

УДК 541.64:539.199:536.7

**РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ГИБКОСТИ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ ГОМОПОЛИМЕРОВ**

Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Коршак В. В.

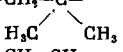
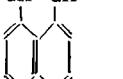
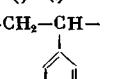
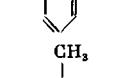
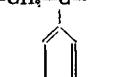
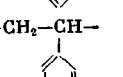
Суммированием предварительно найденных инкрементов мольной энергии когезии сегментов рассчитаны соответствующие характеристики и значения термодинамической гибкости большого числа гомополимеров различной химической природы — от полиолефинов до полихиноксалинов и ДНК. Оценено соответствие расчетных величин экспериментальным и обсуждены причины отдельных расхождений. Сопоставление результатов расчета с величинами независимых параметров, характеризующих гибкостные свойства полимеров, показывает объективность нового метода определения термодинамической гибкости макромолекулярных цепей.

С целью определения важной характеристики высокомолекулярных соединений — их термодинамической гибкости s в работе [1] было введено понятие мольной энергии когезии сегмента E^* и показано, что $s = E^*/E^*$. В этом отношении E^* — мольная эффективная энергия когезии повторяющегося звена, выраженная в виде суммы инкрементов ΔE_i^* [2]. Аналогичным образом E^* можно представить как сумму групповых вкладов ΔE_i^* , учитывающих состав, строение макромолекулы и тип межмолекулярного взаимодействия [3]. Рассчитанные таким путем величины s для некоторых полимеров находятся в достаточном соответствии с экспериментальными значениями [3], свидетельствуя о справедливости предложенного метода.

В настоящем сообщении развитый подход распространен на широкий круг гомополимеров самой различной химической природы — от полиолефинов до полихиноксалинов и полипептидов с тем, чтобы рассмотреть причины отдельных расхождений между расчетными и литературными значениями термодинамической гибкости. Энергии когезии повторяющихся звеньев и сегментов макромолекул, найденные по соответствующим инкрементам ΔE_i^* [2] и ΔE_i^* [3], а также величины s приведены в табл. 1. Из нее следует, что в целом $s_{расч}$ удовлетворительно совпадают с $s_{лит}$. Вместе с тем в некоторых случаях расхождение между этими величинами достигает заметных значений. В ряде случаев этот факт обусловлен возможным неучетом специфики реального строения отдельных объектов, например ПВС (макромолекулярные цепи которого «прошиты» плотной сеткой водородных связей), ПС (образец 3) и поли- α -метилстиrola (образец 4). С другой стороны, если исходить из общих соображений, литературные значения s не всегда представляются достоверными. Так, термодинамическая гибкость макромолекул полинонилоксибензамидастиrola (образец 7), полифенилметакрилилнонилоксибензоата (образец 19), полифенилметакрилата (образец 20) и поли-2-тритилоксиэтилметакрилата (образец 33), по-видимому, несколько завышена, поскольку наличие эфирной связи должно понижать жесткость цепей. Обратный эффект связан с присутствием фенильных и гетероатомных радикалов, а также амидных групп. С учетом этого обстоятельства рассчитанные нами значения s полифенилметакрилата (образец 30), поли- ε -капропамида (образец 41), полiamидоимида (образец 48) и полибензимидазола (образец 53) могут оказаться достовернее характеристик, известных из литературы.

Таблица 1

Характеристики когезии и термодинамической гибкости гомополимеров

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum \Delta E_i^*$	$\sum \Delta E_i^S$	s	
		кДж/моль	расчет	литературные данные	
1		9,1	80,6	8,9	6,1 ^a ; 7,3 [5]
2		42,0	580,9	13,8	14,0; 22,0 [6]
3		23,0	266,4	11,6	7,9 [5]; 8,1 ^a
4		25,7	301,6	11,7	8,1 [7]
5		28,7	247,4 ^b	8,6	6,6 ^a
6		34,3	368,4 ^b	10,7	12,0 ^a ; 12,6 [4]

