

УДК 541.64:532.77

НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ И СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Изюмников А. Л., Минеев Л. В., Масленников В. А.,
Сидорина Л. С., Самсонова О. С., Абкин А. Д.

Методами светорассеяния и вискозиметрии исследованы молекулярные характеристики и свойства разбавленных растворов полиакриламида в воде, 10%-ном водном растворе NaCl и θ-растворителе в диапазоне молекулярных масс $(4,3\text{--}100)\cdot10^5$. Установлены соотношения: $[\eta]=7,42\cdot10^{-3} M_v^{0,775}$, $\langle R^2 \rangle_w^{1/2}=1,5\cdot10^{-2} M_w^{0,592}$ для водных растворов и $[\eta]=8,1\cdot10^{-3} M_v^{0,78}$ для 10%-ного раствора NaCl. По данным светорассеяния в θ-растворителе величина сегмента Куна $A=21\pm1,4$ Å. По вискозиметрическим данным $A=20$ Å. Получены также согласующиеся значения исключенных объемов сегментов макромолекул.

Водорастворимые полимеры на основе акриламида, обладающие комплексом разнообразных ценных свойств, находят широкое практическое применение. В связи с этим молекулярные характеристики и свойства разбавленных растворов основного полимера этого класса полиакриламида (ПАА) являлись предметом детального исследования в ряде работ [1–8]. Однако результаты этих работ в некоторых отношениях довольно противоречивы. Так, например, значения параметров, характеризующих равновесную гибкость цепей, по данным разных авторов, отличаются более чем в 2 раза. Основная причина этого различия заключается в том, что невозмущенные размеры молекул ПАА оценивали, как правило, из данных вискозиметрии, полученных в термодинамически хороших растворителях, с использованием экстраполяционных методов исключения влияния объемных эффектов.

В настоящей работе невозмущенные размеры молекул ПАА определены непосредственно по данным светорассеяния в θ-условиях, а также по данным вискозиметрии в этих условиях для образцов ПАА с различной ММ. С целью сравнения были исследованы также молекулярные характеристики указанных образцов в водных растворах.

Образцы ПАА с различной ММ были получены полимеризацией акриламида в водном растворе с концентрацией мономера 10 г/дл. Использовали мономер фирмы «Reanal» после двукратной перекристаллизации из этилацетата и последующей двукратной выгонки в вакууме. Инициатором служила окислительно-восстановительная система персульфат калия — гидросульфат натрия и активатор закисный сульфат железа. Температура синтеза 0–5°. При синтезе наиболее высокомолекулярных образцов инициатором являлся ДАК (при 20–30°). При этом условия выбрали такие, чтобы скорость полимеризации была невысока и степень конверсии 10–20% достигалась за несколько часов. После полимеризации при необходимости реакционную массу разбавляли и очищали методом диялиза. Степень очистки контролировали по отсутствию полосы поглощения мономера в УФ-спектре. Потенциометрическое титрование растворов не обнаружило в пределах погрешности измерений (<1%) наличие кислотных групп в исследованных образцах ПАА. Концентрацию растворов определяли по сухому остатку от высушивания при 120° в течение 4 ч. Растворы полимеров хранили при 5°.

В качестве растворителей для ПАА при измерениях светорассеяния и вязкости использовали воду, 10%-ный водный раствор NaCl и смеси воды с метанолом различного состава.

Приведенные интенсивности светорассеяния растворов измеряли на фотогониометре «Fica-50» при вертикально поляризованном падающем свете с длиной волны $\lambda_0=546$ нм в интервале углов рассеяния 30–150° при 25°. Прибор калибровали по

Молекулярные характеристики образцов ПАА

вода	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г		$M_w \cdot 10^{-4}$, г/моль	$\langle R^2 \rangle_w \cdot 10^{-3}$, нм ²	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ ·моль/г ²
	10% NaCl	θ-растворитель			
1,68	1,92	0,82	0,43	1,0	4,4
1,78	—	—	0,49	1,13	4,6
1,90 *	—	—	0,57	1,61	4,0
2,70	2,88 **	—	0,74	—	3,7
3,70	4,0	1,47	1,15	3,06	2,2
4,0	5,20	—	1,32	4,20	2,7
4,30	—	1,69	1,45	4,70	3,5
7,50	8,10	2,39	3,05	10,5	3,2
7,80	—	2,40	3,10	11,2	2,7
12,3	12,0	3,52	6,50	25,9	1,8
15,9	19,2	—	7,90	32,2	2,3
20,2	28,4	4,50	10,0	42,8	1,7

* Для этого образца $M_w/M_n=1,95$.

