

УДК 541.64.53.199:532.77.543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ  
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СПИНОВОЙ МЕТКИ**

*Шаулов А. Ю., Ляпунова М. А.*

Измерены константы скорости межмолекулярного спинового обмена и времена корреляции вращательной диффузии меток – боковых групп полиглицидилметакрилата в концентрированных полимерных растворах ( $c_n \leq 0,50 \text{ г/мл}$ ). Спиновой обмен измерен при средних расстояниях между метками  $\sim 30 \text{ \AA}$ . Показано, что скорость трансляционной и вращательной подвижности меток при  $c_n \leq 0,25 \text{ г/мл}$  в термодинамически «хороших» растворителях падает с увеличением концентраций полимера в  $\sim 1,6$  раза. На основании этого сделано предположение о том, что в концентрированных полимерных растворах до  $c_n = 0,25 \text{ г/мл}$  выполняется модель «свободнопроникающих клубков» (средняя степень полимеризации полимера  $P=690$ ). Из анализа полученных результатов и литературных данных предлагается для рассмотрения пороговая концентрация полимера в термодинамически «хороших» растворителях, с которой раствор перестает «чувствовать» его качество (изоточка).

Изучение микродинамических процессов, протекающих в полимерных растворах различной концентрации, необходимо не только для понимания кинетических закономерностей жидкокомплексных реакций полимеризации, но и для выработки представлений об их молекулярной и макромолекулярной организации. Исследования такого типа широко проводятся, однако до сих пор остаются открытыми основные вопросы: степень и трудность взаимопроникновения макромолекул при разных их концентрациях в растворителях различного качества, конформационное состояние макромолекул в полимерных растворах и связь макромолекулярной структуры растворов с кинетикой полимеризации.

Обычно принято считать, что при столкновении полимерных клубков в разбавленных растворах проникновение их друг в друга сопровождается тошнотологическими трудностями, т. е. внутренняя часть клубка является труднодоступной для «чужой» макромолекулы [1, 2]. Время же «соседской» жизни таких клубков при столкновении существенно превышает время жизни клубков, если бы они обладали гладкой поверхностью. Эти обстоятельства, как полагают, приводят к тому, что, например, рекомбинация макрорадикалов в разбавленном растворе происходит лишь после того, как концевая – активная группа – выйдет на «поверхность» клубка [3]. Такая точка зрения явила также основой представлений о структуре концентрированных растворов, как о ячеистой среде, состоящей из труднопроникаемых клубков с «шероховатой поверхностью» [4].

Наряду с этими представлениями развивается иная точка зрения, согласно которой в разбавленных растворах (при  $T > T_\theta$ , где  $T_\theta$  – температура) макромолекулярные клубки легко проникают друг в друга, не встречая существенных препятствий, т. е. коэффициенты диффузии клубка в растворе и друг через друга близки (модель «свободнопроникающих клубков») [5].

При измерении концентрационной зависимости времени корреляции  $\tau_c$  спиновых меток — боковых групп линейной цепи полимера — было показано, что  $\tau_c$  возрастает лишь в 1,5–2 раза при увеличении концентрации полимера до 0,25–0,30 г/мл [6]. Полагая, что изменение частоты вращения боковой группы отражает изменение микровязкости окружения цепи и влияние этого окружения на динамические свойства полимера в растворе, авторами было сделано предположение, что модель «свободно-проникающих клубков» выполняется в «хороших» растворителях вплоть до концентрации 0,25–0,30 г/мл. Однако это предположение нуждалось в экспериментальной проверке.

Цель настоящей работы — измерение трансляционной подвижности макромолекул и межмакромолекулярного обмена в концентрированных растворах полимеров.

В качестве метода исследования выбран метод спинового зонда и спиновой метки, который позволяет осуществлять измерение вращательной и трансляционной подвижности парамагнитных частиц — стабильных радикалов, находящихся в растворе в свободном и ковалентно связанном с цепью состояниях [7, 8].

