

УДК 541.64:539.199:536.7

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*B. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Б. Жураев,
А. Ф. Подольский, А. А. Таран*

Методами светорассеяния и вискозиметрии определены для поли- α -метилстирола ($\Pi\text{-}\alpha\text{-MC}$), полученного анионной полимеризацией, невозмущенные размеры K_0 (экстраполяция по Штокмайеру – Фиксману), число молекул растворителя, сорбируемое звеном полимерной цепи N_s , и плотность молекулярной упаковки полимера в различных растворителях. Обнаружено, что K_0 $\Pi\text{-}\alpha\text{-MC}$ растет с улучшением термодинамического качества растворителя. Обсуждается механизм влияния растворителя на K_0 поли- α -метилстирола с учетом энергии взаимодействия полимер – растворитель и величины N_s . Сделано предположение об энергетической эквивалентности изменения невозмущенных размеров под воздействием растворителя и температуры.

Влияние растворителя на равновесную гибкость (невозмущенные размеры) цепей является одним из наиболее интересных и в то же время наименее изученных проявлений межмолекулярного взаимодействия в растворах полимеров. О механизме этого влияния известно в настоящее время очень мало, что оправдывает чисто эмпирический подход к данной проблеме; лишь накопление экспериментального материала позволит наметить пути к ее решению.

В работе [1] изучена зависимость невозмущенных размеров цепей (и ряда других параметров) поли-2,4-диметилстирола ($\Pi\text{-DMC}$) от свойств растворителя и обсуждены возможные причины этого явления. Данная работа посвящена исследованию свойств поли- α -метилстирола ($\Pi\text{-}\alpha\text{-MC}$) в 12 растворителях и обсуждению данных, полученных для того и другого полимеров.

Образцы $\Pi\text{-}\alpha\text{-MC}$ были получены анионной полимеризацией мономера в ТГФ при -78°C с катализатором – динатрийтетрамер- α -метилстиролом (живой полимер). Синтез катализатора и методика проведения полимеризации описаны в работе [2].

Стереоизомерию образцов $\Pi\text{-}\alpha\text{-MC}$ определяли по спектрам протонного магнитного резонанса, снятых на ЯМР-спектрометре JEOL C-60HL при 180°C для 10%-ных растворов поли- α -метилстирола в *o*-дихлорбензоле. Содержание триад изо *I*, гетеро *H*, синдио *S* вычислено из сравнения интенсивностей соответствующих сигналов α -метильных групп и составляет в отдельных образцах $\Pi\text{-}\alpha\text{-MC}$: *I* – 10–14%, *H* – 46–49%, *S* – 39–42%. Отнесение сигналов метильных групп в спектрах ЯМР основано на результатах, полученных в работе [3] *.

Молекулярные массы M_w образцов $\Pi\text{-}\alpha\text{-MC}$ были определены в толуоле при комнатной температуре (22°C) методом светорассеяния на фотогониодиффузометре «Sofica».

Были исследованы шесть образцов с $M_w = 3.2 \cdot 10^4$ – $75 \cdot 10^4$. Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n , определенное методом гель-хроматографии, для изученных образцов составляло 1,05–1,12.

Измерения характеристической вязкости $[\eta]$ проводили в вискозиметре типа Оствальда при 25°C с временем истечения растворителей 60–190 сек. Плотность и показатель преломления использованных растворителей соответствовали табличным данным.

* Авторы выражают благодарность А. И. Кольцову и В. М. Денисову за снятие спектров ЯМР образцов поли- α -метилстирола.

Из полученных значений $[\eta]$ и \bar{M}_w были определены невозмущенные размеры молекул поли- α -метилстирола в различных растворителях по методу Штокмайера – Фиксмана [4]. Графические данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Измерения парциального удельного объема \bar{v} проводили при 25°C по методике, описанной в [5]. В циклогексане измерения \bar{v} и $[\eta]$ выполняли при 35°C.

Число молекул растворителя, сорбируемых одним звеном полимерной цепи, определяли методом светорассеяния из измерений \bar{M}_w полимера в чистом растворителе и в смесях растворитель – осадитель по методике, предложенной Ланге [6] и примененной нами в работе [1]. В качестве осадителей использовали ряд нормальных алифатических спиртов.

