

УДК 541.64:535:539.199

**СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДГИДРАЗИДА
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕГО МОЛЕКУЛ**

Цветков В. Н., Цепелевич С. О.

Приведены результаты измерения рассеяния света в растворах 18 образцов полiamидгидразида в ДМСО в более чем 10-кратном интервале значений ММ. Показано, что эффекты исключенного объема не оказывают заметного влияния на размеры молекул полiamидгидразида в растворе. По экспериментально определенным ММ и радиусам инерции оценена величина сегмента Куна $A = 240 \cdot 10^{-10}$ м. Вискозиметрическое определение приводит к значению $A \approx 200 \cdot 10^{-10}$ м и к величине гидродинамического попечника $d \approx 5 \cdot 10^{-10}$ м. Полученные данные показывают, что полiamидгидразид является типичным жесткоцепочечным полимером. Разворнутая конформация его молекул вызвана большой жесткостью цепи, а не эффектом исключенного объема.

Исследования молекулярных гидродинамических свойств [1], двойного лучепреломления в потоке [2] и в электрическом поле [3] в растворах ароматического полiamидгидразида (ПАГ) $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CONHNHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$ показали, что для этого полимера, имеющего важное практическое значение, характерна высокая равновесная жесткость молекулярных цепей [4]. К качественно аналогичному выводу можно прийти из данных по светорассеянию [5, 6] и малоугловой дифракции рентгеновых лучей [7] в растворах этого полимера.

Весьма важным является тот факт, что ПАГ в отличие от многих других жесткоцепочных ароматических полимеров [3] хорошо растворим в ДМСО и ДМАА — органических растворителях с умеренной вязкостью. При не слишком высоких концентрациях эти растворы молекулярно дисперсны, как это показывают исследования их динамооптических [2] и электрооптических [3] свойств, и могут быть достаточно хорошо очищены фильтрованием и центрифугированием. Все это создает благоприятные условия для применения метода светорассеяния, в принципе, позволяющего определять ММ и размеры молекул в растворах без использования гидродинамических молекулярных моделей, применение которых неизбежно в вискозиметрии и других гидродинамических методах.

В настоящей работе изучается светорассеяние растворов 18 образцов ПАГ, значения ММ которых покрывают более чем 10-кратный интервал. Эти образцы были исследованы ранее гидродинамическими [1] и оптическими [2, 3] методами.

Измерения рассеяния света проводили на стандартном приборе ФПС-3 в вертикально поляризованном свете в интервале углов рассеяния от 35 до 135°. В качестве эталона использовали тщательно обессыженный бензол (показатель преломления $n=1,501$), для которого постоянную Рэлея R_{90} принимали равной $22,8 \cdot 10^{-4}$ м $^{-1}$ [8]. Растворителем служил ДМСО с показателем преломления $n_0=1,476$ при длине световой волны в вакууме $\lambda=5,46 \cdot 10^{-7}$ м, инкремент показателя преломления в системе полимер — растворитель, определенный с использованием поляризационного интерферометра, $dn/dc=0,175 \cdot 10^{-3}$ м $^3/\text{кг}$ [1]. Использовали методику, предложенную в работе [9]. В качестве иммерсионной жидкости, в которую погружается измерительная кювета, использовали четыреххлористый углерод. Обессыжение ДМСО и растворов ПАГ проводили следующим образом. ДМСО подвергали вакуумной перегонке с трехкратным споласкиванием прямым листиллятом. Растворы ПАГ в ДМСО фильтровали осущенным скжатым воздухом через фильтр № 4 непосредственно в измерительную кювету, в которой затем центрифугировали при 25 000г в течение 1 ч.