Анализ литературных данных по измерению энергии активации молекулярной подвижности групп и атомов основной цепи полимера указывает на определенную

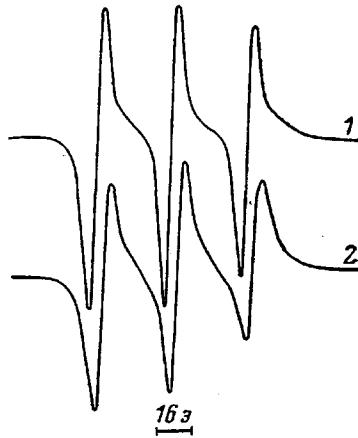


Рис. 1. Спектры ЭПР разбавленных растворов спин-мечены ПГМА с периодичностью меток  $\sigma=1/25$  (1) и  $1/6$  (2) в хлороформе при  $25^\circ$

взаимосвязь и согласованность их движений [9, 10]. Это означает, что времена корреляции вращательной диффузии боковой группы — метки, как и коэффициенты их трансляционной диффузии, должны отражать сегментальную подвижность макромолекулы.

В работе использован спин-меченный полиглицидилметакрилат (ПГМА) со средней численной молекулярной массой 100 000 (средняя степень полимеризации  $P=690$ ) с периодичностью меток  $\sigma=1/25$  и  $1/6$  ( $\sigma$  выражена в единицах 1/мономерное звено) [6]. Концентрацию меченого полимера  $c_{\text{сп}}$  варьировали от 0,004 до 0,25, немеченого  $c_{\text{нп}}$  — от 0,01 до 0,05 г/мл. Время выдержки растворов составляло не менее 2 недель. Термостатирование измеряемых образцов проводили в интервале  $-60$  —  $+40^\circ$  с точностью  $\pm 1^\circ$ . Образцы вакуумировали при давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  тор. В качестве растворителей использовали стабилизированный спиртом хлороформ и свежеперегнанный ацетон.

Спектры ЭПР разбавленных растворов полирадикалов в хлороформе при комнатной температуре с  $\sigma=1/25$  (спектр 2) и  $1/6$  (спектр 1) представляли собой триплет с соотношением интенсивностей линий  $1:1:0,7$  и шириной линии центральной компоненты  $\sim 1,8$  Гц.

При работе замечено, что со временем динамические свойства макромолекул в растворах полимеров изменялись, вероятность обмена падала, что, возможно, объясняется структурированием растворов.

Работу выполняли на радиоспектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона BER-418 «Брукер-Физик».

Трансляционная подвижность и межцепные контактные взаимодействия парамагнитных меток полимеров могут быть определены по обменному уширению спектров ЭПР в области слабого обмена. Последнее зависит от концентрации радикалов и интенсивности их поступательной диффузии  $K_{\text{диф}}$ . Ввиду того, что поступательная диффузия макромолекул в растворах невысока, для измерения малых значений  $K_{\text{диф}}$  необходимо существенное увеличение концентрации радикалов, которое может быть достигнуто либо увеличением числа меток на цепи, либо увеличением концентрации полирадикала в растворе. Последнее ведет к тому, что в условиях большой концентрации меток и достаточно низкой их подвижности могут возникать

другие механизмы уширения. Поэтому, для того чтобы выделить из общей суммы именно обменные взаимодействия, необходимо разделить вклад различных механизмов уширения в ширину линии ЭПР.

В общем виде ширину линии спектра ЭПР можно представить аддитивной суммой следующих составляющих (в качестве экспериментального параметра возьмем ширину линии слабопольной компоненты):

$$\Delta H_{(+1)} = \Delta H^{(0)} + (\delta \Delta H_{(+1)}^{(0)} + \delta \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}} + \delta \Delta H_{(+1)}^{\text{дип-дип}}), \quad (1)$$

где  $\Delta H^{(0)}$  — ширина гауссовой линии, обусловленная неразрешенной сверхтонкой структурой;  $\delta \Delta H_{(+1)}^{(0)}$  — уширение лоренцовой линии вследствие обменных или контактных взаимодействий;  $\delta \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}}$  — уширение лоренцовой линии вследствие модуляции анизотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ);  $\delta \Delta H_{(+1)}^{\text{дип-дип}}$  — уширение лоренцовой линии, вызванное межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием.

Отметим, что уравнение (1) справедливо с точностью до равенства ширин гауссовой  $\Delta H_r$  и лоренцовой  $\Delta H_n$  линий ( $\Delta H_r/\Delta H_n = \sqrt{3}$ ) [11].

