

УДК 541.64:539.199:532.77:543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ
МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СПИНОВОЙ МЕТКИ**

Шаулов А. Ю., Харитонов А. С., Кокорин А. И.

Исследованы зависимости среднего расстояния между звенями цепи или средней концентрации спин-меток в объеме макромолекулярного клубка от концентрации полимера ($c_p=0,001-0,7 \text{ г/см}^3$) в растворах различного термодинамического качества, а также в твердом аморфном полимере. Показано, что в интервале исследованных условий размер клубка, принятого гауссовым, больше θ -размера, а в твердом полимере размер клубка близок к θ -величине. Рассмотрены модели концентрированных растворов полимеров.

Одним из основных уровней рассмотрения структуры концентрированных растворов полимеров является конформационное состояние макромолекул, под которым мы подразумеваем размеры макромолекулярного клубка, а также распределение фрагментов полимерной цепи как относительно собственной, так и относительно «чужой» макромолекулы.

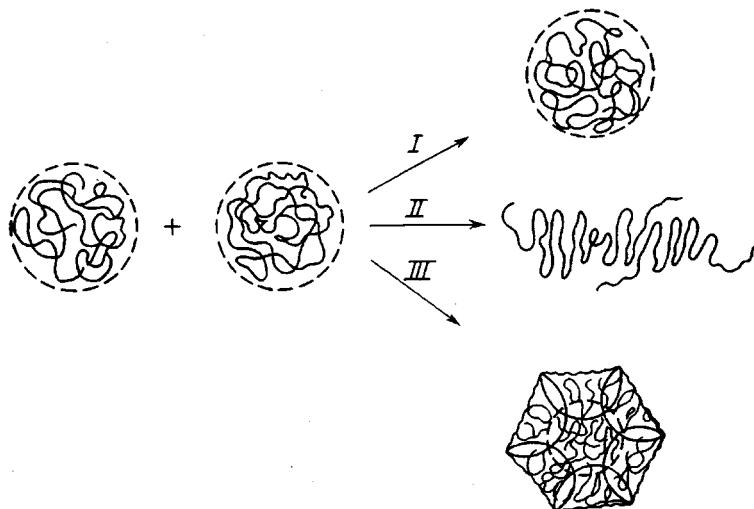


Рис. 1. Двухмерные модели структуры концентрированных растворов полимеров (см. текст)

Современные представления о структуре концентрированных растворов полимеров можно разбить на три направления (рис. 1). Согласно первому, в полимерных растворах цепи хаотически переплетены и составляют равномерное среднестатистическое распределение по всему объему, при этом распределение сегментов цепи остается гауссовым. Среднеквадратичное расстояние же между концами цепи должно соответствовать θ -размерам (рис. 1, модель I) [1].

Согласно другому направлению (рис. 1, модель II), уже в разбавленных растворах макромолекулы существенно меняют конформацию, обретая определенную упаковку фрагментов цепи, отличную от гауссовой. Такое поведение макромолекул обусловливает пачечное строение раствора [2] и приводит к модели «складчатой фибриллы», описывающей релаксационные и структурные особенности аморфного полимера [3].

Авторы, придерживающиеся третьего направления, полагают, что макромолекулярные клубки с концентрированием раствора обособляются, обретая автономию и тем самым создавая ячеистую структуру, состоящую из клубков с ограниченной степенью взаимопроникновения. Распределение сегментов цепи в объеме клубка становится уiformным, т. е. равномерным, а размеры клубка оказываются ниже θ -величины [4–7].

Очевидно, что эти модели принципиально отличаются, и в основе их лежат различные воззрения на поведение макромолекулы в растворе. Ключом к решению проблемы является другая задача, которая рассматривает глубину взаимопроникновения клубков и изменение конформационного состояния макромолекул в зависимости от концентрации полимера и в растворителях различного термодинамического качества.

Изучению концентрационной зависимости размеров клубка или степени его набухания α посвящен ряд теоретических работ, результатом которых явился вывод об уменьшении α с концентрацией полимера [8–13].

Цель настоящей работы – определение зависимости среднего расстояния между звенями цепи или средней концентрации в объеме полимерного клубка $c_{кл}$ от концентрации полимера в растворителях разного термодинамического качества.