Продолжение таблицы 1

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum \Delta E_i^*$	$\sum \Delta E_i^S$	<i>s</i>	
		кДж/моль	расчет	литературные данные	
7		97,0	1248,7	12,6	25,0 [8]
8		11,1	114,0	10,3	11,7 [5]
9		21,3	143,6	6,7	7,5 ^a
10		25,4	311,0	12,2	13,5 [9]
11		33,7	423,6	12,6	22,0; 30,0 [10]
12		32,0	440,8	13,8	15,0; 20,0 [10]

Продолжение таблицы 1

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum_i \Delta E_i^*$	$\sum_i \Delta E_i^s$	<i>s</i>	
		кДж/моль		расчет	литературные данные
13		28,3	353,3	12,5	9,0; 13–16 [10]
14		11,8	56,9	4,8	2,0 ^r [11]; 3,8 ^r [12]
15		22,5	113,0	5,0	15,0 [13]
16	 	56,1	737,6	13,2	16,0 [14]
17		18,4	95,7	5,2	6,7 ^a ; 6,9 [5]
18	 	29,2	352,3	12,1	16,0 [15]
19		82,1	985,1	12,0	16,0 [16]

Продолжение таблицы 1

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum \Delta E_i^*$	$\sum \Delta E_i^s$	s	
		кДж/моль	расчет	литературные данные	
20		101,0	1231,1	12,2	25,0 [17]
21	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	18,4	95,7	5,2	5,5; 6,0 [18], 6,8 ^a
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	21,1	130,8	6,2	5,6 [19]; 6,0 [5]; 6,7 ^a
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	23,8	166,0	7,0	5,4 [5]
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	29,2	236,3	8,1	6,6 [5]; 6,7 [20]; 7,3 ^a
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	27,5	253,5	9,2	4,2 ^a
26	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_{11} \end{array}$	34,6	306,5	8,9	8,6 [5]

Продолжение таблицы 1

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum_i \Delta E_i^*$	$\sum_i \Delta E_i^s$	<i>s</i>	
		КДж/моль		расчет	литературные данные
27	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} $	40,0	376,8	9,4	7,9 [5]
28	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_{11}\text{H}_{25} \end{array} $	50,9	620,6	12,2	12,2 [5]
29	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33} \end{array} $	61,7	773,8	12,5	7,0 ^a ; 17,5 [20]; 19,0 [21]
30	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	36,0	369,0	10,2	7,0 [5]
31	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} $	45,1	560,0	12,4	11,7 [4]; 12,0 [5]
32	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} $	72,2	861,2	11,9	11,7 [5]
33	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} $	78,2	795,7 ^a	10,2	32,0 [22]
34	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	42,7	280,0	6,6	7,1 ^a

Продолжение таблицы 1

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum_i E\Delta_i^*$	$\sum_i \Delta E_i^s$	<i>s</i>	
		кДж/моль	расчет	литературные данные	
35		50,3	412,1	8,2	7,9 [5]
36		49,2	360,6	7,3	8,0 ^a
37		59,2	541,6	9,1	10,0 ^a ; 10,1 [5]
38		35,4	13687,1	386,6	320 [23]; 370–500 [24]; 550 [25]; 400–700 [26]
39		46,5	13860,9	298,1	180–360 [16, 24, 26]; 270 [25]; 340 [27]
40		44,9	529,3	11,8	8,0 [27]; 6–10 [16]
41		40,9	223,5	5,5	2,3 [28, 29]
42		79,1	497,2	6,3	6,6 [5]
43		42,2	13588,3	322,0	300 [27]; 320 [30]
44		89,8	735,5	8,2	7,0 [27]; 11,0 [31]
45		125,6	1087,4 ^o	8,7	10,8 ^{**}

Продолжение таблицы 1

1970

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum \Delta E_i^*$	$\sum \Delta E_i^s$	<i>s</i>	
		кДж/моль	расчет	литературные данные	
46		156,3	407,1	2,6	3,0 [26]
47		156,3	407,1	2,6	4,0 [26]
48		109,0	14211,8	130,4	105 [27]; 160 [30]
49		143,7	1149,1	8,0	5,2 [33]
50		133,9	609,6 e	4,5	1,9 s; 2,5 [34]
51		101,8	950,7 e	9,3	9,7 [33]

