

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 5

УДК 541.64:539(72+77).539.199

## УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВАЯ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ И РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

Скирда В. Д., Сундуков В. И., Маклаков А. И., Васильев Г. И.

На основе анализа экспериментальных данных по коэффициентам самодиффузии  $D_s$  макромолекул ПС, ПЭО, полидиметилсилоксана и декстрана в разных растворителях в широких диапазонах изменения ММ и концентраций  $\phi$  показано существование универсальных закономерностей для  $D_s(\phi)$  и  $D_s(M)$ .

Одним из факторов, приведших к существенной интенсификации экспериментальных исследований самодиффузии макромолекул в полимерных системах, явилось развитие теории, основанной на концепциях скейлинга [1] и рептационного механизма движения [2]. Однако несмотря на большое количество накопленного экспериментального материала, такие принципиальные вопросы, как концентрационная и молекулярно-массовая зависимости коэффициентов самодиффузии  $D_s$  полимерных цепей, остаются дискуссионными. В частности, обсуждение концентрационных зависимостей  $D_s$  ведется в основном только в рамках поиска предсказываемых теорией асимптотических скейлинговых закономерностей.

Для зависимостей  $D_s$  от ММ в большинстве работ [3, 4] отмечено отсутствие каких-либо особенностей в области критических значений  $M$ . Само обсуждение  $D_s(M)$  проводится при этом в отрыве от концентрационных зависимостей  $D_s$ .

Цель настоящей работы — нахождение общих закономерностей в поведении  $D_s(M)$  и  $D_s(\phi)$  на основе анализа экспериментальных результатов, полученных для различных полимеров в широких диапазонах изменения объемных концентраций полимера  $\phi$  и его ММ, а также относительно большого набора растворителей. Исходным пунктом наших рассуждений является предположение о том, что зависимость  $D_s(\phi)$  подчиняется [5] универсальной функции  $f(\phi/\hat{\phi})$  безразмерного параметра  $\phi/\hat{\phi}$ , где  $\hat{\phi}$  — некоторая критическая концентрация, зависящая, в частности, от ММ полимера.

Методом ЯМР [6] с импульсным градиентом [7, 8] магнитного поля исследовали самодиффузию макромолекул ПЭО фирмы «Fluka-Buchs» с  $M_n = (2 \cdot 10^3) - (4 \cdot 10^4)$  ( $M_w/M_n \leq 1,1$ ) и  $M_n = 3 \cdot 10^6$  ( $M_w/M_n \sim 2$ ) производства «Union Carbide» в диоксане, хлороформе, дибутилфталате, ацетонитриле и бензоле; ПС «Standart» (США) с  $M_n = 2 \cdot 10^3$  ( $M_w/M_n = 1,06$ ) и фракций [9] с  $M_n = 2,4 \cdot 10^5$  и  $1,9 \cdot 10^6$  ( $M_w/M_n \leq 1,2$ ) в  $CCl_4$  и бензоле; фракций полидиметилсилоксана (ПДМС) [10] с  $M_n = 10^3 - 8 \cdot 10^5$  ( $M_w/M_n \leq 1,5$ ) в метилэтилкетоне и толуоле, а также декстрана (ДН) фирмы «Фармация» с  $M_n = (6 \cdot 10^3) - (2 \cdot 10^5)$  ( $M_w/M_n \leq 2$ ) в ДМСО, формамиде и воде. Для оценки влияния полидисперсности изучали также растворы смеси ПЭО разных ММ в диоксане и хлороформе. Диапазон концентраций  $\phi$  составлял  $(3 \cdot 10^{-3}) - 1$  в системах с ПЭО и ПДМС и  $(3 \cdot 10^{-3}) - (4 \cdot 10^{-1})$  с ПС и ДН. Термодинамическое качество растворителей в исследуемом  $(303 - 373$  К) интервале температур изменялось [11] от  $\theta$ -растворителя (диоксан — ПЭО, метилэтилкетон — ПДМС) до хорошего растворителя (хлороформ, ацетонитрил — ПЭО, толуол — ПДМС, бензол — ПС). Диапазон  $\phi$  определялся чувствительностью установки и зависел от параметров ядерной магнитной релаксации протонов макромолекул, а для высокомолекулярных полимеров ограничивался также нижним пределом измеряемых  $D_s$  ( $10^{-14} - 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с). Диапазон ММ для всех выбранных полимеров включал в себя область критических ММ, известных из вязкостных измерений. Температуры исследования ограничивались возможностями установки, температурами кипения растворителей и кристаллизации ПЭО.

В ряду выбранных полимеров (ПЭО — кристаллизующийся, ПЭО и ПДМС — гибкоденные, с температурами стеклования  $T_g$ , много меньшими, а ПС и ДН — большими, чем температуры исследования). ДН относится к полисахаридам природного происхождения и характеризуется наличием разветвлений.

