ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 12

УДК 541(24+64)

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

С. А. Дубровский, И. В. Кумпаненко, В. М. Гольдберг, К. С. Казанский

Разработан метод анализа МВР полиэтиленоксида с $M>1\cdot10^6$. Функцию МВР рассчитывают на основании турбидиметрической кривой осаждения полимера при повышении температуры из водного раствора K_2SO_4; концентрация полимера составляет 10^{-4}%. Рассмотрены два расчетных приближения и приведены данные по МВР некоторых лабораторных и коммерческих образцов высокомолекулярного полиэтиленоксида.

Возросший интерес к гидродинамическим, флотационным и другим свойствам высокомолекулярного ($M>1\cdot10^6$) полиэтиленоксида (ПЭО), исследованию и контролю процессов получения такого рода полимеров и их деструкции делает насущной разработку методов анализа их МВР. В настоящее время такие методы отсутствуют, хотя в принципе установлена возможность получения кривых МВР из данных фракционирования ПЭО в системе бензол — изооктан при 65° или при понижении температуры в той же системе, содержащей 68 об.% бензола [1]. В ряде других систем разделения полимера по молекулярным весам не наблюдалось.

Существенно осложняющим обстоятельством является в данном случае сильная склонность ПЭО к деструкции, главным образом термоокислительной и механохимической [2—4], в результате чего приготовление растворов, а также продолжительные манипуляции с ними в ходе фракционирования требуют повышенной осторожности.

Это обстоятельство, в частности, обусловливает неэффективность использования гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в данном случае, хотя она вполне успешно применяется для анализа низкомолекулярных ПЭО [5, 6]. Неудачные попытки применения ГПХ к высокомолекулярному ПЭО описаны в литературе [7, 8].

В последнее время обнадеживающие результаты получены для некоторых полимерных систем методом температурной турбидиметрии [9—12]; сделаны попытки дать теорию этого метода [13, 14], обладающего, пожалуй, бóльшими возможностями для автоматизации измерений, чем традиционная турбиметрия.

Настоящая работа представляет собой попытку получения характеристик полидисперсности высокомолекулярного ПЭО, в идеальном случае функций МВР из данных по температурному осаждению. Осаждение проводили из водно-солевых растворов, в которых, как известно [15], ПЭО имеет верхнюю критическую температуру, в результате чего осаждение происходит при повышении температуры.

Использовали специально синтезированные ПЭО (С-1 — С-6), а также коммерческие образцы: «Полиокс — коагулянт» фирмы «Юнион — Карбайд» (США) и «Алкокс» фирмы «Мейсей» (Япония). Первые получали анионной полимеризацией в ТГФ при инициировании калий-нафталином, причем принимали все необходимые меры для

исключения примесей и получения образцов с узким МВР [16]. Молекулярные веса используемых полимеров приведены в таблице.

Молекулярные веса измеряли вискозиметрическим методом в бензоле при 25°, применяя вискозиметр [17], допускающий экстраполяцию к нулевой скорости сдвига (рис. 1). Характеристическую вязкость рассчитывали по уравнению Соломона — Сьюта [18], а молекулярный вес — по уравнению

$$[\eta]=3{,}97\cdot10^{-4}\overline{M}_v^{0{,}686}, \qquad (1)$$

полученному в условиях малой скорости сдвига ($\tau<2$ *сек*$^{-1}$) [19].

Попытка анализа высокомолекулярного ПЭО методом ГПХ (измерения проводили на приборе «Waters» G-200 с ТГФ в качестве элюента) приводила к калибровке необычного вида (рис. 2). Измерениями вязкости полимерных образцов после пропускания через хроматограф было показано, что полимеры заметно деструктируют. Так,

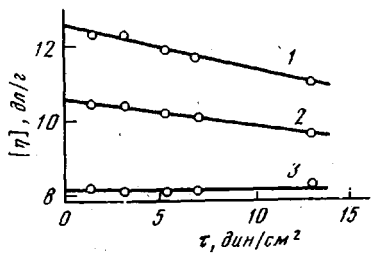

Рис. 1

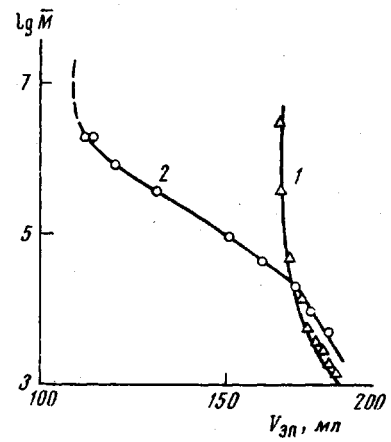

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость [η] от τ для образцов С-1 (*1*), С-2 (*2*) и С-3 (*3*)