Окончание таблицы 1

Полимер, №	Формула повторяющегося звена	$\sum_i \Delta E_i^*$	$\sum_i \Delta E_i^s$	литературные данные
		кДж/моль	расчет	
52		54,2	1081,3	25,3; 29,9 [35]; 36,0 [27]
53		133,9	1359,3 ^e	13 [36]; 25 [37]; 62 [38]; 77 [37]
54		123,0	876,2	7,1
55		135,1	1229,7	9,1
56		171,5	789,1	4,6
57		172,1	527,0	3,1

^a Рассчитано нами по отношению (2) работы [3] из исходных данных работы [4].

⁶ Два инкремента $\Delta E_{\text{PhR}}^{\text{s}}$ введены ввиду наличия сильнополярного заместителя в *n*-положении фенильного радикала.

в Два инкремента $\Delta E_{\text{ad}}^{\text{s}}$ введены ввиду замещения сильнополярными атомами соседних положений фенильного радикала.

Г Натуральный каучук.

д) Инкремент ΔE_B^s не введен ввиду наличия в радикале эфирной связи.

Дополнительный инкремент ΔE_{ph}^s введен ввиду того, что 5-членный гетероциклический конденсированный фенольный радикал образует с ним общую систему сопряжения.

* Рассчитано нами по отношению (2) работы [3] из исходных данных работы [32].

³ Рассчитано нами по отношению (2) работы [3] из исходных данных работы [34].

В целом, оценивая степень надежности последних, необходимо принять во внимание, что в большинстве случаев они не имеют чисто экспериментального происхождения, а получены, как правило, на основе более или менее обоснованных допущений относительно величины параметров, входящих в аналитические зависимости. В качестве типичных примеров укажем, что полученное в работе [28] значение термодинамической гибкости поли-*e*-капропамида вычислено по формуле, базирующейся на отношении поляризумостей в предположении, что оптическая анизотропия углеводородного радикала соответствует таковой для газообразного *n*-гексана; по обработанным нами данным работы [34] *s* одного и того же объекта — полиамилоимида может составлять 1,9, 2,3 и 2,5. Более сложные зависимости для определения *s* содержат значительно большее, чем в приведенных в работе [3] отношениях (1) и (2) число переменных [5, 21, 27, 30, 40, 41], некоторые из которых могут быть выбраны только в известном приближении. В результате термодинамическая гибкость многих полимеров характеризуется в литературе либо единственным значением, которое невозможно сопоставить с данными независимых исследований, либо достаточно широким спектром величин *s*. Так, в пределах одной работы значения *s* различаются на 25% для поли-*n*-метилстирола [42], на 30% для поли-2,5-диметил-4-винилэтинилпиперидола-4 [43] и поли-*N*-*n*-бутилмалеинимида (образец 11) [10] (причем сопоставление этих данных с характеристиками близких по природе полималеинимидов свидетельствует об их завышенности), на 50% для полиаценафтилена (образец 2) [6] и т. д. Займствованные из разных источников данные могут в ряде случаев различаться на 100% подобно поли-*n*-фенилентерофталамиду [5, 37] и поли-*n*-бутилизоцианату (образец 38) [23, 26].

Надежность расчета *s* полимеров определяется с учетом механизма их гибкости. Для линейных полимеров с относительно короткими боковыми цепями последний обусловлен главным образом заторможенностью вращения вокруг связей основной цепи, и необходимость во введении инкремента ΔE_{\perp}^s отсутствует. Однако она возникает при переходе к частично лестничным (типа полималеинимидов) или полностью лестничным (типа полифенилхинонокалинов) полимерам. Причиной высокой жесткости полиалкилизоцианатов является резонансное взаимодействие в цепи, приводящее к стабилизации вращения относительно связи С—N энергией сопряжения. Введение в боковую цепь таких продуктов ароматических радикалов взамен алкильных приводит к разрыву сопряженной

системы. Поэтому $\sum_i \Delta E_i^s$, например, полибутилизоцианата (образец 38)

в отличие от поли-*n*-толилизоцианата (образец 40) включает слагаемое ΔE_{\perp}^s , позволяющее дифференцировать эти полимеры по их термодинамической гибкости, отличающейся более чем на порядок. Третий тип источника жесткоцепности представляет собой тройная связь, соединяющая основную цепь с боковой. Примером таких полимеров является поли-2,5-диметил-4-винилэтинилпиперидол-4 [3].