Величины M_m , z -среднего радиуса инерции макромолекулы (R^2_z) $^{1/2}$ и второго виртуального коэффициента A_2 для наиболее высокомолекулярных образцов (имеется асимметрия рассеяния света) определяли по обычной методике двойной экстрапо-

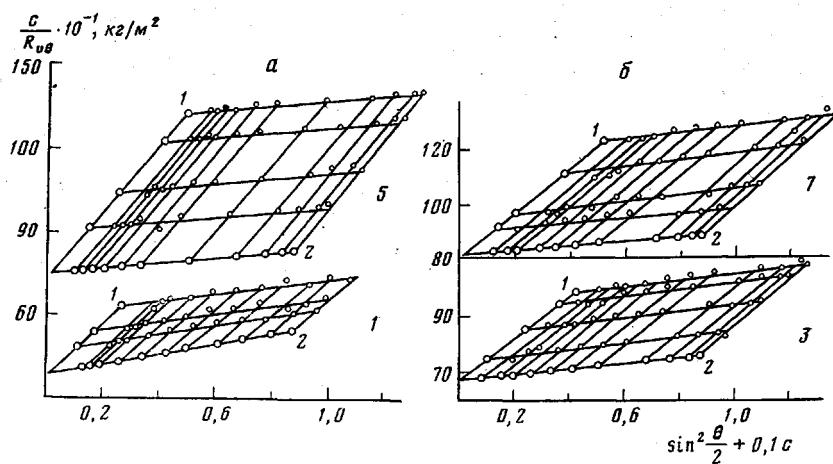


Рис. 1. Графики двойной экстраполяции для образцов 1, 5 (а) и 3, 7 (б). 1 и 2 – экстраполяция к $\theta=0$ и к $c=0$ соответственно. Цифры на рисунках справа соответствуют номерам образцов таблицы

ляции данных светорассеяния [8] согласно уравнению

$$\frac{cH}{R_v(\theta, c)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2 \langle R^2 \rangle_z}{3(\lambda/n_0)^2} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2 c$$

Здесь $H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$, N_A – число Авогадро, λ – длина волны в вакууме,

θ – угол рассеяния.

Для низкомолекулярных образцов, где отсутствовала заметная асимметрия рассеяния, величины M_w и A_2 определяли по уравнению

$$\frac{cH}{R_{v90}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c$$

При определении M_w вводили поправку на деполяризацию Δ_v путем использования фактора Кабанна [8] $(3+3\Delta_v/3-4\Delta_v)$, так как экспериментальная величина деполяризации менялась от $\Delta_v=1\%$ (для высокомолекулярных образцов) до $\Delta_v \approx 9\%$ (для наиболее низкомолекулярных образцов).

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены графики двойной экстраполяции для 1, 5 и 3, 7 образцов. Значения величин M_w , $\langle R^2 \rangle_z$, A_2 получены по отрезкам, отсекаемым на оси ординат, и по наклонам кривых при $c=0$ и $\theta=0$ соответственно. На рис. 2 приведены графики экстраполяции c/R_{v90} и $c=0$ для низкомолекулярных образцов.

Значения полученных величин M_w , $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, A_2 представлены в таблице.

Основной характеристикой конформационных свойств цепной молекулы является величина $\langle R^2 \rangle/L$ (L – контурная длина цепи), которая для гауссовых цепей не зависит от L . В таблице приведены значения $6\langle R^2 \rangle_z/L$, полученные из экспериментальных значений $\langle R^2 \rangle_z$ и M_w при использовании соотношения $L=M_w/M_L$, где ММ единицы длины M_L принята равной $20 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$.

Из приведенных данных видно, что значения $6\langle R^2 \rangle_z/L$ для образцов ПАГ весьма велики, значительно превосходят соответствующие величины для гибкоцепных полимеров, и по порядку величины близки к значениям $6\langle R^2 \rangle_z/L$ для жесткоцепных пара-ароматических полиамидов [10]. Кроме того, закономерность, соответствующая гауссовым цепям, для молекул ПАГ не выполняется, поскольку заметно увеличение $\langle R^2 \rangle_z/L$ с ростом длины цепи.

Как большие значения $\langle R^2 \rangle_z/L$, так и отклонения от гауссовых свойств молекул ПАГ в ДМСО, в принципе, можно приписывать влиянию эффектов исключенного объема в не θ -условиях (вторые вироильные коэффициенты A_2 достаточно велики) и большой скелетной жесткости цепи, наглядно проиллюстрированной ранее [1–4].