Рис. 2. Калибровочные кривые ГПХ для ПЭО (*1*) и полистирола (*2*)

например, полимер с исходной [η]=12,4 *дл/г* имеет на выходе из колонок [η]= =1,7 *дл/г*. Аналогичную картину наблюдали при элюировании смесью вода — этанол (50:50 об.%), тот же образец деструктировал до 3,5 *дл/г* при меньшем времени элюирования. Можно предположить, что причиной такого поведения является механическая деструкция в капиллярах колонок, исключающая, на наш взгляд, возможность корректного применения ГПХ к полимерам с высокой чувствительностью к сдвиговым нагрузкам. Аналогичные данные имеются в литературе [8].

Измерение кривых температурного осаждения полимеров (ТОП) проводили на приборе, описанном ранее [11, 12], который регистрировал на ленте самописца мут-

Молекулярные веса, полидисперсность и характеристики кривых температурного осаждения образцов ПЭО

Образец	$\overline{M}_n\cdot10^{-5}$		$\overline{M}_v\cdot10^{-5}$		$\overline{M}_w\cdot10^{-5}$		$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		$\overline{M}_v\cdot10^{-5}$, измеренный	$H\cdot10^{-5}$	$Q\cdot10^{-5}$	$y\cdot10^3$
	приближение				приближение							
	I	II	I	II	I	II	I	II				
«Алкокс»	21,0	56,9	29,7	77,5	31,6	82,9	1,47	1,46	80,0	1,21	0,15	2,90
WSR-C	1,67	7,8	2,63	13,5	2,95	15,0	1,77	1,91	14,1	3,63	0,19	2,86
С-1	12,8	36,8	25,7	38,5	28,9	39,0	2,26	1,07	35,0	1,87	0,26	2,90
С-2	10,9	22,2	22,9	22,4	25,5	22,5	2,34	1,01	27,5	2,40	0,36	2,89
С-3	9,90	17,3	17,6	17,3	19,1	17,3	1,94	1,00	17,9	3,07	0,37	2,90
С-4	1,78	1,93	1,96	1,94	1,99	1,94	1,12	1,01	1,99	1,58	0,38	2,82
С-5	3,48	6,60	4,94	6,68	5,25	6,69	1,51	1,01	6,90	1,69	0,17	2,87

ность системы (λ=546,1 *нм*, угол наблюдения 20°) и температуру. Скорость нагревания составляла ~0,06 *град/мин*.

Осаждение проводили при повышении температуры из водного раствора полимера, содержащего K_2SO_4. Эта система была выбрана из соображений удобства регулирования температуры осаждения вариацией концентрации соли [15]. В связи с тем, что фракционирование в области температур кристаллизации полимера дает неудовлетворительные результаты [1], было разумно выбрать концентрацию и тип соли так, чтобы интервал выпадения лежал в области выше 65°. Температуры выше 100° нежелательны из соображения удобства термостатирования и интенсивной деструкции полимера. Навеску полимера смешивали в мерной колбе с растворителем. Полученную смесь оставляли на сутки, затем легким перемешиванием гомогенизировали и доливали до метки раствором соли необходимой концентрации.

Задача нахождения функций МВР из опытных кривых ТОП требует решения ряда промежуточных проблем, в частности установления зависимости температуры выпадения полимера из раствора T_p и интенсивности рассеяния I от концентрации и молекулярного веса полимера, учета перекрывания фракций, выяснения формы линии выпадения индивидуального вещества и ряда других.

Рабочий интервал концентраций полимера, определяемый при малых значениях чувствительностью установки, а при больших — наличием вторичного поглощения рассеянного света и концентрационной зависимостью T_p, был выбран предварительными опытами. Зависимость интенсивности при полном выпадении $I_{пред}$ от концентрации (рис. 3) показывает, что существует область концентраций полимера при $c \leqslant 2{,}5 \cdot 10^{-4}$%, в которой эта зависимость линейна и универсальна для разных молекулярных весов.