Параметр $K_b = \Phi'(\bar{R}_0^2/M)^{1/2}$ в соотношении $[\eta]_b = K_b M^{1/2}$, характеризующий относительные невозмущенные размеры клубков $(\bar{R}_0^2/M)^{1/2}$ (здесь \bar{R}_0^2 – средний квадрат радиуса инерции макромолекулы, $\Phi' = 3,96 \cdot 10^{24}$), был получен известной процедурой графической экстраполяции $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ к $M=0$ на основе соотношения [4]

$$[\eta]/M^{1/2} = K_b + 0,035 \Phi' B M^{1/2}, \quad (1)$$

где $B = \beta/M_0^2$, β – исключенный объем в данном растворителе звена (сегмента) цепи, M_0 – его молекулярная масса.

Недавние прямые измерения величины статистического сегмента цепи A для ПДМС и ПС [7] подтверждают различие A в термодинамически хороших и плохих растворителях, получаемое экстраполяцией $[\eta]/M^{1/2}$ к $M=0$ по методу [4].

Таблица 1

Некоторые параметры исследованных растворителей и экспериментальные данные для поли- α -метилстирола

Растворитель	δ_1 , кал ^{1/2} /см ^{3/2}	μ , дебаи	V_1 , см ³ /моль	$K_b \cdot 10^4$, г/см ³	$K_b \cdot 10^2$, г/см ³	a	N_s	\bar{v} , см ³ /г
Циклогексан	8,2	—	108	7,2	7,2	0,50	0,5	0,890
Бутилэтилкетон	8,3	2,7	144	7,5	7,5	0,41	—	—
Изоопропилбензол	8,6	—	139	8,9	3,6	0,60	1,0	0,885
Декалин	8,8	—	156	8,3	3,6	0,58	1,2	0,883
Толуол	8,9	0,4	106	9,7	2,6	0,64	1,2	0,874
Бензол	9,2	—	89	10,0	2,4	0,65	1,4	0,869
Тетрахлорэтилен	9,3	—	—	~8,9	—	0,61	—	—
Хлороформ	9,3	1,2	80	11,2	2,2	0,66	1,2	—
Хлорбензол	9,3	1,6	102	10,2	2,7	0,64	—	—
Дихлорэтан	9,9	2,0	79	9,3	3,0	0,62	0,7	—
Диоксан	10,0	—	83	9,8	3,6	0,60	0,9	0,887
Пиридин	10,7	2,2	—	~9,6	—	0,63	—	—

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что параметр $K_b = f(a)$ поли- α -метилстирола в ряду растворителей возрастает с улучшением их термодинамического качества, за меру которого принята величина показателя a в соотношении

$$[\eta] = K_b M^a \quad (2)$$

По характеру зависимости $K_b = f(a)$ (рис. 1) П- α -МС противоположен ПДМС, для которого K_b убывает с ростом a [1]. На причинах этого различия в поведении двух полимеров мы остановимся ниже.

Хотя Камиде и Мур [8] считают предложенную ими экстраполяцию графика $\lg K_b = f(a - 1/2)$ к $a = 1/2$ правомерной лишь в случае, когда R_0^2 не зависит от растворителя, для поли- α -метилстирола такая экстраполяция приводит к величине K_b , весьма близкой к ее значению в циклогексане (рис. 2). При использовании значений K_b , полученных в неидеальных растворителях, точки графика $\lg K_b = f(a)$ также группируются около прямой, пересекающей ось ординат рис. 2 в точке, близкой к величине K_b в циклогексане.

Следует, однако, иметь в виду, что значение K_b в соотношении (2) характеризует не индивидуальные свойства того или иного растворителя,

а указывает лишь, в какой мере взаимодействие с ним полимера проявляется в усилении набухания клубков по мере удлинения цепи. В связи с этим целесообразна попытка установить связь между свойствами полимера в растворителе и величинами, характеризующими непосредственно молекулы растворителя. В данное время можно указать, что-видимому, на три такие величины: параметр растворимости δ_1 (плотность энергии когезии жидкости равна δ^2), определяющий энергию межмолекулярного взаимодействия в чистом растворителе, мольный объем V_i , а для полярных жидкостей также дипольный момент молекул μ .