Уширение линий спектра ЭПР за счет обменных взаимодействий является следствием броуновского движения радикалов, столкновения которых приводят к сокращению времени спина-спиновой релаксации  $T_2^{-1}$ . Это уширение связано с константой скорости бимолекулярных встреч  $k_b$  соотношением

$$\delta \Delta H_{(+1)}^{\text{ex}} = \frac{1}{\gamma \sqrt{3}} k_b c_R,$$

при этом  $k_b = p k_b$ , где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение электрона;  $p$  — вероятность уширения спектра при встрече радикалов, в наших условиях  $p = 2/3$ ;  $k_b$  — диффузионная константа скорости спинового обмена радикалов,  $c_R$  — концентрация парамагнитных частиц.

Уширение линий ЭПР за счет модуляции анизотропного СТВ является следствием пространственной переориентации радикала, его вращения, которое вызывает флюктуации локальных магнитных полей вблизи парамагнитного фрагмента радикала и уменьшение  $T_2^{-1}$ . Для модели изотропной вращательной диффузии это уширение связано со временем корреляции соотношением [7]

$$\delta \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}} = (\Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}} - \Delta H^{(0)}) \left[ 6,6 \cdot 10^{-10} \left( \sqrt{\frac{I_{(+1)}}{I_{(-1)}}} - 1 \right)^{-1} \tau_c \right], \quad (2)$$

где  $\Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}}$  — ширина линии слабопольной компоненты спектра;  $I_{(+1)}$ ,  $I_{(-1)}$  — интенсивности слабопольной ( $m_N = +1$ ) и высокопольной компонент ( $m_N = -1$ ).

Критерием изотропности вращательной диффузии для радикала, связанного с цепью полимера, является равенство ширин компонент  $m_N = +1$  и  $m_N = -1$  [12]. В наших экспериментах оно выполнялось.

В случае достаточно высокой концентрации радикалов и низкой их подвижности создаются условия, когда дипольные электрон-электронные взаимодействия парамагнитных фрагментов не усредняются. Это приводит к уменьшению  $T_2^{-1}$  и соответственно уширению линии спектра. Величина уширения линии ЭПР в этом случае равна [13]

$$\delta \Delta H_{\text{дип-дип}} = \frac{\pi \hbar^2 \gamma^4}{2b} \frac{c_R}{D_{\text{пост}}}, \quad (3)$$

где  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка;  $b$  — расстояние наибольшего сближения электронов.

Тестом на определение области проявления диполь-дипольных взаимодействий может служить величина  $\Delta H_{(+1)}/c_R$ , которую несложно получить

из уравнения (3). Показано, что при значениях  $\Delta H_{(+1)}/c_R \leq 3 \cdot 10^{-20} \text{ э. см}^3/\text{спин}$  превалирует диполь-дипольный механизм уширения [14].

Для измерения межмакромолекулярного обмена в растворах были получены концентрационные и температурные зависимости  $\Delta H_{(+1)}$  для спин-меченого ПГМА с  $\sigma=1/6$  при  $c_{\text{пр}}=0,01-0,25 \text{ г/мл}$  и  $-60-+40^\circ$  в хлороформе, который при положительных температурах для исследованного полимера является «хорошим» растворителем. В результате для интервала

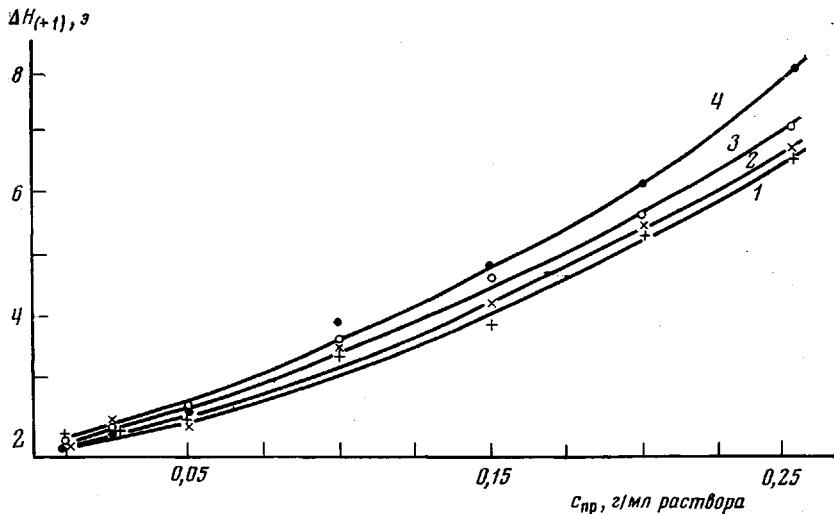


Рис. 2. Зависимость ширины линии спектра ЭПР спин-меченого ПГМА ( $\sigma=1/6$ ) от его концентрации в хлороформе при 10 (1); 20 (2); 30 (3) и  $40^\circ$  (4)