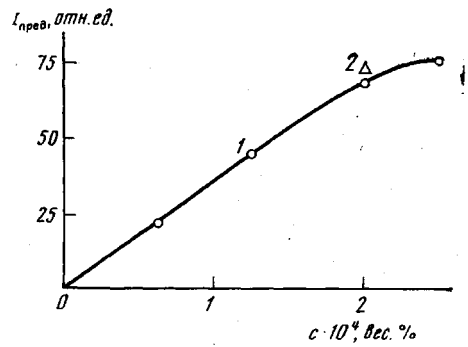

Рис. 3. Зависимость предельной интенсивности от концентрации образцов С-5 (*1*) и «Алкокс» (*2*)

Кривые ТОП, снятые при разных концентрациях полимера, трансформируются в единую кривую путем отнесения к единичной концентрации. Этот факт указывает на слабую зависимость размера рассеивающих частиц и инкремента показателя преломления от всех параметров — температуры, молекулярного веса и концентрации полимера. Все последующие эксперименты проводили при концентрациях $\sim 2 \cdot 10^{-4}$%.

Возможность разделения смеси полимеров была показана специальным опытом (рис. 4). Хорошее соответствие кривой осаждения смеси образцов с суммой кривых индивидуального осаждения показывает, что в первом приближении влияние выпавших фракций на выпадение последующих можно не принимать во внимание.

Анализ полученных кривых ТОП (рис. 5) с целью расчета кривых МВР ПЭО проводили в двух приближениях.

Приближение I. В предположении, что при каждой данной температуре выпадает только одна полимерная фракция, соответствующая этой температуре, кривую ТОП можно считать интегральным МВР в функции от температуры. Согласно Флори [20], зависимость T_p от молекулярного веса полимера определяется уравнением

$$\frac{1}{T_p} = \frac{1}{\theta}\left(1 + bM^{-0,5}\right), \qquad (2)$$

где θ — температура выпадения полимера с бесконечно большим молекулярным весом, b — коэффициент.

Отвлекаясь на время от возможности применения этого уравнения к разбавленным растворам полимеров, а также к системам с обратной тем-

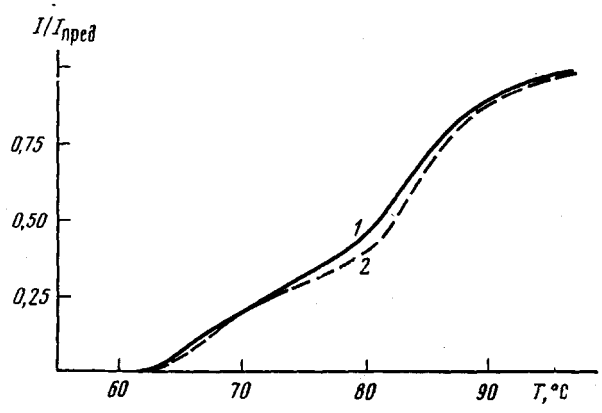

Рис. 4. Кривая температурного осаждения смеси полимеров (*1*) и сумма кривых индивидуального осаждения (*2*) полимеров «Алкокс» и С-6 при концентрации 10^{-4}% каждого образца в смеси и $2 \cdot 10^{-4}$% при индивидуальном осаждении

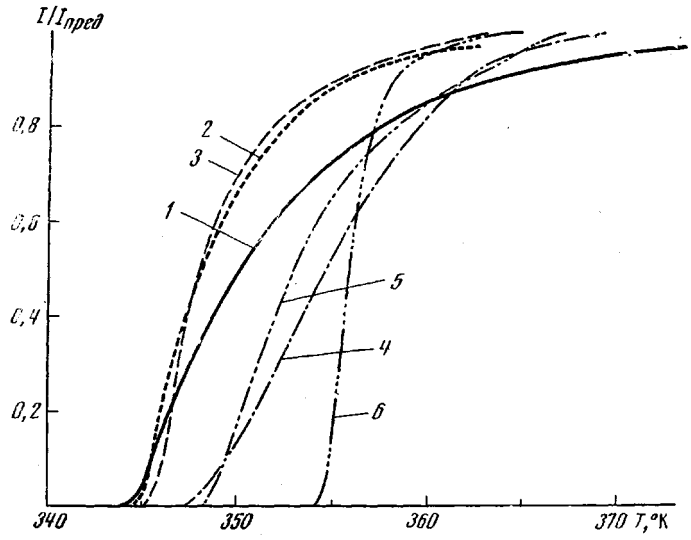

Рис. 5. Нормированные кривые температурного осаждения образцов «Алкокс» (*1*), С-1 (*2*), С-2 (*3*), WSR-C (*4*), С-5 (*5*) и С-4 (*6*)

