов, где контурная длина L макромолекулы намного превышает длину A

ее статистического сегмента, и червеобразная цепочка имеет конформацию статистического (гауссова) клубка. Наклоны этих прямых позволяют вычислить длину сегмента Куна A , характеризующую скелетную жесткость макромолекулы. При этом необходимо знать молекулярный параметр λ — проекцию длины мономерного звена на направление полимерной цепи с учетом конформации последней.

Можно допустить по аналогии с лестничным полифенилсилоксаном [13], что конфигурация звеньев в цепях исследованных полифенилалкилсилоксанов является *цис-синдиотактической* и $\lambda=2,5 \text{ \AA}$. Однако мы провели независимую количественную оценку параметра λ , используя модель экви-

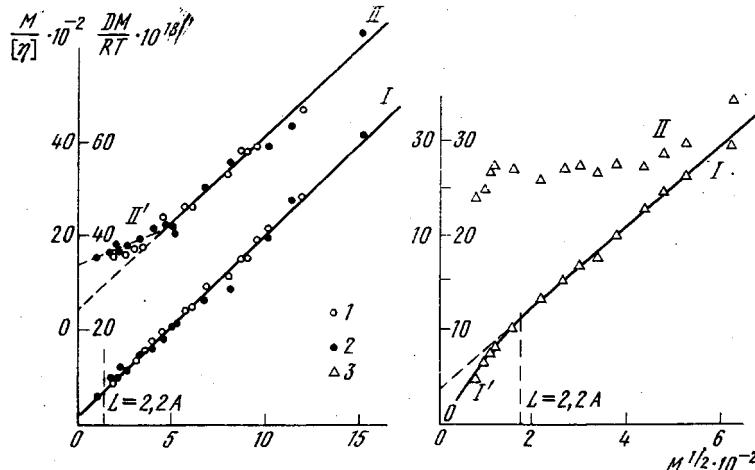


Рис. 3. Зависимости DM/RT (I) и $M/[\eta]$ (II) от $M^{1/2}$ для ПФБС-1 (1); ПФБС-2 (2) и ПФГС (3); I'; II' — см. текст

валентного эллипсоида для обработки вискозиметрических и диффузионных данных для ПФБС и ПФГС в области малых молекулярных весов. Подобную процедуру проводили в работе [14] с данными по вязкости.

Для сплошных эллипсоидальных частиц, не сольватирующих растворитель, справедливы соотношения: $[\eta] = \bar{v}v(p)$ — для вязкости [15], $D = -kT/f_0\delta(p)$ — для диффузии [16] и $H = (6p^2\bar{v}M/\pi N_A)^{1/2}$, где $v(p)$ и $\delta(p)$ — протабулированные (в [15] и [16] соответственно) функции асимметрии частиц, т. е. отношения $p = H/d$ — длины эллипсоида H к d — его попечернику, $f_0 = 6\pi\eta_0(3M\bar{v}/4\pi N_A)^{1/2}$ — коэффициент трения шарообразной частицы и η_0 — вязкость растворителя. Эти уравнения позволяют двумя независимыми способами (из $[\eta]$ и из D) определить p и H . На рис. 4 прямые 1 и 2, проведенные по методу наименьших квадратов, изображают зависимости величин H/Z (определенных из данных по диффузии и вязкости) от степени полимеризации Z для низкомолекулярных фракций ПФБС и ПФГС.

Убывание H/Z с ростом молекулярного веса (т. е. Z) указывает на отклонение формы лестничных цепей от палочкообразной даже в области малых M ($6 \leq M \leq 37 \cdot 10^3$) и на наличие у них известной гибкости. Очевидно, однако, что при экстраполяции графика $H/Z = f(Z)$ на область $Z \rightarrow 0$ отношение $H/Z \rightarrow \lambda$, так как в этих условиях форма молекул должна быть палочкообразной. Экстраполяционные значения λ (по методу наименьших квадратов), равные $2,56 \text{ \AA}$ из диффузионных данных и $2,46 \text{ \AA}$ из вискозиметрических, хорошо совпадают друг с другом и с величиной $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$. Этот результат может свидетельствовать о сохранении в макромолекулах лестничных полифенилалкилсилоксанов *цис-синдиотактической* конфигурации мономерных единиц, предложенной [13] для лестничного полифенилсилоксана.