Ранее мы уже отмечали [5, 9, 10], что влияние дипольного момента μ , связанное с его поляризующим действием на звено цепи неполярного по-

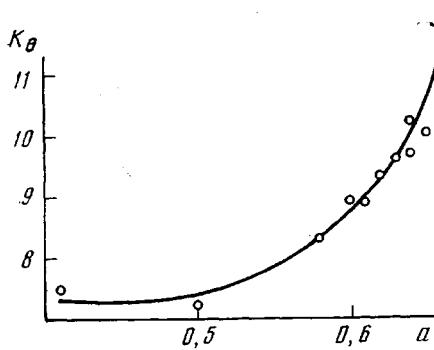


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $K_\theta \cdot 10^2$ от a для П- α -МС в различных растворителях
Рис. 2. Зависимость $\lg K_\eta$ (1) и $\lg K_\theta$ (2) от a для П- α -МС в различных растворителях

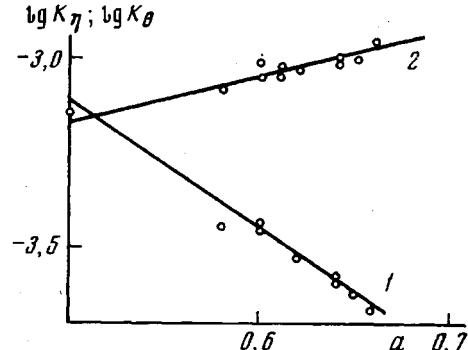


Рис. 2

лимера (или с диполь-дипольным взаимодействием в случае полярного полимера), сильно усложняет интерпретацию полной картины свойств данного полимера в широком наборе растворителей. Поэтому на данном этапе исследования взаимодействий в растворах полимера следует там, где это возможно, выяснить хотя бы направление специфического влияния полярности молекул растворителя. Что касается показателя a в выражении (2), как меры термодинамического качества растворителя (для данного полимера), то его величина включает все механизмы взаимодействия полимер — растворитель. Это видно, в частности, из того, что зависимость показателя a от δ_1 охватывается одной общей кривой независимо от полярности растворителей, по крайней мере, для неполярных или слабополярных полимеров (рис. 3, кривая 1). Максимуму a для П- α -МС отвечает δ_1 , равный параметру δ_2 полимера ($9,2-9,3 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$).

Рассмотрим теперь зависимость от δ_1 двух величин, имеющих прямое отношение к взаимодействию полимер — растворитель: числа N_s молекул последнего, сорбируемых (в среднем) одним звеном цепи, и парциального удельного объема полимера \bar{v} . Из зависимостей $N_s=f(\delta_1)$ и $\bar{v}=f(\delta_1)$ (рис. 3, кривые 2 и 3) видно, что максимальной сорбции полимером растворителя (N_s) и наиболее плотной упаковке полимера в растворе (минимуму \bar{v}) отвечает условие $\delta_1=\delta_2$, что соответствует и лучшему термодинамическому качеству растворителя a .

Причину параболического характера зависимости величин a , N_s и \bar{v} от δ_1 следует видеть в том, что изменение термодинамических функций, в частности внутренней энергии, при растворении полимера пропорционально $(\delta_1-\delta_2)^2$ (см., например, [10, 11]).

Можно предполагать особенно тесную связь между сорбцией молекул растворителя и плотностью молекулярной упаковки полимера в растворе. Зависимость \bar{v} от N_s особенно сильна для ароматических растворителей и

слабее для растворителей с насыщенной структурой (рис. 4). Причиной такого различия является, вероятно, специфика взаимодействия молекул ароматических растворителей с фенильной боковой группой полимера.

Интересно отметить, что в случае поли- α -метилстирола не удается установить сколько-нибудь заметного влияния размеров молекул растворителя (V_1) на обсуждаемые свойства полимера.

Обращаясь к зависимости невозмущенных размеров макромолекул от свойств растворителя, заметим, прежде всего, что усиление взаимодей-

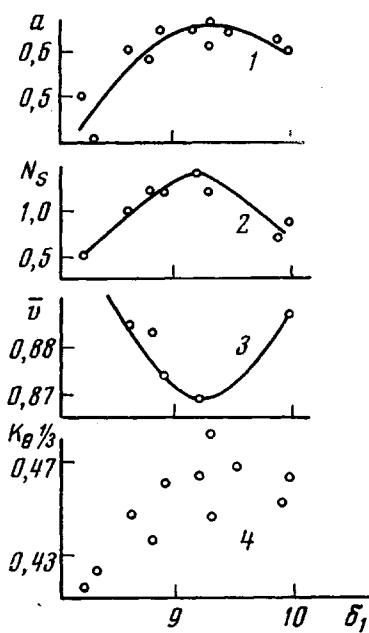


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость показателя a (1), числа сорбируемых молекул N_s (2), парциального удельного объема \bar{v} (3) и $K_\theta^{1/3}$ (4) от параметра δ_1