В работе использован метод спиновой метки, позволяющий по диполь-дипольному уширению линий ЭПР в условиях заторможенной подвижности ($T=77^{\circ}\text{K}$) определять локальную концентрацию парамагнитных частиц $c_{лок}$, в данном случае химически привитых к полимерной цепи [14, 15]. Наблюдая локальную концентрацию «спин-облака», можно изучать как изменение его размеров в различных условиях, так и особенности межмолекулярного взаимодействия.

Логика исследования заключается в следующем: во-первых, выбор и обоснование системы спин-меченный полимер – растворители, и, во-вторых, изучение зависимости локальной концентрации меток в объеме одиночного клубка от концентрации немеченого полимера в различных растворителях.

В работе использовали аморфный линейный спин-меченный полиглицидилметакрилат (ПГМА) со среднестатистическим периодом между метками $\sigma=6, 10, 15, 25$ мономерных звеньев [16]. Молекулярная масса ПГМА 100 000 (степень полимеризации $P=690$).

В качестве растворителей использованы свежеперегнанный толуол и хлороформ, стабилизированный спиртом. Время выдержки растворов составляло не менее двух недель.

При исследовании спинового обмена полирадикалов в концентрированных растворах показано, что меченный и немеченный ПГМА в хлороформе хорошо совместимы [17].

Спектры сняты на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона ЭПР-2М.

Использованный в работе метод определения локальной концентрации парамагнитных меток или среднего расстояния между ними заключается в определении уширения линии ЭПР при дипольных электрон-электронных взаимодействиях парамагнитных фрагментов. Ввиду того, что величина уширения с приемлемой точностью может быть измерена лишь при расстояниях $r < 50 \text{ \AA}$, то при исследовании полимерных систем необходимо, чтобы число меток на цепи было достаточно высоким. Это позволяет осуществить измерение внутримакромолекулярных дипольных взаимодействий, отражающих размеры клубка, и, кроме того, дает возможность исследования межмолекулярных взаимодействий в слабоконцентрированных растворах.

На примере полирадикала с $\sigma=25$ мономерных звеньев было показано, что межмакромолекулярные взаимодействия наблюдаются лишь в высококонцентрированных растворах при $c_{\text{пр}}=0,35-0,64 \text{ г}/\text{см}^3$ растворителя. Поэтому для изучения растворов меньшей концентрации следует использовать полимеры с большим числом меток. В дальнейших измерениях применен полирадикал с $\sigma=6$ мономерных звеньев.

К растворителям, использованным в процессе работы, предъявлялось два основных требования. Первое, растворители должны быть стеклюющиеся, так как только в этом случае наблюдается картина, наиболее

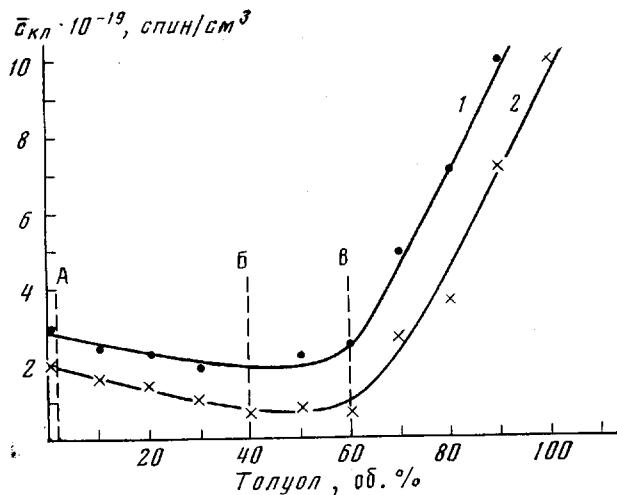


Рис. 2. Зависимость средней концентрации меток в объеме клубка от соотношения компонентов смеси хлороформ — толуол для спин-меченого ПГМА с $\sigma=6$ (1) и 10 (2) мономерных звеньев ($c_{\text{пр}}=0,005 \text{ г}/\text{см}^3$)

близкая к мгновенному «слепку» раствора, и второе — должны обладать различным термодинамическим качеством по отношению к исследуемому полимеру.

Крайним выражением термодинамического качества растворителя является «хороший» растворитель и осадитель. Комбинируя их в определенном соотношении, можно получать смеси соответствующего качества. Нами были использованы смеси «хорошего» растворителя — хлороформа и растворителя, близкого по свойствам к осадителю — толуола.