Особый интерес представляет специфика учета ΔE_{\perp}^s при определении гибкости полипептидов. Обладая вторичной спиральной структурой, последние должны, очевидно, включать в расчет мольной энергии когезии сегмента четыре таких групповых вклада, поскольку в каждой из двух спиралей за счет их «перекручивания» жесткоцепной фрагмент проявляет себя дважды. Так, для стабилизированной водородными связями β -формы поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) $(\sum_i \Delta E_{\text{пвг}}^s = 12\Delta E_c^s + 13\Delta E_h^s + \Delta E_n^s +$

$+3\Delta E_o^s + \Delta E_{p_b}^s + \Delta E_{h_b}^s = 56,6 \text{ кДж/моль})$ ввиду его спиральной структуры с антипараллельным расположением вытянутых пептидных нитей (ИК-спектроскопия, рентгенодифракция и поляризационная микроскопия [44]) не следует разделять атомы основных и боковых цепей, т. е. $\sum_i \Delta E_{\text{пвг}}^s =$

$= 12\Delta E_{\text{C}}^* + 13\Delta E_{\text{H}}^* + \Delta E_{\text{N}_1}^* + 3\Delta E_{\text{O}}^* + \Delta E_{\text{P}}^* + 4\Delta E_{\text{H}_1}^* + \Delta E_{\text{P}_{\text{H}}}^* + \Delta E_{\text{R}}^* = 53676,4$ кДж/моль. Тогда $s_{\text{парт}} = 948,3$, что полностью совпадает с найденными независимыми методами величинами 740–1200 [24, 26] и 1000 [27].

Дополнительным свидетельством справедливости подобного подхода служит возможность его распространения и на более сложные объекты вплоть до ДНК, значительная величина угла закручивания спиралей которой определяется тем, что при длине куновского сегмента 7–9 мкм [21] трансляция вдоль оси составляет 0,34 мкм [45]. Из-за отсутствия двух инкрементов – атомов фосфора (ΔE_{P}^*) и содержащих кислородный атом пятивалентных пентозных циклов ($\Delta E_{\text{O}_1}^*$) соответствующий расчет может носить лишь предварительный характер. Принимая, что неучт эти групповых вкладов при определении энергий когезии и повторяющегося звена и сегмента приводят в известной мере к компенсации возникающей ошибки расчета, для макромолекулы ДНК (схема строения цепи которой дана в работе [46]), образующей семь водородных связей за счет наличия четырех атомов фосфора и всех четырех оснований за исключением тиминового, получаем

$$\sum_i \Delta E_{\text{ДНК}}^* = 39\Delta E_{\text{C}}^* + 46\Delta E_{\text{H}}^* + 15\Delta E_{\text{N}_1}^* + 25\Delta E_{\text{O}}^* + 7\Delta E_{\text{H}_1}^* + 4\Delta E_{\text{P}}^* + 6\Delta E_{\text{N}_1}^* + 4\Delta E_{\text{O}_1}^* = (305,0 + X^*) \text{ кДж/моль.}$$

$$\sum_i \Delta E_{\text{ДНК}}^* = 39\Delta E_{\text{Cl}}^* + 46\Delta E_{\text{H}}^* + 15\Delta E_{\text{N}_1}^* + 25\Delta E_{\text{O}_1}^* + 7\Delta E_{\text{H}_1}^* + 4\Delta E_{\text{H}_1}^* + 4\Delta E_{\text{P}}^* + 6\Delta E_{\text{N}_1}^* + 4\Delta E_{\text{O}_1}^* = (55959,3 + X^*) \text{ кДж/моль.}$$

Учитывая принятые допущение с одной стороны, а также сложность и биологическую значимость объекта с другой, соответствие $s_{\text{расч}} = 183,5 + X^*/X^*$ с $s_{\text{лит}} = 202,2$ [21] – 260,0 [27] следует признать впечатляющим.