** Измерено в 0,05 н. HCl.

рассеянию бензола, принимая для него $R_{uv}=2,27 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹. Растворы и растворители очищали от пыли центрифугированием при 20 000г в течение 2–3 ч.

По результатам экстраполяции данных светорассеяния к нулевому углу рассеяния, выполненной общепринятым методом, строили график зависимости $[Kc/R_\theta]_{\theta=0}^{1/2}$ от концентрации раствора c , где K – оптическая постоянная раствора, а R_θ – избыточная приведенная интенсивность рассеянного света под углом θ [9, 10]. По начальной ординате этой зависимости определяли значение средневесовой молекулярной массы M_w , а из наклона – значение второго вириального коэффициента A_2 . Как известно, для полидисперсных по ММ систем из начального наклона угловой зависимости светорассеяния (при $c=0$) находят значения z -среднего радиуса инерции молекул $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ [9]. Поэтому при использовании этих данных для расчета различных конформационных параметров дополнительно требуются данные по полидисперсности полимера. Однако определение ММР или получение достаточно узких фракций для ПАА представляет весьма сложную задачу. Кроме того, надежное установление начального наклона угловой зависимости осложнено трудностями обесцвечивания водных растворов.

Чтобы в какой-то мере обойти эти трудности, размеры молекул ПАА рассчитывали из асимптотического наклона угловых зависимостей. Так как величина указанного наклона определяется относительными размерами $\langle R^2 \rangle_w/M_w$ [9] в данном случае, очевидно, отпадает необходимость введения поправок на полидисперсность. Можно показать, что для полидисперсных систем наклон угловой зависимости для дебаевского фактора рассеяния $P(\theta)$ сравнительно быстро достигает своего асимптотического значения, причем тем быстрее, чем ближе значение коэффициента полидисперсности M_w/M_n к двум. Например, для полимера с ММР типа Шульца – Зимма [11] с $M_w=1,5 \cdot 10^6$ при величине полидисперсности в интервале от 1,5 до 3 отличие наклона угловой зависимости для углов $\theta>90^\circ$ от асимптотического не превышает 5%. Поэтому в качестве объектов исследования в работе использовали образцы, ММР которых, как ожидалось по условиям синтеза, не должно было сильно отличаться от наиболее вероятного распределения Флори. Методом ГПХ была проведена оценка ММР одного из исследованных образцов¹ и, как было установлено, его полидисперсность в пределах погрешности действительно оказалась равной двум (таблица).

Для нахождения асимптотического наклона угловые зависимости строили в координатах Янга [12]. Необходимо подчеркнуть, что такой способ определения размеров, строго говоря, правомерен при измерениях в θ-условиях, когда угловая зависимость рассеянного света описывается функцией Дебая. В термодинамически хороших растворителях объемные эффекты искажают индикаторису рассеяния. Однако экспериментально было установлено, что такое искажение начинает проявляться при значениях аргумента функции рассеяния $x>10$ [13]. Для ПАА в воде для угла $\theta=150^\circ$ это условие реализуется при значениях $M>3 \cdot 10^6$, поэтому с целью исключения возможного влияния объемных эффектов угловые зависимости для данного растворителя строили в координатах $[Kc/R_\theta]_{c=0} \sin^{-2/v}(\theta/2)$ от $\sin^{-2/v}(\theta/2)$. Здесь v – экспонента объемных эффектов, определяющая их вклад в расстояния между внутренними звенями цепи [14], значение которой для ПАА в воде полагали равной 1,1. В этом случае средние размеры рассчитывали по начальным ординатам таких зависимостей с использованием соотношений из работы [14], обобщенных на случай полидисперсных систем с ММР типа Шульца – Зимма. Однако поправка на полидисперсность и в данном случае при $M_w/M_n=2$ невелика и состав-

¹ Авторы выражают благодарность Е. Н. Чубаровой (ИВС АН СССР) за проведение анализа образца методом ГПХ.