пературной зависимостью растворимости, параметры уравнения (2) b и θ искали путем минимизации по методу Мейрона [21] среднеквадратического отклонения между экспериментальными значениями $\overline{M}_v$ и вычисленными по уравнению

$$\overline{M}_v^{\text{выч}} = \frac{b^2}{\theta^2}\left[\frac{\int_0^\infty w(y)\left(y-\frac{1}{\theta}\right)^{-2\alpha} dy}{\int_0^\infty w(y)\,dy}\right]^{1/\alpha} \qquad (3)$$

где $w(y)$ — дифференциальная кривая осаждения в виде функции от обратной температуры. Уравнение (3) есть обычное выражение для $\overline{M}_v$ после замены переменных $M = M(1/T_p)$ по уравнению (2).

Ниже представлены полученные значения коэффициентов согласно уравнению (2).

Коэффициенты	b	0
Приближение I	−16,94	343,6
Приближение II	−15,73	341,9

Результаты расчета молекулярных весов и ширины МВР приведены в таблице.

Следует подчеркнуть, что, несмотря на более корректный подход, чем калибровка по максимуму или половине выпадения [13], и очевидную простоту, такой вариант анализа кривых температурного осаждения не может быть безоговорочно принят. Наиболее нестрогим допущением является принятие полноты выпадения данной фракции при температуре, определяемой уравнением (2). В действительности из-за так называемого приборного уширения выпадению монодисперсного образца соответствует некоторый интервал температур, результатом чего является перекрывание фракции и отклонение кривой температурного осаждения от истинного МВР.

Приближение II. Учет перекрывания фракций. Проблема учета приборного уширения является довольно общей для задач, связанных с анализом экспериментальных кривых, получающихся в результате суммирования индивидуальных кривых известной формы. Такие проблемы возникают, например, при расшифровке кривых элюирования в ГПХ, анализе сложных полос в ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии и т. д. В связи с тем, что эти проблемы детально обсуждались в литературе [22], мы не будем на них останавливаться, но в решении задачи используем некоторые выводы более общего рассмотрения.

Допустим, что по достижении определенного температурного интервала монодисперсная полимерная фракция выпадает из раствора независимо от остальных фракций, а дифференциальная кривая осаждения ее описывается функцией $G(V, y)$, где V — текущая координата выпадения (температура, обратная температура, время и т. п.), а y — переменная, характеризующая расположение максимума кривой относительно оси V. Предполагается, что форма кривой $G(V)$ не зависит или слабо зависит от y, или, другими словами, кривые осаждения индивидуальных веществ в широком интервале молекулярных весов имеют одинаковую форму.

Связь между кривыми ТОП $F(V)$ и МВР $w(y)$, записанными в виде функций от обратной температуры, можно представить интегральным уравнением

$$F(V)=\int_{-\infty}^{\infty} w(y)G(V,y)dy, \qquad (4)$$

относящимся к типу уравнений Фредгольма первого рода.

Форму линии выпадения индивидуального вещества $G(V, y)$ можно в принципе найти, используя строго монодисперсные образцы, перекрывающие исследуемый интервал молекулярных весов. Такое решение в данном случае недоступно, в связи с чем использовали приближенный подход.

Из эксперимента следует, что кривые осаждения наиболее узких образцов, полученных анионной полимеризацией, имеют характерную асимметричную форму.

Есть основания полагать, что и для индивидуального вещества можно принять аналогичную форму кривой выпадения. Так, осаждение при более медленном повышении температуры приводит всегда к более симметричным кривым, и асимметрию можно связать, таким образом, с кинетикой и неравновесностью процесса выпадения. Очевидно, что при бесконечно медленном осаждении форма линии будет симметричной, вероятнее всего, колоколообразной функцией, отражающей в некотором смысле термодинамику равновесного осаждения. В качестве приближения использовали функцию

Гаусса

$$x_1(\xi) = \frac{H}{\sqrt{\pi}} e^{-H^2\xi^2}, \qquad (5)$$

где x_1 — дифференциальная кривая равновесного осаждения образца, H — параметр, отражающий ширину линии; ξ — текущий параметр. Этой функции можно придать в данном случае физический смысл функции распределения клубков в растворе по отношению к их критическому состоянию, в котором они образуют выпадающую фазу.