Мы сопоставили рассчитанные значения s с найденными независимыми путями параметрами, характеризующими термодинамическую гибкость макромолекулярных цепей, – константой уравнения Марка – Хаувинка и фактором заторможенности внутреннего вращения, известными для объектов, приведенных в табл. 1 и работе [3]. Величины названных констант обобщены в обзоре [47]; в тех случаях, когда в нем приведены интервалы K_θ , взяты средние значения. Второй из привлеченных параметров определяют различными методами. Для надежности корреляции мы использовали данные главным образом из двух наиболее достоверных источников [5, 48]; соответствующие характеристики γ для поли- α -метилстиrolа (образец 4), поли-N-винил-1,2,4-триазола (образец 10), поли-(4,4'-дифенилфталеин) терефталамида (образец 45), поли-n-фениленоксиазола (об-

Таблица 2
Коэффициенты парной корреляции физических характеристик полимеров с расчетными (числитель) и литературными (знаменатель) значениями их термодинамической гибкости

Группы гомополимеров	Физические характеристики *		
	γ	K_θ	$(\bar{\mu}^2/nm^2)^{1/2}$
Общий ряд	$-0,275 (38)$ $-0,247 (34)$	$-0,955 (24)$ $-0,331 (22)$	$-0,400 (11)$ $0,386 (10)$
Производные полиуглеводородов	$0,859 (11)$ $0,993 (11)$	$-0,719 (9)$ $-0,618 (9)$	—
Производные поликислот	$0,633 (19)$ $0,531 (15)$	—	$-0,691 (7)$ $0,109 (7)$
Полиакрилаты	$0,695 (9)$ $0,988 (8)$	$-0,804 (7)$ $-0,238 (6)$	$-0,602 (8)$ $0,008 (7)$

* В скобках указано число пар коррелируемых параметров.

разец 52) и полиамидбензимидазола (образец 53) указаны в цитированных в табл. 1 работах одновременно с s ; для полиметилакрилата (образец 21) — в публикации [49], а для поли-*n*-бензамида (образец 43), поли-*n*-фенилентерефталамида, поли-*m*-изофталамида и полиамигидразида (образец 48) — в работе [50]. Коэффициенты парной корреляции, рассчитанные машинным методом, приведены в табл. 2.

Из ее данных следует, что для общего ряда полимеров зависимость $s-\gamma$ отсутствует и в случае сопоставления с $\delta_{\text{лит}}$. Однако она обнаруживается в пределах рядов производных полиуглеводородов и поликислот, в том числе в наиболее однородной по химической природе группе полиакрилатов. Более показательна корреляция s с K_e , когда рассчитанные значения термодинамической гибкости оказываются заметно достовернее литературных: в рядах полиуглеводородов и их производных и полиакрилатов связь между $\delta_{\text{лит}}$ и K_e вообще отсутствует. Аналогичный вывод следует из сопоставления s с характеристикой, определяемой одновременно энергетикой межмолекулярных взаимодействий, и (согласно теоретическим представлениям [51], находящим экспериментальное подтверждение [52]) длиной цепей — среднеквадратичным дипольным моментом макромолекул в растворе или в высокоэластическом состоянии (μ^2/nm^2)^{0,5} [48] (табл. 2).