Чтобы оценить относительные роли каждого из двух указанных факторов в формировании конформационных свойств молекул ПАГ, следует сопоставить полученные экспериментальные данные таблицы с современными теориями эффектов исключенного объема для жесткоцепных полимеров. Согласно теории эффектов исключенного объема, второй вириальный коэффициент A_2 для раствора жесткоцепного полимера определяется выражением [11]

$$A_2 = 4\pi^{\frac{1}{2}} N_A (\langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}} / M^2) \psi, \quad (1)$$

формально совпадающим с соответствующим выражением для гибкоцепного полимера [12]. Однако функция «термодинамического взаимопр-

Молекулярные характеристики исследованных образцов ПАГ

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^4$, м ² /кг	$M_w \cdot 10^{-3}$, кг/кмоль	$A_2 \cdot 10^3$, м ³ /кн ²	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2} \cdot 10^{10}$, м	$6\langle R^2 \rangle_z / L \cdot 10^{10}$, м	$\langle R^2 \rangle_{\psi}^{1/2} \cdot 10^{10}$, м	α_R по формулам (4)–(8)
							$A = 70 \cdot 10^{-10}$, м $d/A = 0,1$
							$A = 440 \cdot 10^{-10}$, м $d/A = 0,016$
1	600	47,7	2,4	347	304	283	1,008
2	592	47,7	2,3	320	259	261	1,010
3	420	31,5	2,0	240	220	195	1,008
4	412	32,0	2,5	230	198	187	1,012
5	360	23,3	2,8	184	175	150	1,012
6	350	30,5	1,9	253	253	206	1,006
7	240	21,8	2,1	187	192	153	1,007
8	210	16,3	2,3	—	—	—	—
9	176	15,5	2,0	—	—	—	—
10	170	14,9	2,8	—	—	—	—
11	172	13,7	2,7	—	—	—	—
12	165	14,5	2,7	—	—	—	—
13	115	9,7	2,6	—	—	—	—
14	95	8,4	2,8	—	—	—	—
15	90	9,5	1,8	—	—	—	—
16	59	6,0	2,2	—	—	—	—
17	30,4	3,6	2,1	—	—	—	—
18	28	3,63	2,0	—	—	—	—

никновения» молекул ψ для жестких цепей имеет вид более сложный, чем для гибких. Так, в формулировке Флори – Орофино – Штокмайера [12–14] для гибкоцепных полимеров

$$\psi = \frac{1}{5,73} \ln(1 + 5,73z/\alpha_R^3) \quad (2)$$

$$\alpha_R^5 - \alpha_R^3 = \frac{134}{105} z, \quad \alpha_h^5 - \alpha_h^3 = \frac{4}{3} z \quad (3)$$

Здесь z – параметр исключенного объема, который для червеобразной цепи может быть выражен в форме

$$z = (3/2\pi A)^{1/2} (\beta/l^2) L^4,$$

где l – расстояние между соседними элементами цепи, β – параметр парного взаимодействия, характеризующий объем пары взаимодействующих элементов. Величины α_R и α_h – коэффициенты набухания молекулы, определяемые формулами

$$\alpha_R^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0, \quad \alpha_h^2 = \langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_0,$$

где $\langle R^2 \rangle_0$ и $\langle h^2 \rangle_0$ – средние квадраты радиуса инерции и расстояния между концами цепи в θ -растворителе соответственно.

Для жесткоцепных полимеров, моделируемых червеобразной цепью, в отличие от гауссовых цепей $\langle h^2 \rangle_0$ и $\langle R^2 \rangle_0$ связаны с контурной длиной L цепи и с сегментом Куна A соотношениями [15, 16]

$$\langle h^2 \rangle_0 / LA = 1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x})$$

$$6\langle R^2 \rangle_0 / LA = 1 - \frac{3}{x} \left[1 - \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2} (1 - e^{-x}) \right], \quad (4)$$