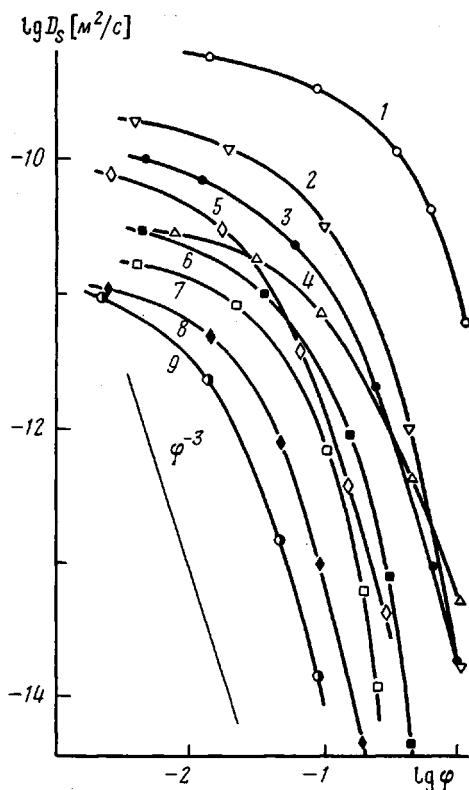


Рис. 1. Некоторые типичные концентрационные зависимости  $D_s$  макромолекул в растворах ПЭО с  $M_n=2 \cdot 10^3$  в хлороформе (1), с  $M_n=4 \cdot 10^4$  в бензоле (2), в диоксане (3) и дибутилфталате (4) и с  $M_n=3 \cdot 10^6$  в хлороформе (9), ДН с  $M_n=7,6 \cdot 10^4$  в ДМСО (7), ПДМС с  $M_n=7,3 \cdot 10^5$  в метилэтилкетоне (5), ПС с  $M_n=2,4 \cdot 10^5$  (6) и  $1,9 \cdot 10^6$  (8) в  $\text{CCl}_4$ . Температура измерения 303 (6–8), 313 (5), 333 (1–3, 9) и 373 К (4). Число экспериментальных точек сокращено

В качестве характеристики трансляционной подвижности макромолекул использовали среднее значение  $D_s$  [8, 9], соответствующее  $M_n$  [12].

**Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии.** На рис. 1 представлены зависимости  $D_s(\phi)$  для некоторых из исследованных систем. Видно, что все кривые  $\lg D_s(\lg \phi)$  характеризуются плавным увеличением наклона с ростом  $\phi$ . Если представить  $D_s(\phi)$  в виде  $D_s \sim \phi^{-\alpha(\phi)}$ , то оказывается, что практически для всех систем с ростом  $\phi$  показатель  $\alpha$  достигает значений, много больших по сравнению с  $\alpha=3$  [1, 2]. Это обстоятельство наряду с зависимостью  $\alpha$  от типа полимера и растворителя, а также температуры, существенно затрудняет интерпретацию данных в рамках [1].

В ранних работах [5, 13] на примере растворов полиэтиленгликолей было показано, что при анализе экспериментальных зависимостей  $D_s(\phi)$  необходимо учитывать зависимость локальной подвижности полимерных цепей от  $\phi$ . Поскольку теоретический анализ этого обстоятельства затруднен, а подход работы [14] не дал удовлетворительных результатов, была предложена полуэмпирическая процедура перенормировки значений  $D_s(\phi)$  по данным времен корреляции  $\tau_c(\phi)$  мелкомасштабного движения звеньев полимерной цепи по соотношению типа

$$D_s'(\phi) = D_s(\phi) \frac{\tau_c(\phi)}{\tau_c(0)}, \quad (1)$$

где  $D_s'(\phi)$  — коэффициент самодиффузии, нормированный на локальную подвижность;  $\tau_c(0) = \lim_{\phi \rightarrow 0} \tau_c(\phi)$ . Значения  $\tau_c(\phi)$  мы определяли из независимых измерений времен ядерной магнитной релаксации  $T_1$  или  $T_2$ , причем в большинстве случаев выполнялась простая связь:  $T_1, T_2 \sim \tau_c^{-1}$ . Как оказалось, все полученные в результате перенормировки  $D_s$  по уравнению (1) кривые  $\lg D_s'(\lg \phi)$  имели подобный вид. Это и послужило основанием, как и в работах [5, 13], для попытки описания их единой универсальной функцией  $f(\phi/\hat{\phi})$  в предположении справедливости соот-

ношения

$$\frac{D_s'(\phi)}{D_s(0)} = f\left(\frac{\phi}{\hat{\phi}}\right), \quad (2)$$

где  $D_s(0) = \lim_{\phi \rightarrow 0} D_s(\phi)$ .