Рис. 4. Зависимость \bar{v} от N_s для П- α -МС в ароматических (1) и неароматических (2) растворителях

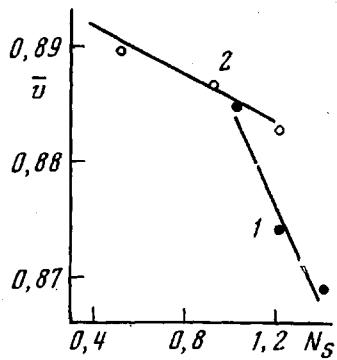


Рис. 4

ствия с ним П- α -МС смещает распределение вращательных (изомерных) состояний звеньев цепи в сторону увеличения доли менее свернутых конформаций [12, 13], тогда как для поли-2,4-диметилстирола имеет место обратное [1]. Таким образом, наличие у П- α -МС α -метильной группы существенно изменяет энергетический баланс взаимодействий в цепи, который (как мы увидим ниже) должен включать и сорбционные взаимодействия. Характерно, что для другого полимера с α -метильной группой — ПММА невозмущенные размеры клубков в термодинамически плохих растворителях также оказываются меньшими, чем в хороших [14].

Обращает на себя внимание также, что в растворах ниже θ -точки ($a < 0,5$) дальнейшее ухудшение качества растворителя не влияет на гибкость цепи: в бутилэтилкетоне ($a \approx 0,4$) и циклогексане ($a = 0,5$) значения K_θ в пределах погрешности измерений совпадают.

Следовательно, в области слабого взаимодействия полимера с растворителем последний уже не влияет на равновесную гибкость П- α -МС.

Связь между $K_\theta^{1/3}$ и δ_1 (рис. 3, 4) не имеет, однако, столь выраженного характера, как между K_θ и a ; имеется лишь тенденция к увеличению $K_\theta^{1/3}$ с приближением δ_1 к δ_2 . Это может означать, что δ_1 не является единственным фактором, определяющим невозмущенные размеры макромолекулы в растворе, и должны существовать дополнительные причины изменения $K_\theta^{1/3}$.

Поскольку для объяснения влияния растворителя на невозмущенные размеры макромолекул предложены лишь общие теоретические сообра-

жения [15, 16], а более детализированные представления Бурхарда [17] не согласуются с данными, полученными для поли- α -метилстиrolа [1], мы пытаемся здесь выяснить, возможно ли связать величину $K_0^{1/2}$ с энергией взаимодействия полимер — растворитель.

Измерение внутренней энергии при растворении полимера, пропорциональное $(\delta_1 - \delta_2)^2$, совместно с энтропией смешения определяет термодинамические свойства раствора в целом. При обсуждении влияния растворителя на конформационный набор звеньев цепи следует, очевидно, обратиться непосредственно к энергии взаимодействия звена с его окружением. Энергию межмолекулярного взаимодействия в жидкости характеризует величина δ_2^2 , а для смеси (по крайней мере неполярных компонентов) — $\delta_1\delta_2$ [11]. Переход звена полимерной цепи из раствора в гидрированном мономере в данный растворитель связан с разностью энергий его взаимодействия с окружением (на моль звеньев) $V_2 (\delta_2\delta_1 - \delta_2^2)^*$, где V_2 — мольный объем полимера. Так как набор растворителей в данной работе включал жидкости как с $\delta_1 < \delta_2$, так и с $\delta_2 > \delta_1$, разность $(\delta_2\delta_1 - \delta_2^2)$ имеет и положительные, и отрицательные значения. Предположение о зависимости гибкости цепи $K_0^{1/2}$ от энергии взаимодействия с окружением нельзя согласовать с близостью значений $K_0^{1/2}$ в растворителях с $\delta_1 < \delta_2$ и $\delta_1 > \delta_2$ (см., например, K_0 в диоксане и толуоле, табл. 1). Указанная неоднозначность устраняется, если учесть дополнительную энергию взаимодействия звена цепи с некоторым числом N_s сорбированных молекул растворителя. Энергия сорбции E_s была определена Ланге [18] по температурной зависимости N_s для ПС в толуоле и оказалась равной 0,9 ккал/моль. Поскольку N_s зависит от качества растворителя (рис. 3, кривая 2), эта величина должна иметь максимальное значение N_s^0 при $\delta_1 = \delta_2$ (в гидрированном мономере). С учетом сорбции полное изменение энергии взаимодействия звена полимера с его окружением ΔE (на моль звеньев) будет равно