Оценить способность раствора к стеклованию можно по равномерности распределения низкомолекулярного радикала, т. е. по наименьшему значению его локальной концентрации $c_{\text{лок}}$ в замороженной матрице. Очевидно, что наиболее равномерное распределение должно быть при равенстве $c_{\text{лок}}$ средней концентрации радикала в системе.

С целью подбора состава смеси, отвечающего перечисленным требованиям, были изучены спектры ЭПР радикала R—COOH и спин-меченого полимера ($\sigma=6$ и 10 мономерных звеньев) при малых концентрациях последнего в хлороформе и толуоле, а также в их смесях. Оказалось, что наименьшая локальная концентрация радикалов и меток наблюдается при объемном соотношении хлороформ : толуол 0,6 : 0,4 (рис. 2). Влияние сольватации на приращение параметра спектра ЭПР $\Delta(d_1/d) = A c_{\text{лок}}$ (где A — градуировочный коэффициент пропорциональности) в смесях учитывали соответствующими эмпирическими соотношениями, связывающими величину константы сверхтонкого взаимодействия с измеряемым параметром [15].

Анализируя зависимость $\bar{c}_{\text{кл}}$ от соотношения компонентов смеси, видно сильное увеличение этого параметра с увеличением концентрации то-

луола, которое можно объяснить уменьшением размера клубка с «ухудшением» качества растворителя. При этом отсутствуют искажения величины $\bar{c}_{\text{кл}}$ за счет кристалличности матрицы, так как толуол и его смеси, начиная с объемной доли в хлороформе 0,4, являются стеклюющимися растворителями. При измерении $\bar{c}_{\text{кл}}$ в «хорошем» растворителе, кристаллизующимся при замораживании, наблюдается некоторое увеличение этого параметра за счет выталкивания полимера из поликристаллической матрицы.

Таким образом, из этих данных следует, что используемый метод является пригодным для измерения зависимости размера макромолекулы от термодинамических свойств растворителя.

На основании зависимости $\bar{c}_{\text{кл}}$ от состава смеси были выбраны три растворителя, которые могут быть расположены в порядке «ухудшения» их термодинамического качества: хлороформ (растворитель А), смесь хлороформа:толуол в объемном соотношении 0,6 : 0,4 (растворитель Б) и 0,4 : 0,6 (растворитель В). В этой серии хлороформ является в условиях измерения кристаллизующимся, а два последних — стеклюющимися растворителями. «Ухудшение» качества растворителя с увеличением доли толуола было показано измерением сдвиговой вязкости 0,5 вес.% растворов полирадикала $\eta_A > \eta_B > \eta_V$.

Среднюю концентрацию боковых групп-меток $\bar{c}_{\text{кл}}$ в объеме клубка $V_{\text{кл}}$ можно связать с его размерами — среднеквадратичным радиусом инерции $\langle \bar{S} \rangle^2$ или расстоянием между концевыми группами $\langle \bar{h} \rangle^2$

$$\bar{c}_{\text{кл}} = \frac{N_R}{V_{\text{кл}}}, \quad (1)$$

где N_R — число меток в клубке.

Число меток в клубке связано со степенью полимеризации макромолекулы P и периодом между метками с соотношением

$$N_R = \frac{P}{\sigma} \quad (2)$$

Принимая форму клубка сферической и подставив уравнение (2) в уравнение (1), получим выражение для усредненного квадрата радиуса инерции

$$\langle \bar{S} \rangle^2 = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{P}{\sigma \bar{c}_{\text{кл}}} \right)^{2/3} \quad (3)$$

Используя соотношение Дебая $\langle \bar{S} \rangle^2 = 1/\epsilon \langle \bar{h} \rangle^2$ [18], получим уравнение, связывающее $\langle \bar{h} \rangle^2$ свободно-сочлененной цепи с $\bar{c}_{\text{кл}}$ при равномерном распределении меток

$$\langle \bar{h} \rangle^2 = 6 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{P}{\sigma \bar{c}_{\text{кл}}} \right)^{2/3} \quad (4)$$

Ввиду того, что в растворах, обладающих достаточно высокой подвижностью, происходит усреднение диполь-дипольных взаимодействий [19], то для их проявления подвижность радикалов нужно уменьшать охлаждением системы до температуры жидкого азота. Использование этого приема при исследовании полимерных растворов может привести к ряду нежелательных последствий: с одной стороны, к выпадению полимера при сильном охлаждении раствора, выражающемся как в изменении размеров полимерного клубка, так и в появлении элементов гетерогенности — «налипаний» цепей друг на друга, а с другой стороны — к расслоению бинарной смеси растворителей, обладающих верхней критической точкой.