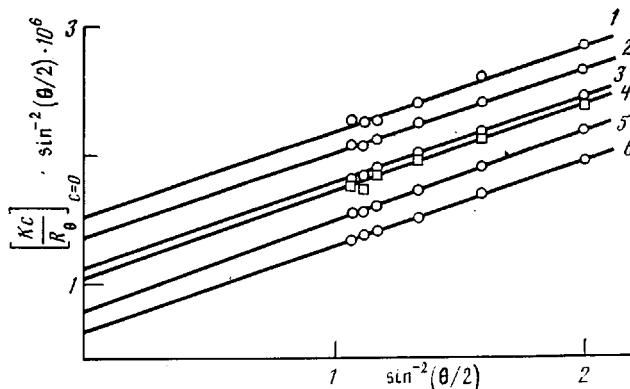


Рис. 1. Угловые зависимости светорассеяния растворов ПАА в воде (1) и водно-метанольных смесях (2–6). Объемная доля метанола в смеси 0,08 (2); 0,16 (3); 0,26 (4); 0,37 (5) и 0,4 (6)

ляет около 5%. Как оказалось, значения $\langle R^2 \rangle_w$, рассчитанные из этой зависимости, заметно отличаются от рассчитанных по обычной лишь при значениях $M > 3 \cdot 10^6$.

Инкремент показателя преломления растворов dn/dc для ПАА определяли на рефрактометре Пульфриха РН-2 с дифференциальной кюветой. Для ПАА в воде при 25° получено значение $dn/dc = 0,189 \text{ см}^3/\text{г}$ ($\lambda_0 = 546 \text{ нм}$). Значения dn/dc , измеренные в водно-метанольных смесях для исходных и диализованных растворов, практически совпали и были близки к значениям, рассчитанным с учетом изменения показателя преломления смешанного растворителя.

Характеристическую вязкость растворов $[\eta]$ для всех образцов ПАА измеряли на вискозиметре типа Уббелоде при 25° . Для наиболее высокомолекулярных образцов значения $[\eta]$ при нулевом градиенте сдвига были определены с помощью вискозиметра Зимма – Крозерса [15], которые использовали для расчета поправок на градиентную зависимость $[\eta]$ для остальных образцов.

На рис. 1 приведены угловые зависимости, построенные в координатах Янга, для растворов ПАА в воде и водно-метанольных смесях различного состава. Найденные для этого образца значения M_w в воде и смесях практически совпали и в среднем составили $1,45 \cdot 10^6$, что свидетельствует о незначительном влиянии избирательной адсорбции в выбранной системе полимер – смешанный растворитель. Из рис. 1 видно, что для $\theta > 90^\circ$ угловые зависимости линейны и, согласно приведенной выше оценке, их начальные ординаты должны соответствовать значениям асимптотических наклонов обычных угловых зависимостей [9]. По величинам этих ординат были рассчитаны размеры $\langle R^2 \rangle_w$, значения которых на рис. 2 представлены в зависимости от соответствующих значений A_2 . Здесь же приведена зависимость A_2 от объемной доли метанола в смеси φ . Из последней зависимости следует, что водно-метанольная смесь состава $\varphi = 0,41$ (при 25°), для которой $A_2 = 0$, является θ -растворителем для ПАА. Близкое значение $\varphi = 0,425$ для смеси 0,1 н. водный раствор NaCl – метанол (при 25°), отвечающее θ -условиям для ПАА, следует из зависимости θ -температуры от φ , установленной в работе [8]. Несколько хуже согласие с результатами работы [3], в которой для θ -условий в водной-метанольной смеси при 20° приводится значение $\varphi = 0,4$.

Согласно данным, представленным на рис. 2, в θ -условиях невозмущенный размер $\langle R_\theta^2 \rangle_w = (1,8 \pm 0,12) \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ и соответственно $\langle R_\theta^2 \rangle_w / M_w = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^2 \cdot \text{моль}/\text{г}$. Такой величине невозмущенных размеров отвечают следующие значения различных конформационных параметров: характеристическое отношение $C_\infty = 11,3 \pm 0,8$, длина сегмента Куна $A = -21 \pm 1,4 \text{ \AA}$ и стерический фактор $\sigma = 2,31 \pm 0,08$. При расчете этих параметров полагали длину связи в основной цепи $l = 1,53 \text{ \AA}$, валентный угол $\angle \text{CCC} = 111^\circ$ и ММ, приходящуюся на единицу длины *транс*-цепи, $M_L = -28,2$. Таким образом, судя по найденным значениям конформационных параметров, равновесная гибкость цепей ПАА близка к гибкости ПС. Это, вероятно, обусловлено тем, что снижение стерических помех врашению звеньев вследствие меньшего объема бокового заместителя в мономерных звеньях ПАА компенсируется их возрастанием за счет диполь-