температур  $10-40^\circ$  в условиях сохранения  $\Delta H_{(+1)}/\Delta H_0 = 0,95-1,05$  ( $\Delta H_0$  – ширина центральной линии спектра) был обнаружен монотонный рост зависимости  $\Delta H_{(+1)} - c_{\text{пр}}$  (рис. 2).

Такой характер изменения  $\Delta H_{(+1)}$  может объясняться как возрастающей функцией

$$\Delta H_{(+1)} \sim c_R (D_{\text{пост}} + \text{const}/D_{\text{пост}}) + \text{const}/D_{\text{пост}}$$

(это соотношение справедливо при допущении, что  $D_{\text{пр}}/D_{\text{пост}} = \text{const}$ ), так и проявлением диполь-дипольного уширения. Последнее предположение подтвердилось тем, что при  $c_{\text{пр}}=0,25 \text{ г/мл}$  и  $20^\circ$  отношение  $(\Delta H_{(+1)} - \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}})/c_R = 4 \cdot 10^{-20} \text{ э. см}^3/\text{спин}$ , т. е. близко к предельному значению, характерному для области сильного проявления дипольных взаимодействий. Все это требовало детального анализа величин вкладов различных механизмов в уменьшение времени спин-спиновой релаксации.

Уширение линии анизотропной СТВ определяли измерением температурной зависимости времени корреляции меток спин-меченого полимера  $\sigma=1/25$  и  $1/6$  в хлороформе и ацетоне. Учитывая, что уравнение (4) справедливо лишь для модели изотропной вращательной диффузии, т. е. для частиц молекулярных размеров и изотропной среды, для сравнения были измерены  $\tau_c$  для парамагнитных зондов различного строения: 4-окси-2, 2, 6, 6-тетраметилпиридин-1-оксил ( $\text{OH}-\text{R}$ ) и 2, 2, 6, 6-тетраметилпиридин-1-оксил ( $\text{CH}_2-\text{R}$ ) в растворителях, молекулы которых обладают разной структурой, – в глицерине, диглицидиловом спирте дифенилолпропана (ЭД-5), а также в концентрированном растворе ПГМА в хлороформе ( $0,5 \text{ г/мл}$ ). Оказалось, что зависимости  $\Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}} - \tau_c$  для меток (рис. 3, а) и для зондов (рис. 3, б) несколько отличаются. Это означает, что модель изотропной вращательной диффузии для меток, химически присоединенных

к цепи полимера, выполняется неполностью. Ошибка в определении  $\tau_c$  по уравнению (2)  $\leq 2$ .

Зная вклад анизотропной составляющей в общую ширину линии ЭПР, можно обозначить область проявления обменных взаимодействий в исследуемых растворах. На рис. 4 показаны зависимости  $(\Delta H_{(+1)} - \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}}) - c_{\text{пр}}$  для растворов спин-меченого полимера в хлороформе. Как видно для

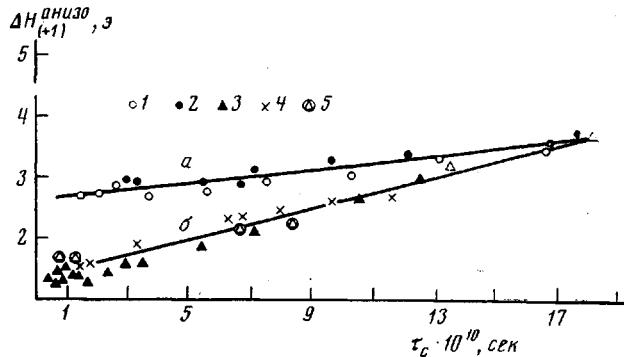


Рис. 3. Зависимость ширины линии анизотропной СТВ для спин-меченых ПГМА (a) и парамагнитных молекул (b) в различных средах:

1 — метки, концентрация полирадикала в хлороформе ( $c_{\text{пр}}=0,05$  г/мл); 2 — OH—R в глицерине; 3 — то же, в растворе немечено го ПГМА в хлороформе ( $c_{\text{пр}}=0,5$  г/мл); 4, 5 — CH<sub>2</sub>—R в ЭД-5

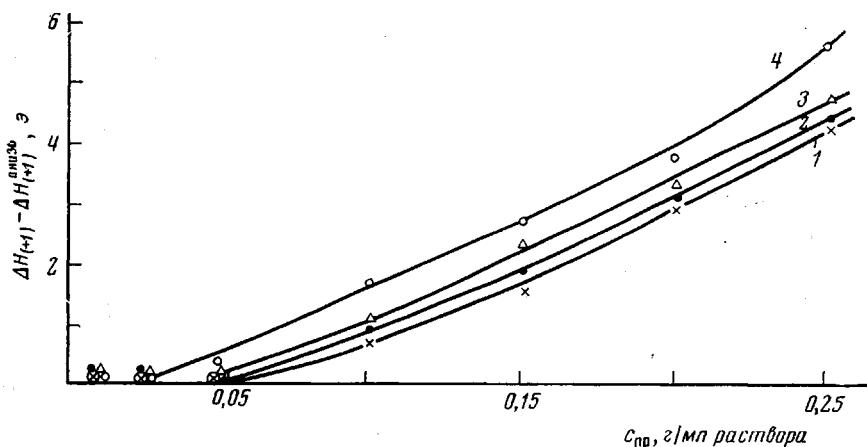


Рис. 4. Зависимость  $\Delta H_{(+1)} - \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}}$  от концентрации спин-меченого ПГМА ( $\sigma=1/6$ ) в хлороформе при 10 (1); 20 (2); 30 (3) и 40° (4)

$c_{\text{пр}} \leq 0,05$  г/мл обменные и диполь-дипольные взаимодействия в растворах отсутствуют, и измерения  $k_{\text{об}}$  возможны лишь при больших концентрациях полирадикала.

Для того чтобы отделить вклад обменных взаимодействий от диполь-дипольных, необходим параметр спектра, чувствительный к обменному уширению и не зависящий от дипольного. В качестве такого параметра может быть выбрано расстояние между точками максимального наклона слабодипольной и центральной компонент спектра  $a$  (для разбавленного раствора с высокой молекулярной подвижностью это константа СТВ  $a_N = 16$  э).

В случае спинового обмена с увеличением частоты столкновений радикалов линии стягиваются к центру, это приводит к заметному уменьшению  $a$ , в то время как диполь-дипольные взаимодействия  $a$  не изменяют.

Взаимосвязь между величиной  $a$  и константой скорости обмена  $k_{ob}$  в области ее не очень высоких значений выражается уравнением [11]

$$k_{ob} = \frac{\gamma (a_N^2 - a^2)^{1/2}}{\sqrt{8} c_R}$$

На рис. 5 представлены зависимости  $a$  от  $(\Delta H_{(+1)} - \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}})$  для спин-меченого полимера при  $c_{pr}=0,1 \text{ г/мл}$  в хлороформе и от  $\delta \Delta H_{(+1)}^{ob}$  для зонда, полученные при различных их концентрациях и температурах.

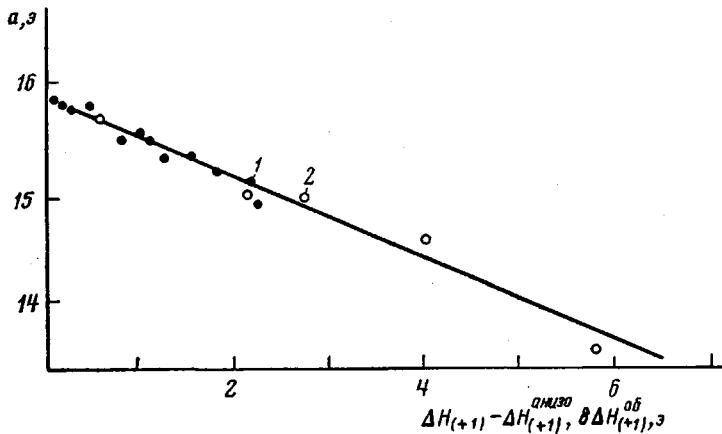


Рис. 5. Зависимость  $a$  спектра ЭПР полирадикала (1) и зонда (2) в хлороформе от  $\Delta H_{(+1)} - \Delta H_{(+1)}^{\text{анизо}}$  и  $\delta \Delta H_{(+1)}^{ob}$