Выпадение полимера при сильном охлаждении раствора можно проанализировать по зависимости $\bar{c}_{\text{кл}}$ полирадикала от его концентрации в области малых значений (рис. 3), когда среднестатистическое расстояние

между центрами тяжести клубков превышает сумму их радиусов, и сравнению экспериментальных значений с расчетной величиной для θ -условий $\bar{c}_{\text{кл}}^{\theta}$.

Расчет $\bar{c}_{\text{кл}}^{\theta}$ проводили следующим образом. Считая, что метки расположены в узлах куба, можно записать $\bar{c}_{\text{кл}}=V_{\text{кл}}^{-3}$. За радиус клубка принимаем его радиус инерции, который выразим через расстояние между концами макромолекулы.

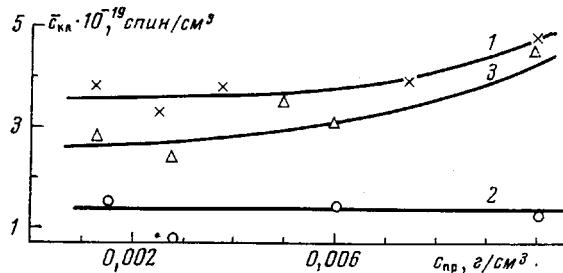


Рис. 3. Зависимость средней концентрации меток в объеме клубка от концентрации полирадикала для растворителей различного термодинамического качества: А (1), Б (2) и В (3)

Квадрат среднестатистического расстояния между концами свободно-сочлененной цепи бесконечной длины равен [20]

$$\langle h_0 \rangle^2 = C_\infty l^2 n, \quad (5)$$

где C_∞ — коэффициент, отражающий жесткость реальной цепи, в наших расчетах, основываясь на данных по полимерам близкого к нашему строения, мы приняли $C_\infty=9$ [20], n — число атомов главной цепи; l — средний квадрат расстояния между атомами главной цепи, для связи С—С $l=1,54 \text{ \AA}$.

Исходя из вышеизложенного, запишем приближенное выражение, связывающее среднюю концентрацию звеньев в объеме клубка со степенью полимеризации макромолекулы конечной длины, т. е. связав n со степенью полимеризации уравнением

$$n=mP, \quad (6)$$

где m — число атомов мономера, входящих в скелет главной цепи

$$\bar{c}_{\text{кл}}^{\theta} = \frac{3}{4\pi\sigma} \left(\frac{6}{C_\infty m l} \right)^{1/2} P^{-1/2} \quad (7)$$

Согласно полученным данным, для растворителей А и В наблюдается независимость $\bar{c}_{\text{кл}}$ от концентрации полирадикала ($0,0075 \text{ г/см}^3$), а значения $\bar{c}_{\text{кл}}$, $\bar{c}_{\text{кл(A)}}=3,5 \cdot 10^{19} \text{ спин/см}^3$, $\bar{c}_{\text{кл(B)}}=1,3 \cdot 10^{19} \text{ спин/см}^3$ большей расчетной θ -величины $\bar{c}_{\text{кл}}^{\theta}=8 \cdot 10^{19} \text{ спин/см}^3$. В случае же выпадения полимера и сильного изменения размеров клубка должно быть справедливо соотношение $\bar{c}_{\text{кл}} > \bar{c}_{\text{кл}}^{\theta}$. Для В растворителя, хотя и наблюдается заметный рост $\bar{c}_{\text{кл}}$ с концентрацией полирадикала, что свидетельствует о неоднородности распределения его в растворе, абсолютная величина также выше расчетной. Отсюда можно сделать вывод о том, что методика эксперимента не вводит заметных искажений в получаемые результаты.

Отметим также, что из соотношения $\bar{c}_{\text{кл(A, B, V)}} < \bar{c}_{\text{кл}}^{\theta}$ следует, что время релаксации макромолекулы и выделения ее в отдельную фазу превышает время охлаждения раствора до твердого состояния, составляющее несколько секунд.

Ранее было показано, что при охлаждении бинарных смесей использованных нами растворителей не наблюдается фазового разделения [21].