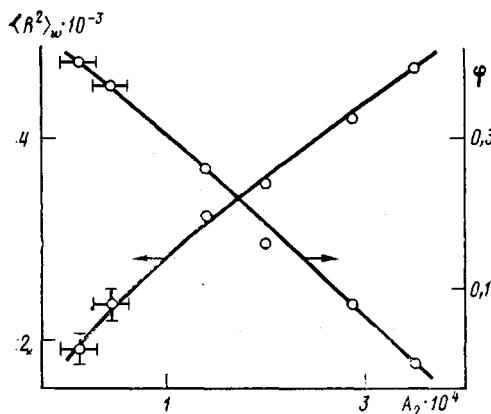


Рис. 2

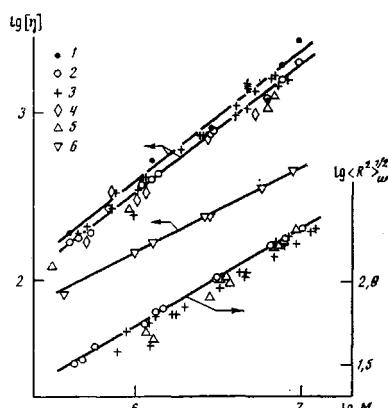


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости $\langle R^2 \rangle_w$ от A_2 и A_2 от объемной доли метанола в смеси φ . Для $\varphi = 0,37$ и $0,4$ приведены средние значения по результатам четырех опытов

Рис. 3. Зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_v$ и $\lg \langle R^2 \rangle_w^{1/2}$ от $\lg M_w$ для растворов 10% $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1); ПАА в воде (2, 3); 0,5 м. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (4); 0,1 м. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (5), а также θ-растворителя (6). Графики построены по оригинальным данным (1, 2, 6) и по данным работ [1, 2] (3, 4) и [5, 6] (5)

дипольных взаимодействий полярных связей исследованного полимера.

Представляет также интерес оценить невозмущенные размеры молекул ПАА другими методами и сопоставить их с опубликованными данными. С этой целью были определены различные молекулярные характеристики ряда образцов ПАА, значения которых представлены в таблице.

На рис. 3 приведены зависимости $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_w^{1/2}$ от соответствующих значений ММ. При этом значения M_v были рассчитаны из M_w , полагая, что ММР образцов описывается функцией Шульца – Зимма с $M_w/M_n=2$. Прямые на этом рисунке соответствуют уравнениям, константы которых были рассчитаны методом наименьших квадратов

$$\begin{aligned}\langle R^2 \rangle_w^{1/2} &= 1,5 \cdot 10^{-2} M_v^{0,582} && (\text{вода}) \\ [\eta] &= 8,1 \cdot 10^{-3} M_v^{0,78} && (10\% \text{ NaCl в воде}) \\ [\eta] &= 7,42 \cdot 10^{-3} M_v^{0,775} && (\text{вода}) \\ [\eta]_\theta &= 0,15 M_v^{0,5} && (\theta\text{-растворитель})\end{aligned}$$

Судя по значениям A_2 , отличие от 0,5 величин показателей степени приведенных формул обусловлено эффектами набухания клубков. Обращает на себя внимание хорошее согласие между собой показателей степени в уравнениях для $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_w^{1/2}$ и их близость к предельным значениям в хороших растворителях [16, 17]. Хотя наклон графика зависимости $\lg [\eta] = \lg M_v$ для водно-солевого раствора оказался практически таким же, как для водного раствора, значения $[\eta]$ ПАА в первом заметно выше, чем в последнем. Этот эффект наблюдался ранее для растворов ПАА в ряде работ [18–20] и является следствием сольватации ионов полимерными цепями.