$$\Delta E = V_2\delta_2(\delta_1 - \delta_2) + E_s(N_s - N_s^0) \quad (3)$$

Величина E_s , в принципе, специфична для данной пары полимер — растворитель. Хотя она определена только для одной такой пары, мы будем, тем не менее, в первом приближении считать ее близкой для различных систем (что справедливо, по-видимому, лишь для неполярных полимеров и растворителей) и равной ~ 1 ккал/моль.

Представим ΔE в виде

$$\Delta E = -V_2\delta_2[(\delta_2 - \delta_1) + \gamma(N_s - N_s^0)], \quad (3a)$$

где $\gamma = E_s/\delta_2 V_2$. С величиной ΔE мы и сопоставили значения $K_0^{1/2}$ для П- α -МС и ПДМС в различных растворителях (табл. 2). При этом примем $\gamma = 1$ ккал^{1/2}/см^{3/2}, так как для этих полимеров $\delta_2 \approx 10$ ккал^{1/2}/см^{3/2} и $V_2 \approx 100$ см³/моль. Значение N_s^0 можно получить методом последовательных приближений с помощью зависимости $N_s = f(\Delta E)$ или экстраполяцией к $\delta_1 = \delta_2$ зависимости $N_s = f(|\delta_1 - \delta_2|)$. Зависимость $K_0^{1/2}$ от ΔE изображена на рис. 5, а. Если исключить точки, отвечающие полярным растворителям, для которых энергия взаимодействия может отличаться от $\delta_1\delta_2 V_2$, а энергия сорбции, по-видимому, значительно превышает 1 ккал/моль [18], монотонную зависимость $K_0^{1/2} = f(\Delta E)$ можно аппроксимировать прямой линией, наклон которой характеризует «энергетический коэффициент» невозмущенных размеров клубков $dK_0^{1/2}/K_0^{1/2}d(\Delta E)$. Вычисление, при котором принято $\delta_2 = -9,3$ ккал^{1/2}/см^{3/2} и $V_2 = 104$ см³/моль для поли- α -метилстиrolа и $\delta_2 = 9,0$ ккал^{1/2}/см^{3/2} и $V_2 = 126$ см³/моль для поли-2,4-диметилстиrolа, дает $dK_0^{1/2}/K_0^{1/2}d(\Delta E) = -0,6 \cdot 10^{-4}$ для первого полимера и $-0,8 \cdot 10^{-4}$ для второго.

* Это справедливо, конечно, лишь в рамках квазирешеточной модели жидкости, когда, пренебрегая трудно поддающимися учету конкретными условиями молекулярной упаковки, считают координационное число Z в различных растворителях одинаковым.

Сопоставим полученные значения «энергетического коэффициента» невозмущенных размеров клубков с аналогичными величинами, получаемыми при изменении температуры раствора. В этом случае приращение размеров следует относить к энергии $C_r T$, где C_r – часть мольной теплоемкости полимера, связанная с вращательными переходами, обусловливающими изменение конформации звеньев, а следовательно, и величину $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$. Надежные расчетные данные для величины C_r отсутствуют. Оценка ее для ПЭ дает $C_r = 1$ кал/моль·град при 300° К [19], что составляет

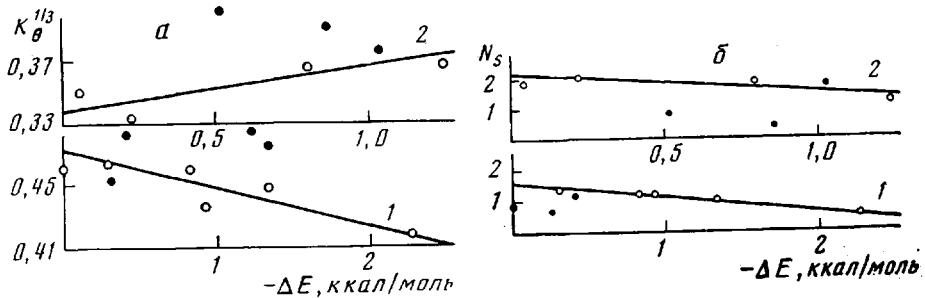


Рис. 5. Зависимость $K_\theta^{1/3}$ (а) и N_s (б) от ΔE для П- α -МС (1) и ПДМС (2) в неполярных (светлые кружки) и полярных (темные кружки) растворителях