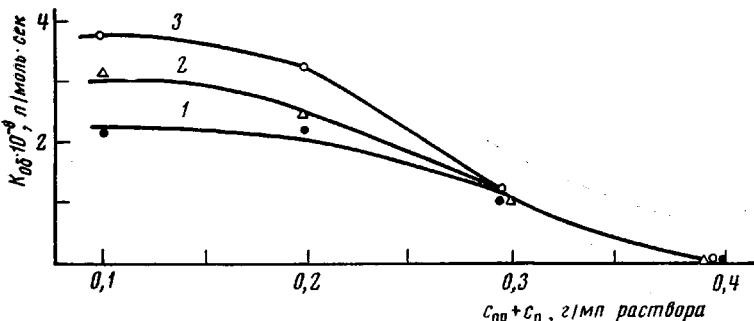


Рис. 6. Зависимость константы спинового обмена полирадикала ПГМА ( $\sigma=1/6$ ,  $c_{pr}=0,1 \text{ г/мл}$ ) от суммарной концентрации полирадикала и немеченого полимера при 20° (1); 30° (2) и 40° (3)

Как видно, закономерность изменения  $a$  для полирадикала взятой концентрации и зонда, для которого в данных условиях наблюдаются обменные уширения линий спектра, одинакова. Это указывает на то, что в растворах с концентрацией полирадикала  $c_{pr}=0,1 \text{ г/мл}$  можно наблюдать обменные взаимодействия полимерных цепей.

Отметим, что одинаковые значения  $\delta \Delta H_{(+1)}^{ob}$  наблюдали при  $c_{pr}/c_n \approx 50$ , что указывает на существенно меньшую трансляционную подвижность метки по сравнению с зондом ( $k_{ob}^{\text{зонд}} \approx 50 \cdot k_{ob}^{\text{метка}}$ ).

Измерения константы скорости межмакромолекулярных столкновений меченого ПГМА проводили в растворе немеченого полимера в хлороформе при концентрации  $c_{pr}=0,1 \text{ г/мл}$ , которая поддерживалась постоянной. Среднее расстояние между метками при этом составляло  $\sim 30 \text{ \AA}$ . Эта вели-

чина меньше среднестатистических размеров клубка ПГМА в данном растворителе в рассматриваемых интервалах температур ( $\hbar^2)^{1/2} \approx 200$  Å [15]. Концентрация же мономерных звеньев, препятствующих движению меток навстречу друг другу, в  $\sim 5$  раз превышает концентрацию мономерных звеньев в объеме двух столкнувшихся клубков макромолекул в разбавленном растворе.

Таким образом, на основании полученных значений для  $c_{\text{пп}} + c_n$  до 0,4 г/мл и  $T=20-40^\circ$  можно рассчитать диффузионные константы скорости обмена в полимерных растворах различной концентрации.

На рис. 6 представлены зависимости  $k_{\text{об}}$  от суммарной концентрации меченого и немеченого полимера при различных температурах. Видно, что сильное увеличение концентрации полимера до весьма высоких значений приводит к незначительному уменьшению  $k_{\text{об}}$ , при этом максимальное падение наблюдается в области более высоких температур. Так, при

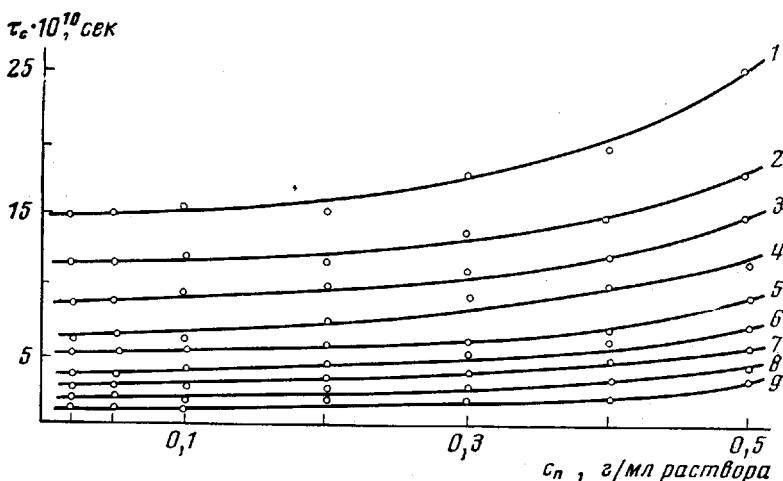


Рис. 7. Зависимость времени корреляции вращательной диффузии метки полирадикала ( $\sigma=1/6$ ,  $c_{\text{пп}}=0,04$  г/мл) от концентрации немеченого полимера при  $-10$  (1);  $0$  (2);  $10$  (3);  $20$  (4);  $30$  (5);  $40$  (6);  $50$  (7);  $60$  (8) и  $70^\circ$  (9)