где $x = 2L/A$. В соответствии с этим для жесткоцепных полимеров формулы (2) и (3) преобразуются [11] и принимают вид

$$\alpha_R^2 - 1 = \frac{67}{70} Kz / \alpha_R^3 \quad (5)$$

$$\psi = (6\langle R^2 \rangle_0 / LA)^{-\frac{1}{2}} (2Q)^{-1} \ln (1 + 2Qz / \alpha_R^3) \quad (6)$$

Величина K является функцией приведенной длины цепи L/A и ее значения представлены в табл. 1 работы [11]. Q также является одно-

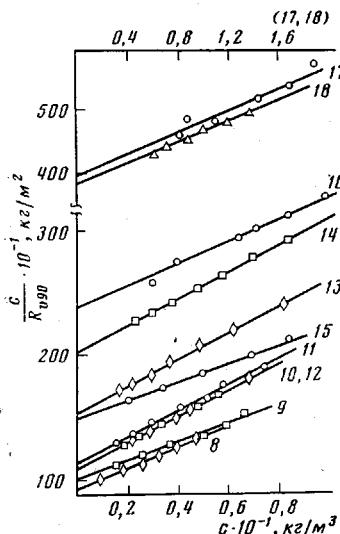


Рис. 2

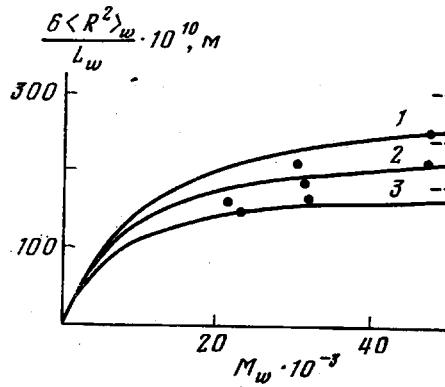


Рис. 3

Рис. 2. График зависимости c/R_{090} от c для низкомолекулярных образцов 8–18

Рис. 3. Зависимость величины $6\langle R^2 \rangle_w / L_w$ от M_w для образцов ПАГ в ДМСО. Кривые – теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению (4) для $A \cdot 10^{10} = 300$ (1), 240 (2) и 180 м (3). Штриховые линии – предельные значения $\lim_{L \rightarrow \infty} 6\langle R^2 \rangle_w / L_w$

значной функцией приведенных значений длины L/A и диаметра d/A цепи. Она выражается как

$$Q(L/A; d/A) = Q(L/A; 0,1) + [0,48244/d - 4,824 + 2,497 \ln(10d/A)] (A/L)^{\frac{1}{2}} +$$

$$+ 0,4824 \ln(10d/A) (A/L)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

где $Q(L/A; 0,1)$ – функция $Q(L/A)$ при значении величины $d/A = 0,1$, табулированная в табл. 2 работы [11].

Исключая z из выражений (5) и (6), получаем

$$\ln \left[1 + \frac{140Q}{67K} (\alpha_R^2 - 1) \right] = \psi \cdot 2Q (6\langle R^2 \rangle_0 / LA)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

С учетом формул (1), (7) и табл. 2 работы [11] в формуле (8) коэффициент набухания α_R однозначно выражен через приведенные значения L/A и d/A и функцию проникновения ψ , которая, согласно формуле (1), вычисляется из экспериментальных значений A_2 и $\langle R^2 \rangle_0^{\frac{1}{2}} / M^2$. При вычис-

лении ψ по формуле (1) следует использовать одинаково усредненные значения $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ и M_w . Чтобы перейти от экспериментально определяемых величин $\langle R^2 \rangle_z$ к величинам $\langle R^2 \rangle_w$, нужно знать полидисперсность исследуемых полимеров, которая, к сожалению, точно не известна. Однако для образцов другого ароматического полиамида — полиамидбензимидазола, полученного в тех же условиях поликонденсации, что и исследуемый здесь полиамидгидразид, параметр полидисперсности M_z/M_w не превосходит величины 1,2 [17]. В соответствии с этим для изучаемых здесь образцов можно принять

$$\langle R^2 \rangle_z / \langle R^2 \rangle_w \approx M_z / M_w \approx 1,2$$

Заведомо переоценивая полидисперсность (и этим занижая значения $\langle R^2 \rangle_w$), при вычислении ψ по формуле (1) мы приняли $\langle R^2 \rangle_w = \frac{2}{3} \langle R^2 \rangle_z$.