На рис. 3 приведены также некоторые литературные данные для ПАА [1, 2, 5, 6]. Поскольку в этих работах определяли z -средние размеры, нами были введены соответствующие поправки на полидисперсность образцов. Как видно, величины размеров, найденные в работе [1], и данные для высокомолекулярных образцов, полученные в работе [5], достаточно близки к нашим результатам. Наблюдаемое здесь отклонение экспериментальных точек в низкомолекулярной области, по-видимому, и явилось причиной аномально высокого значения показателя степени в соотношении $\langle R^2 \rangle - \text{ММ}$, найденного в работе [5]. Видно также, что экспериментальные точки на зависимости $\lg [\eta] - \lg M_v$ для ПАА в воде из работ [1, 2] располагаются несколько выше зависимости, установлен-

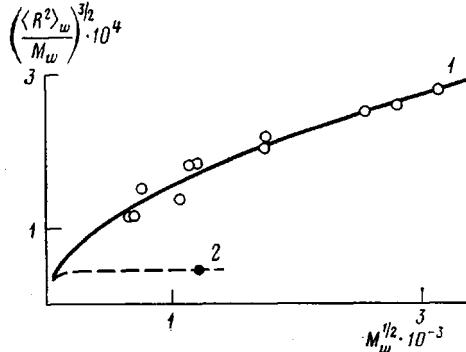


Рис. 4

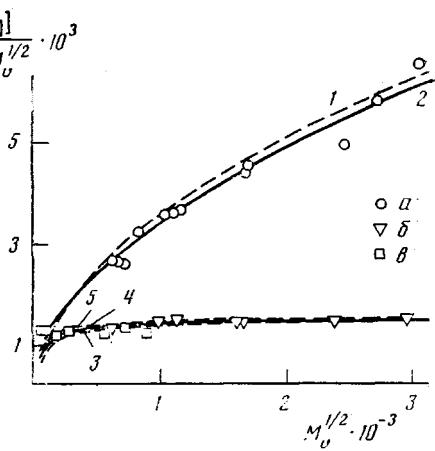


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости $\left(\langle R^2 \rangle_w / M_w\right)^{1/2}$ от $M_w^{1/2}$ для ПАА в воде (1) и θ -условиях (2)

Рис. 5. Зависимости $[\eta] / M_v^{1/2}$ от $M_v^{1/2}$ для ПАА в воде (кривые 1, 2, точки а) и в θ -растворителе (кривые 3–5, точки б, в). Зависимости (3–5) рассчитаны при $A = -20 \text{ \AA}$ и $d = 3, 4$ и 5 \AA , соответственно. Кроме оригинальных результатов использованы данные работы [1] (1) и [3] (2)

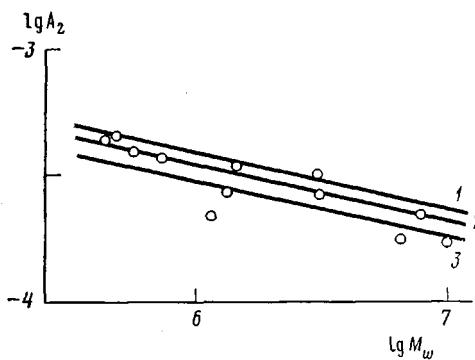


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $\lg A_2$ от $\lg M_w$ для ПАА в воде. Сплошные линии – расчетные зависимости при $\beta \cdot 10^{-3} = 1,89$ (1), 1,53 (2) и 1,16 \AA^3 (3)

ной в настоящей работе. В то же время значения $[\eta]$ тех же образцов в водно-солевом растворе оказались, как правило, заметно меньше, чем в водном растворе и близки к соответствующей зависимости в 0,1 м. водном растворе NaCl, полученной в работах [5, 6]. Такой характер изменения $[\eta]$ может быть связан с тем, что в названных работах объектами исследования являлись не гомополимеры ПАА, а сополимеры, содержащие небольшие количества имидных и кислотных групп в боковых цепях, что непосредственно следует, например, из работы [5].

Для определения невозмущенных размеров макромолекул по данным, полученным в хороших растворителях, часто используются различные экстраполяционные методы исключения влияния объемных эффектов. Так, при обработке данных светорассеяния применяют метод Баумана [21]. Этот метод основан, однако, на соотношении Фиксмана для коэффициента набухания α_s , которое существенно отличается от аналогичных соотношений, предложенных позже другими авторами [22].