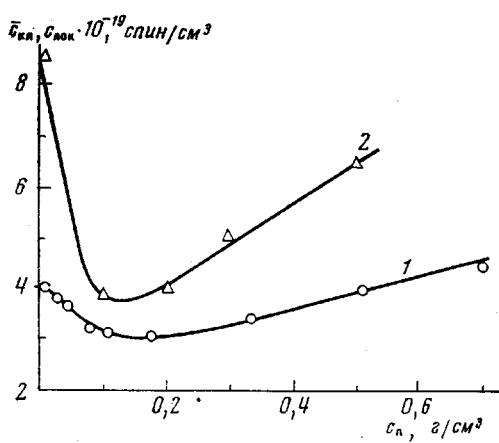


Рис. 4

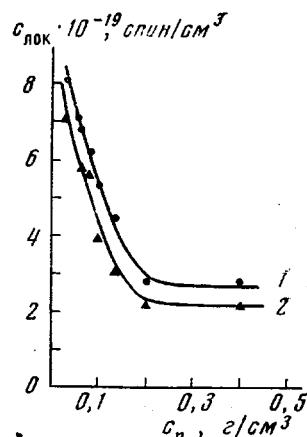


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость средней концентрации меток в объеме клубка при $c_{\text{пр}} = 0,005$ г/см³ (1) и локальной концентрации меток в объеме при $c_{\text{пр}} = 0,1$ г/см³ (2) от концентрации немеченого полимера в растворителе А

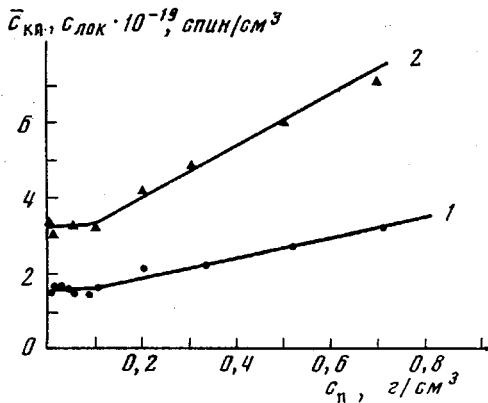


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость локальной концентрации зонда от концентрации немеченого ПГМА в хлороформе: 1 — средняя концентрация зонда — $3 \cdot 10^{19}$; 2 — $2 \cdot 10^{19}$ спин/см³

Рис. 6. Зависимость средней концентрации меток в объеме клубка при $c_{\text{пр}} = 0,005$ г/см³ (1) и локальной концентрации меток в растворе при $c_{\text{пр}} = 0,05$ г/см³ (2) в растворителе Б

Структурные и динамические свойства полимерных растворов должны определяющим способом зависеть от степени набухания макромолекулярного клубка в растворе и времени жизни динамических контактов между элементами цепей, что является прямым следствием взаимодействий компонентов раствора. Эта же причина должна определять и детальное строение клубка: развернутую конформацию (модель I) или сильно сжатый клубок с окклюдированными концевыми группами (модель III) (рис. 1).

Анализ литературных данных по исследованию концентрационной зависимости размеров клубка в концентрированных растворах полимеров приводит к разноречивым выводам. Эти экспериментальные результаты можно разделить на три группы, согласно которым с увеличением концентрации полимера наблюдается: 1) увеличение размеров клубка (ПС в бензole, $c_n = 0,5-1\%$ [22]; полиэтиленоксид в ДМФА, $c_n = 0,001-0,02\%$ [23]); 2) независимость размеров клубка (ПС в циклогексане и полинафтилметакрилат в тетралине, $c_n = 1\%$ [24]; полиэтиленоксид в воде, $c_n = 0,001-0,02\%$ [23]); 3) уменьшение размеров клубка (ПС в бензole, $c_n \leq 12\%$) [25]; поливинилпирролидон в водно-спиртовом растворе, $c_n = 0,83-7,5\%$ [26]; ПС в сероуглероде, $c_n = 10\%$ [27]; полиметилметакрилат в ацетоне, $c_n = 50\%$ [28]; производные целлюлозы в ацетоне, $c_n \leq 0,2\%$ [22]; ПС в сероуглероде, $c_n = 0-100\%$ [29]).

При рассмотрении этих результатов было сделано предположение, что отмеченные особенности обусловлены различием термодинамического качества использованных в экспериментах растворителей.