При вычислении функций K и Q в уравнении (8) длину цепи получали из соотношения $L = M_w / M_L$, где M_L по-прежнему равна $20 \cdot 10^{-10}$ м⁻¹, диаметр цепи d принимали равным $7 \cdot 10^{-10}$ м. Вычисления проведены для двух значений сегмента Куна в соответствии с двумя значениями A , приводимыми в литературе: $440 \cdot 10^{-10}$ м [4] и $70 \cdot 10^{-10}$ м [18].

Вычисленные таким образом величины α_R представлены в таблице. Независимо от принятых значений d/A α_R весьма мало отличаются от единицы для всех наиболее высокомолекулярных исследованных образцов. Это значит, что, хотя ДМСО не является θ -растворителем для ПАГ (A_2 достаточно велик), эффекты исключенного объема в этом растворителе не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на размеры молекул ПАГ (по крайней мере в области исследованных M_w) и при обсуждении конформационных свойств последних не должны приниматься во внимание.

Таким образом, большие размеры молекул ПАГ в ДМСО, полученные методом светорассеяния, являются следствием высокой скелетной жесткости молекулярных цепей этого полимера. Увеличение $\langle R^2 \rangle / L$ с увеличением L представляет собой естественное следствие того, что в изученной области ММ с ростом значения M конформация цепи меняется в направлении от слабо изогнутой палочки к гауссову клубку, как это наглядно обнаруживает изменение динамо- и электрооптических свойств этих же образцов [2—4]. Полученный результат не является неожиданным. Указанные свойства характерны для всех жесткоцепных полимеров, что неоднократно подчеркивалось ранее [4, 19—21]. Поэтому для количественного определения равновесной жесткости молекул ПАГ следует сопоставлять экспериментальные данные по их радиусам инерции с оценками, следующими из теории червобразных цепей, приводящей к формуле (4), в которой, согласно сказанному выше, следует принять $\langle R^2 \rangle_w = \langle R^2 \rangle_z$.

Такое сопоставление выполнено на рис. 3, где точками представлены экспериментальные значения $6\langle R^2 \rangle_w / L_w$ в зависимости от M_w образцов ПАГ (как уже говорилось, принято $\langle R^2 \rangle_w = 0,8\langle R^2 \rangle_z$). Кривые изображают теоретическую зависимость, согласно формуле (4), при различных длинах сегментов Куна A .

К сожалению, мы не располагали образцами ПАГ с $M > 50 \cdot 10^3$ кг/кмоль, что затрудняет точное определение предельного значения лимита $6\langle R^2 \rangle_w / L_w = A$ по экспериментальным данным. Вместе с тем из ана-

лиза кривых и экспериментальных точек рис. 3 можно оценить величину $A = (240 \pm 60) \cdot 10^{-10}$ м. Возможно, что при наличии более высокомолекулярных образцов эта величина оказалась бы больше.

В таблице приведены характеристические вязкости [η] исследуемых образцов ПАГ в ДМСО по данным предыдущих работ [1, 2]. На рис. 4 в логарифмическом масштабе представлена зависимость [η] от M_w . Экспериментальные точки группируются около кривой (типичной для жестко-

цепных полимеров), которую можно аппроксимировать двумя прямыми, описываемыми формулами

$$[\eta] = 0,65 \cdot 10^{-6} M_w^{1.8} \quad (\text{для } M_w = (3,6-18) \cdot 10^3 \text{ кг/кмоль})$$

$$[\eta] = 12,4 \cdot 10^{-6} M_w^{1.0} \quad (\text{для } M_w = (18-48) \cdot 10^3 \text{ кг/кмоль})$$

Высокие значения показателей степени и их изменение с ММ иллюстрируют изменение конформации молекул от изогнутой палочки до протекаемого клубка.