Таким образом, рассчитанные параметры представляют собой объективные характеристики макромолекулярных цепей практически любой химической природы. В заключение укажем, что величины энергии когезии и степени полимеризации сегментов, впервые найденные на базе развитого подхода, имеют самостоятельное значение для решения ряда фундаментальных задач физики и физикохимии полимеров, связанных с учетом сегментального движения, например проблем массопереноса и выявления зависимостей состав — строение — свойство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 6, с. 1424.
2. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
3. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 24.
4. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 443.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 288.
6. Цветков В. Н., Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Захарова Э. Н., Гавриленко И. Ф., Стефановская Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2532.
7. Лавренко П. Н., Бойков А. А., Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Подольский А. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1937.
8. Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н., Погодина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 439.
9. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Кедрина Н. Ф., Касаинин В. А., Новиков Д. Д., Лопырев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 697.
10. Витовская М. Г., Цветков В. Н., Годунова Л. И., Шереметева Т. В. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1682.
11. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1381.
12. Барашкова И. И., Коварский А. Л., Вассерман А. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 91.
13. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1907.
14. Корнеева Е. В., Цветков В. Н., Лавренко П. Н. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1369.
15. Цветков В. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Харди Д., Нитраи К. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 4, с. 426.
16. Штенникова И. Н. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982, с. 6.
17. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2528.
18. Грищенко А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 783.
19. Сказка В. С., Магарик С. Я., Павлов Г. М., Роут Х., Тарасова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 157.
20. Цветков В. Н., Харди Д., Штенникова И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г. Ф. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 349.

21. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.
22. Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Отоупалова Я., Корнеева Е. В., Полоцкий А. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1522.
23. Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Штеникова И. Н., Пекер Т. В., Захарова Э. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 1126.
24. Витовская М. Г., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 395.
25. Tsvetkov V. N., Shtennikova I. N., Rjumtsev E. I., Getmanchuk I. P. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 5, p. 767.
26. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981, с. 255.
27. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2606.
28. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Лукашева Н. В., Калмыкова В. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1467.
29. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 5.
30. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2174.
31. Цветков В. Н., Котон М. М., Штеникова И. Н., Лавренко П. Н., Пекер Т. В., Окатова О. В., Новаковский В. Б., Носова И. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1711.
32. Некрасов И. К., Хабарова К. Г., Кузьминская С. В., Краснов Е. П., Харьков С. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 633.
33. Бирштейн Т. М., Зубков В. А., Фомичева М. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 260.
34. Тарасова Г. В., Полоцкий А. Е., Гармонова Т. И., Галенко В. С., Черкасова А. Н., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 541.
35. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 1028.
36. Михайлова Н. А., Цветков В. Н., Новаковский В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 770.
37. Штеникова И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И., Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2510.
38. 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.
39. Цветков В. Н., Коршак В. В., Штеникова И. Н., Раубах Х., Кронгауз Е. С., Павлов Г. М., Колбина Г. Ф., Цепелевич С. О. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1.
40. Цветков В. Н. В кн.: Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976, с. 139.
41. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1980, v. 39, № 1, p. 95.
42. Грищенко А. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1659.
43. Шахметов Ш. Ш., Роганов В. В., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 68.
44. Imae T., Ikeda S., Yamashita O., Ashida T. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1981, v. 65, № 1-2, p. 73.
45. Кистер А. Э., Дащевский В. Г. В кн.: Теоретические аспекты конформаций макромолекул. М.: ВИНИТИ, 1975, с. 143.
46. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 228.
47. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
48. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
49. Привалко В. П., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2733.
50. Степанян А. Е., Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 376.
51. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965, с. 189.
52. Marshall J., Benoit H. J. chim. Phys., 1955, v. 52, № 6, p. 818.

Днепропетровский отдел Всесоюзного
научно-исследовательского института
химических реагентов и особо чистых
химических веществ

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
26.XII.1983

CALCULATED ESTIMATION OF THERMODYNAMIC FLEXIBILITY OF HOMOPOLYMER MACROMOLECULAR CHAINS

Pritykin L. M., Askadskii A. A., Korshak V. V.

S u m m a r y

By summation of preliminary found increments of molar energy of cohesion of segments the corresponding characteristics and values of thermodynamic flexibility of many homopolymers of various chemical nature – from polyolefines to polyquinoxalines and deoxyribonucleic acid have been calculated. The coincidence of calculated and experimental values is evaluated and the reasons of some discrepancies are discussed. The comparison of results of calculation with values of independent parameters characterizing the flexible-chain properties of polymers shown the objective character of the new method of determination of thermodynamic flexibility of macromolecular chains.