~6,5% полной теплоемкости C_p . Для полимеров с более сложной структурой звена цепи эта доля должна быть меньше, так что для полимеров, о которых идет речь, можно принять величину $C_r \approx 2$ кал/моль·град (теплоемкость П- α -МС в растворе, измеренная методом, описанным в [20], составляет 45 кал/моль·град). Температурный коэффициент dR/RdT для П- α -МС и ПДМС был вычислен нами по величине $d[\eta]/[\eta]dT$ в термодинамически хорошем растворителе – толуоле (между 25 и 75° С) и оказался равным $-3 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$. (Для сравнения укажем, что для ПС в растворе получено $dR/RdT = 2,8 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ [21].) Таким образом, для коэффициента dR/RdT получаем величину $\approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ (кал/моль) $^{-1}$, которая достаточно близка по абсолютной величине к значениям коэффициентов $dK_\theta^{1/3}/K_\theta^{1/3} d(\Delta E)$, полученным выше. Произведенная оценка указывает на энергетическую эквивалентность изменения невозмущенных размеров полимерной цепи под влиянием температуры или взаимодействия со средой (растворителем).

Далее представляет интерес выяснить характер связи между числом N_s сорбируемых звеном цепи молекул данного растворителя и величиной ΔE . На рис. 5, б представлена зависимость N_s от ΔE для

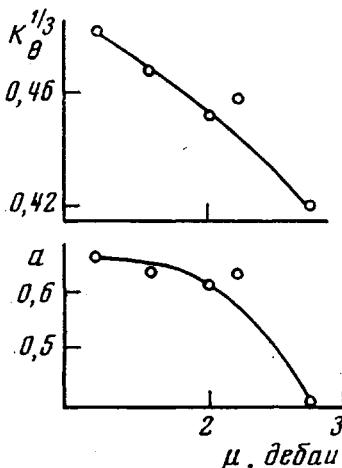


Рис. 6. Зависимость $K_\theta^{1/3}$ и a для П- α -МС от дипольного момента растворителя

П- α -МС и ПДМС. В обоих случаях зависимость $N_s = f(\Delta E)$ представляет (для неполярных растворителей) нисходящую прямую. По наклону прямой можно оценить величину $d(\Delta E) dN_s$, составляющую ~2,0 ккал/моль для П- α -МС и 1,7 ккал/моль для ПДМС, что в 1,5–2 раза больше «чистой» энергии сорбции толуола на ПС [19]. Следует, однако, иметь в виду, что ΔE наряду с энергией сорбции включает также изменение энергии взаимодействия звена с окружением, что и определяет величину $d(\Delta E)/dN_s$.

Монотонный характер зависимости $N_s = f(\Delta E)$ имеет очевидный физический смысл: уменьшение N_s в ряду растворителей есть прямое следствие ослабления взаимодействия звеньев полимера с их низкомолекулярным окружением. Характер зависимости $K_0^{1/3}$ и N_s от ΔE позволяет предположить, что десорбция молекул растворителя может являться частью механизма, приводящего к изменению невозмущенных размеров полимерной цепи при повышении температуры.

Таблица 2
Значения $(\delta_2 - \delta_1)$, $(N_s^0 - N_s)$ и ΔE для поли- α -метилстирола
и поли-2,4-диметилстирола в различных растворителях

Растворитель	П- α -МС ($N_s^0 = 1,6$)			ПДМС ($N_s^0 = 2,2$)		
	$\delta_2 - \delta_1$	$N_s^0 - N_s$	$-\Delta E$, кал/моль	$\delta_2 - \delta_1$	$N_s^0 - N_s$	$-\Delta E$, кал/моль
Бензол	0,1	0,2	310	-0,2	0,25	57
Толуол	0,4	0,4	830	0,1	0,1	228
Дихлорэтан	-0,6	0,9	310	-0,9	1,35	515
Хлороформ	0	0,4	415	-	-	-
Диоксан	-0,7	0,7	0	-1,0	1,75	860
Тетрахлорметан	-	-	-	0,4	0,3	800
Декалин	0,5	0,4	930	-	-	-
Изопропилбензол	0,7	0,6	1340	-	-	-
Бутилацетат	-	-	-	0,5	0,4	1030
<i>n</i> -Ксиол	-	-	-	0,2	0,9	1250
Циклогексан	1,1	1,1	2280	-	-	-