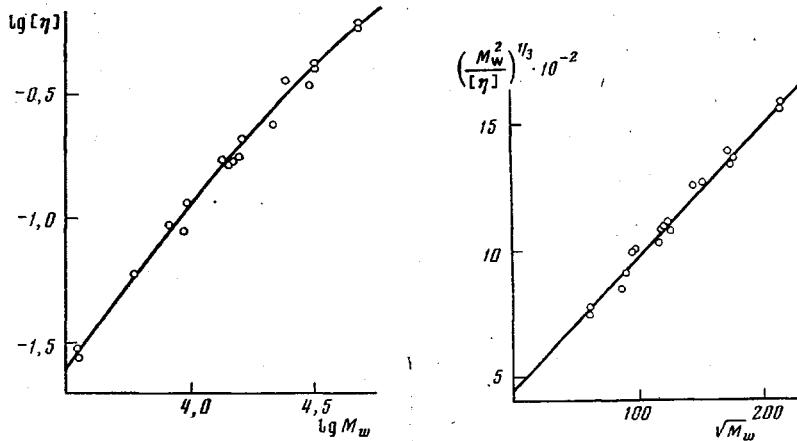


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от M_w в логарифмическом масштабе

Рис. 5. Зависимость величины $(M_w^2/[\eta])^{1/2}$ для образцов ПАГ в ДМСО от $M_w^{1/2}$

Данные вискозиметрии могут быть использованы для определения равновесной жесткости молекулярной цепи ПАГ с применением современных теорий гидродинамических свойств молекул жесткоцепных полимеров, моделируемых червеобразной цепью [22-24]. В этих теориях в аналитической форме зависимость $[\eta]$ от M представлена для высокомолекулярной области при значениях $L/A \gg 1$ и требует графического построения величины $M/[\eta]$ как функции $M^{\prime 2}$. Однако для большинства реальных жесткоцепных полимеров область столь высоких ММ не доступна, поэтому построение $M/[\eta] = f(M^{\prime 2})$ приводит к нелинейной зависимости [24]. Используя теории поступательного трения и вязкости червеобразных цепей [22-24], легко показать [25], что для них в более широкой области ММ должно выполняться соотношение

$$(M^2/[\eta])^{1/2} = \Phi_{\infty}^{-1/2} (M/LA)^{1/2} M^{\prime 2} + \frac{P_{\infty} \Phi_{\infty}^{-1/2}}{3\pi} \frac{M}{L} \left(\ln \frac{A}{d} - \gamma \right), \quad (9)$$

где Φ_{∞} и P_{∞} — коэффициенты Флори для вязкости и поступательного трения непротекаемого гауссового клубка. Коэффициент γ в различных теориях имеет значение 1,43 [22] или 1,06 [23]. На рис. 5 представлена зависимость $(M_w^2/[\eta])^{1/2}$ от $M_w^{1/2}$ для растворов исследованных образцов в ДМСО. Экспериментальные точки ложатся на прямую в соответствии с формулой (9). По наклону прямой Δ может быть определена длина сегмента A , согласно равенству

$$A = \frac{M}{L} (\Phi_{\infty}^{-1/2} \cdot \Delta)^{-2}$$

Отрезок y , отсекаемый прямой на оси ординат, можно использовать для определения диаметра d молекулярной цепи из соотношения

$$\ln \frac{A}{d} = \gamma + 3\pi \Phi_{\infty}^{-1} \left(\frac{M}{L} \cdot P_{\infty} \right)^{-1} \cdot y$$

Обработка данных рис. 5 с использованием этих формул при значениях $\Phi_{\infty}=2,86 \cdot 10^{23}$, $P_{\infty}=5,11$ и $M/L=20 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ приводит к величинам $A=180 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $d=4,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Если учесть, что теоретическое значение $\Phi_{\infty}=2,86 \cdot 10^{23}$ плохо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [26–28], приводящими к меньшим величинам, то, используя меньшее значение Φ_{∞} и большее P_{∞} , легко можно получить величины $A \approx 200 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $d \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Можно ожидать, что значение A , определенное нами вискозиметрическим методом, разумно согласуется с представленными выше данными метода светорассеяния и с результатами измерения персистентной длины ПАГ малоугловой дифракции рентгеновых лучей [7]. Однако оно вдвое меньше значения A , характеризующего динамооптические свойства ПАГ [4].