Чтобы учесть влияние скорости изменения температуры на форму кривой осаждения, предположим, что скорость осаждения монодисперсной фракции прямо пропорциональна концентрации этой фракции в растворе. Тогда легко показать, что дифференциальная кривая неравновесного осаждения доли макромолекул, выпадающих при равновесном осаждении в бесконечно узком интервале, будет иметь экспоненциальный вид

$$x_2(\xi) = \begin{cases} Qe^{Q\xi} & \xi<0 \\ 0 & \xi>0 \end{cases}$$

где параметр Q характеризует кинетику процесса выпадения, ξ — координата, обратная температуре.

Одновременный учет равновесной и неравновесной составляющих осаждения приводит к выражению для скорости выпадения в виде свертки

$$G(u) = \int_{-\infty}^{\infty} x_1(\xi) x_2(u-\xi) d\xi \qquad (6)$$

Подставив выражение для x_1 и x_2 и произведя замену переменных $\xi = z-y$; $u=V-y$, получим в окончательном виде функцию, описывающую форму линии индивидуального вещества

$$G(V, y) = \frac{HQ}{\sqrt{\pi}} \int_{V}^{\infty} e^{-Q(z-V)-H^2(y-z)^2} dz; \qquad \left(\int_{-\infty}^{\infty} G(V, y) dV = 1 \right) \qquad (7)$$

В этом выражении параметр H связан с полушириной линии, а Q отвечает за ее асимметрию: при увеличении Q линия становится более симметричной. Параметр y характеризует положение максимума кривой относительно оси V.

Попытка аппроксимировать экспериментальные кривые осаждения, заданные в дифференциальном виде, с помощью формулы (7) дает удовлетворительные результаты (рис. 6); расхождение не превышает 4% от высоты в максимуме. Полученные методом минимизации по схеме Меирона величины параметров H, Q и y приведены в таблице.

Сравнение параметров кривых, представленных в таблице, показывает, что величины H и y в ряду различных образцов заметно меняются, тогда как Q от природы образца зависит мало.

Эти факты подтверждают справедливость предположения относительно связи первых двух параметров соответственно с шириной распределения и расположением его максимума, а последнего — с кинетикой выпадения. В дальнейшем форму линии выпадения индивидуального вещества описывали уравнением (7) с параметрами $H=3{,}07\cdot10^5$, $Q=0{,}37\cdot10^5$, полученными для практически монодисперсного образца С-3.

Градуировку, как и в приближении I, искали в рамках уравнения (2) путем минимизации; значения коэффициентов приведены выше. Результаты расчета параметров МВР по второму методу даны в таблице; дифференциальные кривые МВР, полученные в двух разных приближениях, сопоставлены на рис. 7. Используемую в этом методе функцию $w(y)$ рассчитывали по формуле (13) (Приложение).

В настоящей статье мы считали преждевременным оценивать полученные функции МВР, тем более что рассматривался случайный набор полимеров. Отметим только безусловную чувствительность метода ТОП в выбранных условиях к ширине распределения и, в частности, удовлетворительное совпадение полученных значений $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ для анионных образцов с ожидаемыми из механизма полимеризации. Результаты расчета по второму приближению представляются по данным такого сопоставления более корректными.

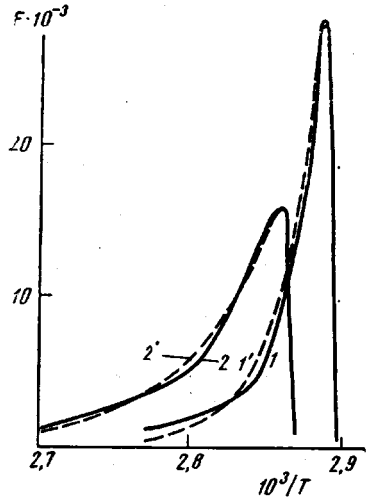

Рис. 6

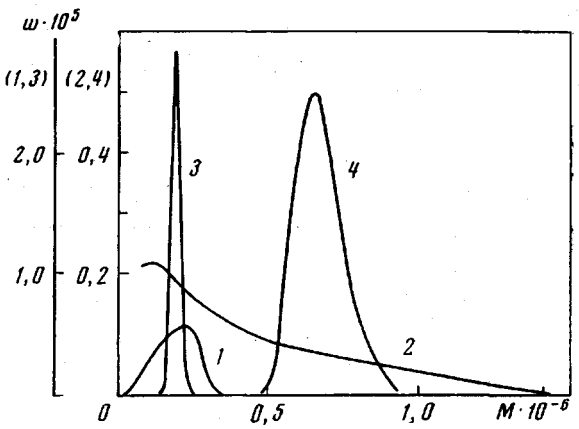

Рис. 7

Рис. 6. Дифференциальные кривые температурного осаждения образцов С-2 (*1*) и С-5 (*2*) и соответствующие им теоретические кривые (*1' 2'*), рассчитанные по формуле (7)