На рис. 4 полученные результаты представлены в координатах Баумана. Как видно, график в исследованном диапазоне ММ нелинеен. Искривление этой зависимости не связано с негауссостью цепей вследствие конечности их длины. Для иллюстрации этого на рис. 4 приведена соответствующая зависимость для полидисперсных персистентных цепей (в θ -условиях), которая была рассчитана по соотношению

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{M_w} = \frac{A}{6M_L} \left[1 - \frac{3A}{2L_w} \left(1 - \frac{A}{L_w} \cdot \frac{M_w}{M_n} \right) \right], \quad (1)$$

где L_w – средневесовая контурная длина цепи. Для расчета соответствующей зависимости в хорошем растворителе использовали выражение для коэффициента набухания α_s

$$\alpha_s^{5,447} = 1 + C_s K(L_r) z \quad (2)$$

Здесь параметр исключенного объема $z = (3/2\pi)^{1/2}(\beta/A^3)L_r^{1/2}$, где β – исключенный объем сегмента, а $K(L_r)$ – некоторая функция приведенной контурной длины $L_r = L/A$, учитывающая отклонение от гауссового характера цепей при конечной их длине [23]. Эта функция нормирована так, что $K(L_r) \rightarrow 1$ при $L_r \rightarrow \infty$. Показатель степени α_s отвечает асимптотическому поведению α_s при больших z [17], а значение коэффициента $C_s = 4,03$ было найдено из условия наилучшего согласия зависимости (2) с результатами расчетов α_s методом Монте-Карло [24, 25].

На рис. 4 кривая 1 представляет зависимость, рассчитанную по соотношениям (1) и (2) при приведенных выше значениях молекулярных параметров и $\beta = 1,57 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$. Как видно, при этих значениях параметров экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетной зависимостью. Поэтому при определении невозмущенных размеров экспериментальные данные в хороших растворителях целесообразно представлять в координатах $(\langle R_e^2 \rangle/M)^{2/7,23} - M^{0,5}$.

Для расчета невозмущенных размеров из результатов гидродинамических измерений, выполненных для растворов в хороших растворителях, широко используют метод Штокмайера – Фиксмана [22], также основанный на выражении для α_s Фиксмана. На рис. 5 приведены соответствующие графики для ПАА, построенные по данным таблицы, а также по данным работ [1, 3]. Расчетные зависимости в θ -условиях (кривые 3–5) были получены с использованием значений функции $\Phi(L_r, d_r)$, где $d_r = d/A$ – приведенный гидродинамический диаметр цепи [26], однако при этом предельное значение Φ_∞ полагали равным $2,51 \cdot 10^{23}$ [27]. Выбранные для расчетов значения d отвечают геометрическим поперечникам цепей. Как видно, при указанных значениях параметров расчетные зависимости лишь в области достаточно больших значений ММ ($> 1 \cdot 10^6$) практически достигают асимптотических значений и становятся нечувствительными к величине d . Это позволило однозначно оценить невозмущенные размеры, которые практически совпали с найденными методом светорассеяния. Искривление этих зависимостей в низкомолекулярной области в данном случае обусловлено частичной протекаемостью клубков. Видимо, неучетом этого обстоятельства объясняются несколько более низкие значения невозмущенных размеров, полученные в работе [3].

Данные для ПАА в воде интерпретировали с использованием рассчитанной зависимости (кривая 4) и выражения, аналогичного выражению (2), для вязкостного коэффициента набухания $\alpha_n^{5,447} = 1 + C_n K(L_r) z$. Здесь значение константы $C_n = 1,66$ было определено из условия совпадения экспериментальных и расчетных данных при некотором произвольном значении ММ. При этом для β было принято значение, найденное по данным светорассеяния. Полученная в результате этих расчетов зависимость (кривая 2) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными и по своему характеру близка к зависимости (кривая 1), рассчитанной по уравнению $[\eta] = 1,06 \cdot 10^{-2} M^{0,775}$ для ПАА в воде [1]. Как видно, эта зависимость нелинейна, поэтому экстраполяционная процедура определения невозмущенных размеров в данном случае становится непригодной, хотя экспериментальные точки в определенном интервале ММ могут быть аппроксимированы прямой. В результате экстраполяции по начальному участку такой зависимости (кривая 1) получено сильно заниженное значение невозмущенных размеров $\langle R_e^2 \rangle/M = 7,73 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^2 \cdot \text{моль}/\text{г}$ [1]. Напротив, экстраполяция из более высокомолекулярной области привела к завышенному значению размеров $\langle R_e^2 \rangle/M = (1,58 \pm 0,17) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^2 \cdot \text{моль}/\text{г}$ [7, 8].