Значения длины сегмента A_D , полученные из наклона прямых I рис. 3 и значения $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$, равны: $A_D = (96 \pm 8) \text{ \AA}$ — для ПФБС и $A_D = (130 \pm 10) \text{ \AA}$ —

для ПФГС. Этому соответствует число мономерных звеньев в сегменте $s=38\pm 3$ для ПФБС и (52 ± 4) Å для ПФГС.

Отрезки, отсекаемые прямыми I на оси ординат, позволяют вычислить [10] гидродинамические d полимерных молекул. Полученные величины $d=9\pm 2$ для ПФБС и $(8,5\pm 1,5)$ Å для ПФГС близки к значению 13 Å, полученному [17] из рентгенографических данных для некоторых лестничных полисилоксанов.

Для ПФГС в области низких молекулярных весов ($M \leq 2 \cdot 10^4$) наблюдается отклонение экспериментальных точек от прямолинейной зависимости

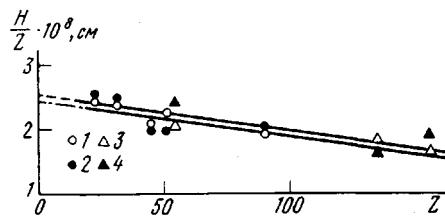


Рис. 4. Зависимость H/Z от степени полимеризации Z для ПФГС (1, 2) и ПФБС (3, 4) по данным вискозиметрии (1, 3) и диффузии (2, 4)

DM/RT от $M^{1/2}$ (рис. 3). Теория предусматривает этот факт в области $L \leq 2,2$ Å (при $d \ll A$), где червеобразная цепочка уже не является гауссовой, а имеет конформацию слабо изогнутого стержня. В этом случае гидродинамическое поведение макромолекул должно соответствовать соотношению: $DM/RT = M(3\pi\eta_0 N_A L)^{-1} \{ \ln(L/d) + 0,166(d/A)[(L/d) - 2] + 0,02(d/A)^2[(L/d)^2 - 3] - 0,002(d/A)^3[(L/d)^3 - 4] \}$.

Построение этого равенства выполнено для ПФГС (рис. 3, кривая I'), при вычислении были использованы значения A и d , полученные из наклона и начальной ординаты прямой I , соответствующей гауссовой области M . Видно, что в области $L \leq 2,2$ Å, отмеченной на рис. 3 вертикальной линией, экспериментальные точки хорошо удовлетворяют теории [10].

Таким образом, теория поступательного трения полужестких червеобразных макромолекул адекватно описывает соответствующие свойства полимергомологов лестничных полисилоксанов в широком интервале молекулярных весов, включающих как гауссову, так и негауссову области.

Значительно сложнее обстоит дело с молекулярной интерпретацией полученных вискозиметрических данных. На рис. 3 кривые II изображают построения величин $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$, выполненные для фракций ПФБС и ПФГС согласно [11]. В области больших молекулярных весов зависимость $M/[\eta] = (M^{1/2})$ для ПФБС соответствует линейному уравнению для гауссовых червеобразных клубков [11]. Размер сегмента Куна, вычисленный из наклона этой прямой, равен $A_n = (100 \pm 10)$ Å, что хорошо согласуется с величиной A_d , определенной из диффузионных данных. Величина поперечника цепи $d = (7 \pm 1,5)$ Å, вычисленная из экстраполяционного значения графика $M/[\eta] = f(M^{1/2})$ к $M \rightarrow 0$, также соответствует результату, полученному из диффузии. Однако с уменьшением молекулярного веса (с $M \approx 1,6 \cdot 10^5$) наблюдается отклонение экспериментальных точек вверх от прямой, соответствующей гауссовой области. При этом следует отметить, что наблюдаемое отступление от гауссовой области проявляется для характеристической вязкости в области больших молекулярных весов, чем это происходит в явлениях, связанных с поступательным трением, т. е. в диффузии и седиментации ($L \leq 2,2$ Å).