Рис. 7. Дифференциальные кривые МВР образцов С-4 (*1, 3*) и С-5 (*2, 4*), рассчитанные в приближениях I (*1, 3*) и II (*2, 4*)

Что касается наблюдаемых функций МВР, то их истинность можно подтвердить путем сопоставления с результатами других методов, скажем, ультрацентрифугирования или электронной микроскопии. Однако с точки зрения развития температурной турбидиметрии более привлекательно детальное исследование закономерностей, присущих выпадению полидисперсных полимеров и узких фракций из разбавленных растворов при понижении или повышении температуры с целью разработки более совершенных методов эксперимента и расчета. Необходимые для такого исследования образцы могут быть выбраны, в частности, из числа природных макромолекул.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Необходимо найти решение уравнения (4) с ядром (7)

$$F(V)=\frac{HQ}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} w(y)\int_{V}^{\infty} e^{-Q(z-V)-H^2(y-z)^2}\,dz\,dy \qquad (8)$$

1. Покажем, что в самом общем виде можно перейти от интегрального уравнения (8) к уравнению с более простым ядром гауссового типа. Для этого возьмем двухстороннее преобразование Лапласа от двух частей этого равенства

$$\overline{\overline{F(s)}}=\overline{w(s)}\frac{Q}{Q-s}e^{s^2/4H^2},$$

где

$$\overline{F(s)} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-sV} F(V)\,dV = \int_{0}^{\infty} e^{-sV} F(V)\,dV = \overline{F(s)}$$

$$\overline{w(s)} = \int_{0}^{\infty} e^{-sy} w(y)\,dy$$

Отсюда следует $\overline{F(s)} - \frac{1}{Q}\, s\overline{F(s)} = \overline{w(s)}\, e^{s^2/4H^2}$, и, взяв обратное преобразование Лапласа, получим

$$\Phi(V) = \frac{H}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} w(y)\, e^{-H^2(V-y)^2}\,dy, \tag{9}$$

где

$$\Phi(V) = F(V) - \frac{1}{Q}\frac{\partial F(V)}{\partial V} = \frac{\partial f(V)}{\partial V} - \frac{1}{Q}\frac{\partial^2 f(V)}{\partial V^2}$$

($f(V)$ — кривая ТОП в интегральном виде). Уравнение (9) легко решается итерационными [23] или другими [24] методами.

Ввиду того, что численное дифференцирование экспериментальной кривой, заданной по точкам, увеличивает их разброс, необходимо предварительно представить кривую ТОП в аналитическом виде, например аппроксимировать каким-нибудь рядом. Если же удастся описать функцию $f(V)$ степенным рядом, то решение $w(y)$ представляется в виде ряда по полиномам Эрмита, коэффициенты которого легко рассчитываются [24].

2. В нашем случае задача существенно упрощается вследствие того, что кривая ТОП в дифференциальном виде для всех исследованных образцов аппроксимируется функцией (7). Действительно, предположим, что можно найти набор параметров H_1, Q_1, y_1, для которого

$$F(V) = \frac{H_1 Q_1}{\sqrt{\pi}} \int_{V}^{\infty} e^{-Q_1(z-V) - H_1^2(y_1-z)^2}\,dz \tag{10}$$

Подставив это выражение в уравнение (8), получим

$$\frac{H_1 Q_1}{\sqrt{\pi}} \int_{V}^{\infty} e^{-Q_1(z-V) - H_1^2(y_1-z)^2}\,dz = \int_{0}^{\infty} w(y)\frac{HQ}{\sqrt{\pi}} \int_{V}^{\infty} e^{-Q(z-V) - H^2(y-z)^2}\,dz\,dy$$

Применим к обеим частям этого равенства двухстороннее преобразование Лапласа

$$e^{s^2/4H_1^2}\frac{Q_1}{Q_1 - s}\, e^{-sy_1} = \overline{w(s)}\frac{Q}{Q-s}\, e^{s^2/4H^2},$$

где $\overline{w(s)} = \int_{0}^{\infty} e^{-sy} w(y)\,dy$.