увеличении  $c_n$  от 0,1 до 0,25 г/мл (при  $40^\circ$ )  $k_{\text{об}}$  уменьшается всего лишь на  $\sim 60\%$ , при более же низких температурах падение еще меньше.

Полученные данные характеризуют именно частоты межмакромолекулярных столкновений, так как при измерениях в растворах, содержащих небольшую концентрацию меченого полимера (0,04 г/мл) с добавками немеченого ПГМА (0,01–0,5 г/мл) изменение  $a$  не наблюдалось. Из отсутствия сдвига линий ЭПР следует, что константа скорости внутримолекулярных столкновений боковых групп в наших условиях меньше  $3 \cdot 10^7$  л/моль·сек, а ее изменения с ростом  $c_n$  находятся за пределами чувствительности прибора.

Зная зависимость поступательной подвижности метки – боковой группы макромолекулы  $k_{\text{об}}$  от концентрации полимера, интересно было выяснить поведение ее вращательной диффузии  $\tau_c$  в этих условиях и корреляцию между ними. На рис. 7 представлены результаты измерения  $\tau_c$  спин-меченого полимера ( $\sigma=1/6$ ) в растворах немеченого ПГМА в хлороформе (расчет проведен по формуле (4)). Как видно,  $\tau_c$  является слабой функцией концентрации полимера до определенных  $c_n$ , особенно в области высоких температур (аналогично [6]).

В таблице приведены данные о корреляции между поступательной и вращательной диффузией меток в различных условиях.

**Зависимость  $D_{\text{пост}}/D_{\text{вр}}$  меток от концентрации полимера при разных температурах**

$c_{\text{п}}, \text{г/мл}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{об}} \cdot 10^{-8}, \text{л/моль} \cdot \text{сек}$	$\tau_c \cdot 10^{10}, \text{сек.}$	$D_{\text{пост}}/D_{\text{вр}}^* \cdot 10^{10}, \text{см}^2$
0,1	40	3,75	2,0	1,1
	30	3,0	2,8	1,2
	20	2,0	4,0	1,2
0,2	40	3,2	2,5	1,2
	30	2,4	3,3	1,2
	20	2,1	4,3	1,4
0,3	40	1,2	2,6	0,5
	30	1,2	3,6	0,5
	20	1,0	4,7	0,7

\* Отношение  $D_{\text{пост}}/D_{\text{вр}}$  для зондов, не связанных ковалентно с цепью, равно  $(2,5-3,0) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  [7].

При анализе этих данных легко можно наблюдать тенденцию, заключающуюся в том, что с увеличением концентрации полимера  $D_{\text{пост}}$  метки падает быстрее, чем  $D_{\text{вр}}$ , а с уменьшением температуры наблюдается обратная картина.

При измерении  $\tau_c$  спин-меченого ПГМА в ацетоне — «худшем» растворителе, чем хлороформ, были отмечены «сложные» спектры различного типа, являющиеся суперпозицией спектров с различным  $\tau_c$ . Искажение величины  $\tau_c$ , рассчитанное при обработке таких спектров, было незначительным.

Таким образом, слабое уменьшение (до 2 раз) трансляционной и вращательной диффузии боковых групп полимерной цепи при существенном концентрировании полимерного раствора (до 0,25—0,30 г/мл) не противоречит модели «свободнопроникающих» клубков.

Такое динамическое поведение макромолекул в растворах умеренной концентрации может объясняться быстрой релаксацией незакрепленных в объеме и находящихся в «безразличном» состоянии сегментов цепи, направление движения которых определяется свободным объемом. При больших концентрациях полимера в «хороших» растворителях или растворах меньшей концентрации при  $T < T_g$  между цепями возникают непосредственные контакты с длинными временами жизни, что приводит к увеличению размера кинетических единиц и, соответственно, уменьшению их подвижности.