В случае поли- α -метилстирола представляется также возможным проследить за влиянием полярности молекул растворителя на взаимодействия в растворе, определяющие как термодинамическое качество растворителя, так и гибкость полимерной цепи. Так, на рис. 6 изображена зависимость показателя a в выражении (2) и величины $K_0^{1/3}$ для П- α -МС от величины дипольного момента μ молекул растворителя. С увеличением μ $K_0^{1/3}$ и a убывают, причем a — особенно быстро при $\mu > 2$ дебаев. Дондосом и Бенуа [14] было высказано предположение о возможном образовании замыкающихся на звеньях макромолекулы цепочек из полярных молекул растворителя, что должно проявляться в уменьшении невозмущенных размеров $K_0^{1/3}$. Не исключен, однако, и другой механизм влияния μ на гибкость полярных полимеров — через непосредственное диполь-дипольное взаимодействие звеньев цепи с полярным окружением, изменяющее их конформацию. С повышением температуры величина $K_0^{1/3}$ в обоих случаях будет приближаться к ее значению в неполярном растворителе либо вследствие распада ассоциированных цепочек растворителя [14], либо вследствие десорбции его с полимера. В данной работе мы имеем дело со слабополярными полимерами, и влияние величины μ на $K_0^{1/3}$ П- α -МС является, по-видимому, вторичным эффектом, сопровождающим ухудшение термодинамического качества растворителя (рост разности $|\delta_2 - \delta_1|$, уменьшение a) по мере возрастания μ [22].

Таким образом, можно отметить приблизительно параболический характер зависимости от параметра растворителя δ_1 таких свойств П- α -МС, как показатель a в соотношении (2), парциальный удельный объем \bar{v} , число N_s сорбируемых звеном цепи молекул растворителя. Невозмущенные размеры цепей П- α -МС и число N_s являются линейной функцией энергии взаимодействия звена цепи с молекулами низкомолекулярного окружения, включающей энергию сорбции последних на полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Б. Жураев, *Europ. Polymer J.*, **11**, 341, 1975; Высокомолек. соед., **A17**, 2682, 1975.
 2. A. F. Podolsky, R. Ch. Dashkin, A. A. Korotkov, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-1, 2259, 1971.
 3. K. C. Ramey, G. L. Statton, *Makromolek. Chem.*, **85**, 287, 1965.
 4. W. H. Stockmayer, M. F. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137, 1963.
 5. Т. Н. Некрасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **A15**, 2429, 1973.
 6. H. Lange, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **199**, 128, 1964.
 7. В. Е. Эскин, С. Я. Магарик, А. И. Григорьев, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., **A19**, № 5, 1971.
 8. K. Kamide, W. R. Moore, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 809, 1964.
 9. В. Е. Эскин, Н. А. Андреева, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., **A17**, 1103, 1975.
 10. В. Е. Эскин, У. Б. Жураев, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., **A18**, 2529, 1976.
 11. Г. Моравец, *Макромолекулы в растворе*, «Мир», 1967.
 12. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, *Конформация макромолекул*, «Наука», 1963.
 13. П. Флори, *Статистическая механика цепных молекул*, «Мир», 1971.
 14. A. Dondos, H. Benoit, *Makromolek. Chem.*, **129**, 35, 1969; *Macromolecules*, **4**, 279, 1971.
 15. S. Lifson, J. Oppenheim, *J. Chem. Phys.*, **33**, 109, 1960.
 16. A. Vrij, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 1627, 1969.
 17. W. Burhard, *Makromolek. Chem.*, **50**, 20, 1961.
 18. H. Lange, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **209**, 29, 1966.
 19. Е. Вундерлих, Г. Баур, *Теплоемкость линейных полимеров*, «Мир», 1972.
 20. А. И. Кипнер, Г. В. Котельников, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **A18**, 1173, 1976.
 21. T. A. Orofino, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4340, 1966.
 22. L. A. Utracki, *Polymer J.*, **3**, 551, 1972.
-