Измерение зависимости $\bar{c}_{\text{кл}}$ от концентрации полимера в растворителе «хорошего» термодинамического качества — хлороформе обнаружило нелинейный ход — уменьшение локальной концентрации меток до $c_{\text{n}} = 0,15 - 0,25 \text{ г}/\text{см}^3$ с последующим монотонным ростом (рис. 4).

Ввиду того, что хлороформ является кристаллизующейся матрицей, которая приводит, как было показано ранее, к частичному «выталкиванию» полимера, а кристалличность по мере увеличения концентрации полимера должна падать, то отмеченная закономерность может объясняться именно этим обстоятельством.

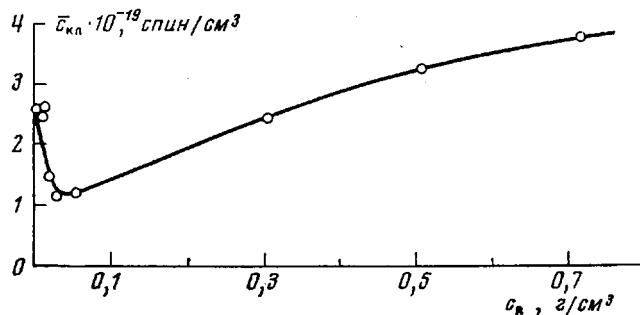


Рис. 7. Зависимость средней концентрации меток в объеме клубка от концентрации немеченого ПГМА в растворителе В ($c_{\text{пп}} = 0,005 \text{ г}/\text{см}^3$)

Для проверки такого предположения была измерена локальная концентрация радикала молекулярных размеров $c_{\text{лок}}$ R—COOH в хлороформе в присутствии полимера. При аморфизации замороженной матрицы $c_{\text{лок}}$ «вытолкнутого» радикала должна уменьшаться, что и было экспериментально подтверждено (рис. 5). Из полученной зависимости следует, что изменение размеров полимерного клубка с увеличением концентрации полимера в хлороформе может быть рассмотрено лишь при условии, что $c_{\text{n}} \geq 0,2 \text{ г}/\text{см}^3$.

Измерение $\bar{c}_{\text{кл}}$ в растворителе худшего термодинамического качества (растворитель Б) проводили при $c_{\text{пп}} = 0,05$ и $0,1 \text{ г}/\text{см}^3$. Как видно из рис. 6, при $c_{\text{n}} \leq 0,1 \text{ г}/\text{см}^3$ $\bar{c}_{\text{кл}}$ не зависит от концентрации полимера и при больших концентрациях наблюдается монотонное возрастание.

Третья серия измерений зависимости $\bar{c}_{\text{кл}}$ от концентрации полимера проведена в растворителе «наихудшего» термодинамического качества (растворитель В) (рис. 7). В результате наблюдали немонотонный характер изменения $\bar{c}_{\text{кл}}$: уменьшение $\bar{c}_{\text{кл}}$ с последующим ростом.

Ввиду того, что в области «плохих» растворителей в объеме развиваются существенные неоднородности в распределении цепей (рис. 3), а также их сегментов в пределе клубков, то можно попытаться объяснить полученную особенность более равномерным распределением меток при контакте макромолекул.

На основании полученных данных по зависимости средней концентрации меток в объеме клубка от концентрации полимера в растворах различного термодинамического качества можно сделать ряд выводов: 1) характер изменения $\bar{c}_{\text{кл}}$ при $c_{\text{n}} < 0,1 \text{ г}/\text{см}^3$ (<7 вес.%) зависит от качества растворителя и одинаков при больших концентрациях; 2) для исследованного интервала концентраций полимера $c_{\text{n}} = 0,0075 - 0,7 \text{ г}/\text{см}^3$ соблюдается неравенство $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2} < \langle h^2 \rangle_0^{1/2}$ (с точностью $\pm 15\%$ независимо от качества использованных растворителей); 3) при концентрировании полимер-

Размер полимерного клубка в твердом аморфном ПГМА, полученном из растворителей различного термодинамического качества

Растворитель	$\bar{c}_{\text{кл}} \cdot 10^{-10}$, спин/ см^3	$\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}, \text{\AA}$
Хлороформ	6,6	183
Хлороформ : толуол (0,6:0,4)	6,7	182
Хлороформ : толуол (0,4:0,6)	6,7	182
θ-условия (расчет)	8	173

ток, а концентрация полирадикала была выбрана таковой, чтобы исключить межмакромолекулярные взаимодействия.