Различия в величинах A , полученных по данным гидродинамических методов и двойного лучепреломления в потоке, которые отмечены для ПАГ и для других ароматических полимеров [4, 17, 29], не имеют принципиального значения, так как связаны со свойствами моделей, применяемых для описания гидродинамических и оптических характеристик цепных молекул в соответствующих теориях.

Все имеющиеся данные показывают, что ПАГ является типичным жесткоцепным полимером, развернутая форма молекул которого вызвана не эффектами исключенного объема, а истинной скелетной жесткостью цепи, имеющей конформацию «коленчатого вала». Именно для таких молекул характерна отрицательная температурная зависимость характеристической вязкости, обнаруженная в работе [18]. В связи с этим следует отметить неправомочность попыток [18] определять невозмущенные размеры молекул ПАГ использованием процедуры экстраполяции по Штокмайеру – Фиксману [30], поскольку отклонения от «гауссовых свойств» в вязкостном поведении растворов этого полимера вызваны не эффектами исключенного объема, а большой скелетной жесткостью цепи и гидродинамической протекаемостью молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Астапенко Э. П., Окатова О. В., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 320.
2. Tsvetkov V. N., Kudriavtsev G. I., Mikhailova N. A., Volokhina A. V., Kalmykova V. D. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 4, p. 475.
3. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 4, с. 939.
4. Tsvetkov V. N., Andreeva L. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, № 1, p. 95.
5. Burke J. J. J. Macromolec. Sci. A, 1973, v. 7, № 1, p. 187.
6. Bianchi E., Ciferri A., Tealdi A., Krigbaum W. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 12, p. 2091.
7. Krigbaum W. R., Sasaki S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 1339.
8. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
9. Витовская М. Г., Бушин С. В., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 588.
10. Arpin M., Strazielle C. Polyméres, 1977, v. 18, № 6, p. 591.
11. Yamakawa H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, № 10, p. 2843.
12. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper and Row, 1971, p. 168.
13. Orofino T. A., Flory P. J. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, № 5, p. 1067.
14. Stockmayer W. H. Makromolek. Chem., 1960, B. 35, № 1, S. 54; J. Polymer Sci., 1955, v. 15, № 4, p. 595.
15. Kratky O., Porod G. Monatsh. Chem., 1949, v. 80, № 2, p. 251.
16. Benoit H., Doty P. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 4, p. 958.
17. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1959.

18. Bianchi E., Ciferri A., Preston J., Krigbaum W. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 5, p. 863.
19. Tsvetkov N. N., Andrianov K. A., Vinogradov E. L., Shtennikova I. N., Yakushkina S. E., Pakhomov V. I. J. Polymer Sci. C, 1968, № 23, p. 385.
20. Tsvetkov V. N. Europ. Polymer J. Suppl., 1969, p. 237.
21. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.
22. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
23. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
24. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
25. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
26. Miyaki Y., Einaga Y., Fujita, Fukuda M. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 588.
27. Zimm B. N. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 592.
28. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1981, т. 51.
29. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
30. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer. Sci. C, 1963, № 1, p. 137.

Научно-исследовательский институт
физики при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
6.IV.1982

LIGHT SCATTERING OF SOLUTIONS OF POLYAMIDOHYDRAZIDE AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF ITS MOLECULES

Tsvetkov V. N., Tsepelevich S. O.

Summary

The results of measuring of light scattering in solutions of 18 samples of polyamidohydrazide (PAH) in DMSO in more than 10-fold range of MM values are presented. Excluded volume effects do not affect essentially the dimensions of PAH molecules in solution. From the experimentally found MM and gyration radii the value of Kuhn segment is evaluated being equal to $A=240 \cdot 10^{-10}$ m. From the viscometry data $A=-200 \cdot 10^{-10}$ m and the value of the hydrodynamic cross-section $d=5 \cdot 10^{-10}$ m. According the data obtained PAH is a typical rigid polymer. Uncoiled conformation of its molecules is related with high rigidity of the chain, but not with the effect of excluded volume.