Вместе с тем следует отметить, что для окончательного выбора модели необходимо сравнение полученных данных, подтверждаемых измерениями методами ЯМР, диэлектрической релаксации и другими, с измерениями центра тяжести макромолекул в этих условиях.

При рассмотрении концентрационной и температурной зависимостей  $k_{\text{об}}$  (рис. 6) обращает на себя внимание, что с некоторой концентрации полимера  $c_{\text{п}}=0,30 \text{ г/мл}$  (17 вес. %)  $k_{\text{об}}$  начинает слабо зависеть от температуры, что можно объяснить уменьшением влияния качества растворителя на динамические свойства сегментов цепи. Интересно, что вывод об отсутствии влияния качества растворителя на динамику полимера в растворе при мольной доле его  $\phi > 0,4$  сделан и при исследовании релаксации дипольной поляризации поли-*n*-хлорстиrola [16]. Кроме того, при измерении концентрационной зависимости вязкости полистирола в «хорошем» и «плохом» растворителях показано, что, начиная с ~20% полимера, закономерность  $\eta - c$  для этих растворителей становится одинаковой, т. е. раствор перестает «чувствовать» качество растворителя [17].

Расчет показывает, что в этой точке, назовем ее изоточка, отношение числа молекул растворителя к числу мономерных звеньев цепей полимера в нашем случае равно шести.

Учитывая важное значение качества растворителя для структуры и других физических свойств полимерных растворов, установление такой пороговой концентрации для «хороших» растворителей представляется полезным. Возможно, что такая особенность растворов имеет место до определенных концентраций полимера.

Сочетание высокой подвижности макромолекул в столь концентрированных растворах с полным их взаимопроникновением [18] приводит к заключению, что для исследованной системы при  $T > T_e$  более справедлива «войлочная» модель Флори, согласно которой концентрированные растворы полимеров представляют собой хаотически переплетенные цепи, «плавающие» в растворителе, хотя такая картина и представляется упрощенной для описания структуры растворов.

Заметим, что полученные данные не позволяют сделать заключение о внутренней организации макромолекул в растворе и особенностях расположения сегментов цепи относительно друг друга.

Авторы признательны А. М. Вассерману за полезные замечания, сделанные при обсуждении результатов работы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Моравец, Макромолекулы в растворах, «Мир», 1967, стр. 147.
2. А. В. Вологодский, А. В. Лукашин, М. Д. Франк-Каменецкий, Ж. эксперим. и теорет. физ., 67, 1875, 1974.
3. U. Borgwardt, W. Schnabel, A. Henglein, Makromolek. Chem., 127, 176, 1969.
4. B. Vollmert, H. Stutz, Polymer Preprints, 11, 561, 1970; S. H. Maron, N. Nakajima, I. M. Krieger, J. Polymer Sci., 37, 1, 1959, S. M. Agaroni, J. Macromolec. Sci., B7, 73, 1973.
5. А. Ю. Шаулов, А. Б. Шапиро, А. Г. Склярова, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., A16, 2680, 1974.
6. А. Ю. Шаулов, М. А. Янькова, А. М. Вассерман, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 364, 1975.
7. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
8. Г. И. Лихтенштейн, Метод спиновых меток в молекулярной биологии, «Наука», 1974.
9. Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, А. А. Дарьинский, Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 160.
10. A. T. Bullock, G. G. Cameron, P. M. Smith, J. Chem. Phys., 77, 1635, 1973.
11. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», 1970.
12. А. М. Вассерман, А. Н. Кузнецов, А. Л. Коварский, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, 12, 609, 1971.
13. Дж. Попл, В. Шнайдер, Г. Бернштейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, Изд-во АН СССР, 1962.
14. О. А. Анисимов, А. Т. Никитаев, К. И. Замараев, Ю. Н. Молин, Теоретич. и эксперим. химия, 7, 682, 1971.
15. А. Ю. Шаулов, А. С. Харитонов, А. И. Кокорин, Высокомолек. соед., A19, 1821, 1977.
16. Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A16, 2029, 1974.
17. S. Onogi, S. Kimura, T. Kato, T. Masuda, N. Miyagawa, J. Polymer Sci., C 15, 381, 1966.
18. D. J. Worsfold, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 387, 1974.