Интересно сопоставить величину исключенного объема сегмента β , найденную из зависимости α_s от ММ, с величиной β , рассчитанной по значениям A_2 . Из данных, приведенных в таблице, прежде всего следует, что для всех образцов ПАА в воде величина отношения $A_2 M / [\eta] = 1,1 \pm 0,2$, что соответствует его предельному значению в хорошем растворителе [17, 22]. Значения функции проникновения $\Psi = A_2 M^2 / 4\pi^4 N_A \times \langle R^2 \rangle^{1/2}$ также практически постоянны и в среднем составляют $0,165 \pm$

$\pm 0,032$, что отвечает предельному значению функции Ψ в теории Касасса — Марковица [28].

На рис. 6 приведены экспериментальная зависимость $\lg A_2$ от $\lg M_w$ для ПАА в воде, построенная по результатам измерений, а также теоретические зависимости, рассчитанные с использованием выражения для функции Ψ из работы [28]. Видно, что наиболее близка к экспериментальной зависимости, рассчитанная при значении β , хорошо согласующимся с величиной β , полученной из зависимости α , от ММ. Найденное значение β для ПАА в воде практически совпадает с величиной $\beta=1,49 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$ для ПС в толуоле [22].

Таким образом, из совокупности полученных данных следует, что ПАА является типичным гибкоцепным полимером, свойства разбавленных растворов которого могут быть описаны в рамках современной теории растворов полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kulike W.-M., Kniewske R., Klein J. // Progr. Polymer Sci. 1982. V. 8. P. 373.
2. Klein J., Conrad K.-D. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. № 1. S. 227.
3. Bahdanecý M., Petrus V., Sedláček B. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 10. S. 2061.
4. Patterson P. M., Jamieson A. M. // Makromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 266.
5. François J., Sarazin D., Schwartz T., Weill G. // Polymer. 1979. V. 20. № 8. P. 969.
6. Schwartz T., François J., Weill G. // Polymer Commun. 1980. V. 21. № 3. P. 247.
7. Duval M., François J., Sarazin D. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 397.
8. Kanda A., Duval M., Sarazin D., François J. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 406.
9. Эскин Б. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М. 1973. С. 353.
10. Berry G. C. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 12. P. 4550.
11. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л., 1965. С. 268.
12. Yang J. T. // J. Polymer. Sci. 1957. V. 26. № 12. P. 305.
13. Utigama H., Tsanashima Y., Kurata M. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 7. P. 3133.
14. Mazur J., McIntyre D. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 464.
15. Zimm B. H., Crothers D. M. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1962. V. 48. P. 905.
16. Guttman C. M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 833.
17. Douglas J. F., Freed K. F. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 201.
18. Munk P., Aminabhavi T. M., Williams P., Hoffmann D. E., Chmelir M. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 871.
19. Chatterjee K., Prokropová E., Bohdanecký M. // Europ. Polymer J. 1978. V. 14. № 9.
20. Кабо В. Я., Масленников В. А., Городнов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 326.
21. Baumann H. // J. Polymer Sci. B. 1965. V. 3. № 12. P. 1069.
22. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y. 1971.
23. Yamakawa H., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 7. P. 2843.
24. Крон А. К., Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 4. С. 759.
25. McCrackin F. L., Mazur J., Guttman C. M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 6.
26. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
27. Zimm B. H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 592.
28. Casassa E. F., Markovitz H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 493.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Государственный институт
по проектированию и исследовательским
работам в нефтяной промышленности

Поступила в редакцию
4.XII 1986

UNPERTURBED DIMENSIONS AND PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS OF POLYACRYLAMIDE

Izyumnikov A. L., Mineev L. V., Maslennikov V. A.,
Sidorina L. S., Samsonova O. S., Abkin A. D.

Summary

Molecular characteristics and properties of dilute solutions of polyacrylamide in water, 10% aqueous solution of NaCl and θ -solvent have been studied in the $M=(4.3-100) \cdot 10^5$ range. For aqueous solutions $[\eta]=7.42 \cdot 10^{-3} \cdot M_v^{0.775}$ and $\langle R^2 \rangle_w^{1/2}=1.5 \cdot 10^{-2} \cdot M_v^{0.592}$, for NaCl solution $[\eta]=8.1 \cdot 10^{-3} \cdot M_v^{0.78}$. In the θ -solvent the value of the Kuhn segment $A=21 \pm 1.4 \text{ \AA}$ from the light scattering data and $A=20 \text{ \AA}$ from the viscometry data. The close values of the segments excluded volumes have been obtained by these two methods.