В таблице приведены предварительные данные, позволяющие видеть, что значения $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$ не зависят от состава растворителя и равны 182 Å при $\langle \bar{h}^2 \rangle_{\theta}^{1/2} = 173 \text{ \AA}$.

Учитывая приближенность расчета и принимая клубок гауссовым, можно считать, что полученное значение $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$ близко к данным по измерению $\langle \bar{h}^2 \rangle_{\theta}^{1/2}$ в твердых полимерах [27, 29, 30].

Отметим также, что наличие микронеоднородности в полимерном растворе, видимо, не противоречит выводу о θ-размере макромолекулы в аморфном полимере.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
3. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
4. S. H. Maron, J. Polymer Sci., 38, 329, 1959.
5. S. Onogi, T. Masuda, N. Miyanaga, Y. Kimura, J. Polymer Sci., 5, A-2, 899, 1967.
6. B. Vollmert, H. Stutz, Makromolek. Chem., 94, 55, 1966.
7. S. M. Agaroni, J. Macromolec. Sci., B7, 73, 1973.
8. T. Kawai, K. Saito, J. Polymer Sci., 26, 213, 1957.
9. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 26, 222, 1957.
10. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 34, 1360, 1961.
11. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
12. M. Fixman, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3524, 1964.
13. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970.
14. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев, Биофизика, 17, 34, 1972.
15. А. И. Кокорин, Ю. Э. Кириш, К. И. Замараев, Высокомолек. соед., A17, 1618, 1975.
16. А. Ю. Шаулов, М. А. Янькова, А. М. Вассерман, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 364, 1975.
17. А. Ю. Шаулов, М. А. Ляпунова, Высокомолек. соед., A19, 1821, 1977.
18. P. Debye, J. Chem. Phys., 14, 636, 1946.
19. О. А. Анисимов, А. Г. Никитаев, К. И. Замараев, Ю. Н. Молин, Теорет. и эксперим. химия, 7, 682, 1971.
20. П. Флори, Статистическая механика цепных макромолекул, «Мир», 1971.
21. К. И. Замараев, Ю. Н. Низельский, Т. Э. Липатова, В. А. Вонсяцкий, Н. Я. Штейншнейдер, Г. М. Жидомиров, Теорет. и эксперим. химия, 7, 776, 1971.
22. H. Dautzenberg, J. Polymer Sci., C 39, 123, 1972.
23. C. Cuniberti, R. Ferrando, Polymer, 13, 379, 1972.
24. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Коллоидн. ж., 31, 924, 1969.
25. R. Kuhn, H.-J. Cantow, Makromolek. Chem., 122, 65, 1969.
26. Ю. Б. Гребенщикова, В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Л. П. Кущ, Н. С. Ениколопян, C. Picot, P. G. de Gennes, Macromolecules, 8, 804, 1975.
27. H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima, Macromolecules, 7, 959, 1974.
28. R. G. Kristie, W. A. Kruse, K. Ibel, Polymer, 16, 120, 1975.
29. M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannick, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P. G. de Gennes, Macromolecules, 8, 804, 1975.
30. J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannick, R. Ober, C. Picot, J. de Cloitreau, Macromolecules, 7, 863, 1974.

ного раствора наблюдается развитие неоднородности в расположении элементов цепей в объеме.

С целью выявления тенденции в изменении размеров клубка с дальнейшим увеличением концентрации полимера и оценки ее величины в твердом аморфном полимере были измерены $\bar{c}_{\text{кл}}$ в твердых образцах, полученных при медленном испарении растворителей из растворов, содержащих $c_a = 0,005 \text{ г}/\text{см}^3$ и $c_{\text{пп}} = 0,70 \text{ г}/\text{см}^3$. Время высушивания составляло 3 суток, а концентрация полирадикала была выбрана таковой, чтобы исключить межмакромолекулярные взаимодействия.

Учитывая приближенность расчета и принимая клубок гауссовым, можно считать, что полученное значение $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$ близко к данным по измерению $\langle \bar{h}^2 \rangle_{\theta}^{1/2}$ в твердых полимерах [27, 29, 30].

Отметим также, что наличие микронеоднородности в полимерном растворе, видимо, не противоречит выводу о θ-размере макромолекулы в аморфном полимере.