Отсюда

$$\overline{w(s)} = e^{s^2/4h^2} e^{-sy_1}\frac{Q_1(Q-s)}{Q(Q_1-s)}, \tag{11}$$

где $h^2 = \frac{H_1^2 H^2}{H^2 - H_1^2}$, или

$$\overline{w(s)} = \frac{Q_1}{Q}\, e^{s^2/4h^2} e^{-sy_1} + Q_1(1 - Q_1/Q)\frac{1}{Q_1 - s}\, e^{s^2/4h^2} e^{-sy_1} \tag{12}$$

Взяв от обеих частей уравнения (12) обратное преобразование Лапласа, получим

$$w(y)=\frac{hQ_1}{\sqrt{\pi}\,Q}\,e^{-h^2(y-y_1)^2}+\frac{hQ_1}{\sqrt{\pi}}\left(1-\frac{Q_1}{Q}\right)\int\limits_{y}^{\infty}e^{-Q_1(z-y)-h^2(y_1-z)^2}\,dz \qquad (13)$$

Таким образом, описав предварительно кривую ТОП функцией (10), т. е., определив для этой кривой характеристические параметры H_1, Q_1, y_1, можно рассчитать функцию МВР с помощью уравнения (13), в котором h определяется из (11), а H и Q характеризуют кривую осаждения индивидуального вещества.

Произведя замену переменных в соответствии с уравнением (2), где $y=1/T_p$ *, получим искомое МВР в виде функции от молекулярного веса.

В заключение авторы выражают благодарность С. Г. Энтелису за интерес к работе и плодотворное обсуждение.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. Booth, C. Price,* Polymer, *7*, 85, 1966.
2. *A. M. Affifi-Affat, J. N. Hay,* Europ. Polymer J., *8*, 289, 1972.
3. *A. Nakano, J. Minoura,* J. Appl. Polymer Sci., *15*, 927, 1971.
4. *D. H. Fisher, F. Rodriguez,* J. Appl. Polymer Sci., *15*, 2975, 1971.
5. *W. C. Feist, C. F. Southerland H. Tarkow,* J. Appl. Polymer Sci., *11*, 149, 1967.
6. *W. Heitz,* International Symposium on Macromolecules, Helsinki, 1972.
7. *D. R. Beech, C. Booth,* J. Polymer Sci., *7, A-2*, 575, 1969.
8. *R. W. Patterson, F. N. Abernathy,* J. Fluid Mech., *43*, 689, 1970.
9. *C. F. Cornet,* Polymer, *9*, 9, 1968.
10. *L. H. Tung,* J. Macromolec. Sci., *C6*, 51, 1971.
11. *И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин,* Докл АН СССР, *192*, 121, 1970.
12. *И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин,* Высокомолек. соед., *A13*, 666, 1971.
13. *M. G. Rayner,* Polymer, *10*, 827, 1969.
14. *F. W. Peaker, M. G. Rayner,* Appl. Polymer Symposia, *8*, 1, 1969; Europ. Polymer J., *6*, 107, 1970.
15. *F. E. Bailey, R. W. Callard,* J. Appl. Polymer Sci., *1*, 56, 1959.
16. *А. А. Соловьянов, К. С. Казанский,* Высокомолек. соед., *A12*, 2114, 1970.
17. *L. H. Cragg, H. van Oeve,* Canad. J. Chem., *39*, 203, 1961.
18. *O. F. Solomon, I. Z. Sjuta,* J. Appl. Polymer Sci., *6*, 686, 1962.
19. *G. Allen, C. Booth, S. J. Hurst, M. N. Jones, C. Price,* Polymer, *8*, 391, 1967.
20. *P. J. Flory,* Principles of Polymer Chemistry, New York, 1953.
21. *J. Meiron,* J. Opt. Soc. Amer., *55*, 1105 1965.
22. *L. H. Tung,* J. Appl. Polymer Sci., *10*, 375, 1966.
23. *Л. Я. Цлаф,* Вариационное исчисление и интегральные уравнения, «Наука», 1970.
24. *Ф. М. Морс, Г. Фешбах,* Методы теоретической физики, Изд-во иностр. лит., 1958.

* Метод определения параметров θ и b в уравнении (2) описан выше.