Изменение $M/[\eta]$ с $M^{1/2}$ для ПФБС в области $1,3 \cdot 10^4 < M < 1,6 \cdot 10^5$ можно также представить прямой (рис. 3, прямая II'). Однако длина сегмента $A_n = (170 \pm 15)$ Å, определенная из наклона этой прямой, существенно отличается от величины, полученной из данных по диффузии или вязкости в гауссовой области. Что же касается гидродинамического поперечника, то получается совершенно нелепое значение ($d \ll 1$ Å).

В случае ПФГС интервал исследованных молекулярных весов невелик и охватывает преимущественно область малых и средних M . Поэтому в на-

боро экспериментальных точек, обозначенных цифрой II на рис. 3, соответствующих зависимости $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ для ПФГС, трудно выделить гауссову область и применять соответствующее уравнение теории [11]. Интерпретация же всех точек единой прямой и использование уравнений для гауссовой области M дает для параметров A и d значения, существенно отличающиеся от результатов, полученных из диффузии ($A_n=210\pm30$ Å), и неправдоподобно малые ($d=0,03$ Å). Попытки обработать экспериментальные данные по вязкости для ПФГС и ПФБС в области малых весов, используя теорию Хирста [11] для коротких цепей (слабо изогнутый тонкий стержень), не дали положительных результатов.

Таким образом можно заключить, что правильное определение молекулярных параметров A и d , характеризующих жесткость и конформацию цепной молекулы, из экспериментальных данных по характеристической вязкости возможно лишь в том случае, если в распоряжении экспериментатора имеется большой интервал молекулярных весов, в котором кривые $M/[\eta]=f(M^{1/2})$ надежно выходят на их асимптотические наклоны в гауссовой области (большие M). В зависимостях $DM/RT=f(M^{1/2})$ или $S_0=f(M^{1/2})$ такой выход на гауссов участок кривой практически наступает в области меньших молекулярных весов, чем в явлении вязкости. Поэтому использование данных по диффузии или седиментации для количественной оценки скелетной жесткости цепи более предпочтительно по сравнению с данными по вязкости.

Полученные значения A и s для ПФБС и ПФГС на порядок превосходят аналогичные величины для линейных макромолекул и соответствуют значениям A и s для ранее изученных лестничных полимеров [1–3], что является прямым следствием двухтяжевого строения их молекулярных цепей.

Наблюдается некоторое различие в жесткости (величине A) макромолекул ПФБС и ПФГС. Однако из имеющихся данных трудно сделать вывод о том, связано ли это различие со спецификой строения обрамляющих боковых групп или с возможной дефектностью лестничных цепей.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., A10, 547, 1968; A12, 1892, 1970.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A14, 369, 1972.
3. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, С. В. Бушин, Э. Н. Захарова, А. А. Горбунов, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A15, 872, 1973.
4. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; A9, 1249, 1967.
7. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
8. В. С. Сказка, В. М. Ямщикова, Вестник ЛГУ, 1973, № 10.
9. T. S. Svedberg, K. O. Pederson, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
10. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
11. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
12. G. Porod, Monatsh. Phys., 80, 251, 1949.
13. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960; J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
14. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965; A13, 506, 1971.
15. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940; J. Chem. Phys., 13, 188, 1945.
16. F. Perrin, J. Phys. Rad., 7, 1, 1936.
17. Р. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.