Оценим предварительно ожидаемый вид  $f(\phi/\hat{\phi})$  и поведение критической концентрации  $\hat{\phi}(M)$ . Вид  $f(\phi/\hat{\phi})$ , очевидно, должен быть согласован с молекулярно-массовыми зависимостями  $D_s$  в разбавленных растворах и расплавах. Из большинства экспериментальных данных [3, 4, 15] и модели рецессионного движения [2] в расплавах при достаточно больших ММ следует ожидать

$$D_s(M) \sim M^{-2} \quad (3)$$

Предположим, что в концентрированных растворах ( $\phi \sim 1$ ) сохраняется та же зависимость  $D_s(M)$ , что и в расплавах. Поведение  $D_s(0)$  от  $M$  определяется размером клубка  $R_F$  макромолекул

$$D_s(0) \sim R_F^{-1} \quad (4)$$

Величина  $R_F$  зависит от качества растворителя, причем  $R_F \sim M^{0.5}$  в  $\theta$ -растворах и  $R_F \sim M^{0.6}$  в хороших растворителях. Следовательно, можно записать

$$D_s(0) \sim M^{-\beta}, \quad \beta = 0.5 - 0.6 \quad (5)$$

Наибольшую сложность представляет оценка  $\hat{\phi}(M)$  и, особенно, учет влияния на нее тонких эффектов, связанных с качеством растворителя. Поэтому априори такую оценку, на наш взгляд, можно провести только для  $\theta$ -растворов, где эффекты исключенного объема скомпенсированы. Невозмущенный размер клубка  $R_F$  может служить в этом случае одним из естественных параметров, определяющих поведение  $\hat{\phi}(M)$ . В связи с этим в  $\theta$ -растворах наиболее просто попытаться связать  $\hat{\phi}(M)$  с поведением критической концентрации перекрывания клубков  $\phi^*(M) \sim M/R_F^3$  [1]. Принимая во внимание зависимость  $R_F(M)$ , получаем для  $\theta$ -растворов  $\hat{\phi}(M) \sim M^{-0.5}$ . Тогда, учитывая выражения (3) и (5) с  $\beta = 0.5$  и предполагая для асимптотик  $f(\phi/\hat{\phi})$  зависимости типа  $(\phi/\hat{\phi})^{-\alpha}$ , легко найти, что в области больших концентраций должно быть

$$f\left(\frac{\phi}{\hat{\phi}}\right) \sim \left(\frac{\phi}{\hat{\phi}}\right)^{-3} \quad (6)$$

Поведение  $f(\phi/\hat{\phi})$  в области  $\phi/\hat{\phi} \rightarrow 0$  очевидно также из уравнения (2). Действительно, при  $\phi \rightarrow 0$   $D_s'(\phi) = D_s(0)$  и, следовательно,  $f\left(\frac{\phi}{\hat{\phi}}\right) = 1$ , а  $\alpha = 0$ .

Для хороших растворителей, как уже отмечено, оценка усложняется, так как невозможно априори предсказать влияние на  $\hat{\phi}(M)$  качества растворителя. Однако поведение  $\hat{\phi}(M)$  можно найти теперь уже, исходя из предполагаемой независимости от качества растворителя вида функции  $f(\phi/\hat{\phi})$ . В самом деле, из уравнения (2) с учетом выражений (3), (5) и (6) несложно показать, что в общем случае ожидается

$$\hat{\phi}(M) \sim M^{-\frac{2-\beta}{3}} \quad (7)$$

На рис. 2 в координатах  $\lg[D_s'(\phi)/D_s(0)] - \lg(\phi/\hat{\phi})$  представлены результаты для всех изученных систем. Значения  $D_s(0)$  определяли обычным способом из экстраполяции измеряемых  $D_s(\phi)$  к  $\phi \rightarrow 0$ . Величины  $\phi(M)$  с точностью до постоянного множителя для каждой из систем вычисляли по уравнению (7), где  $\beta$  предварительно определяли из экспериментальных зависимостей  $D_s(0)$  от  $M_n$ .

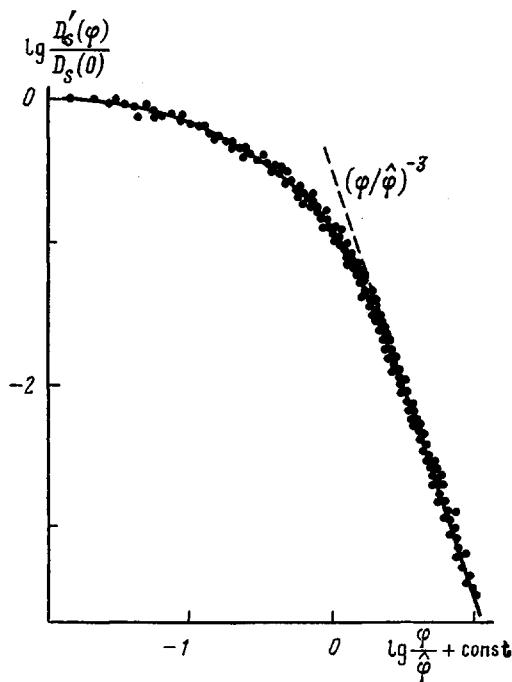


Рис. 2. Универсальная концентрационная зависимость приведенного коэффициента самодиффузии  $D_s'(\phi)/D_s(0)$ , построенная по данным  $D_s(\phi)$ ,  $\tau_c(\phi)$  и  $\hat{\phi}(M)$ , вычисленной по уравнению (7) для ПЭО с  $M_n = (2 \cdot 10^3) - (3 \cdot 10^6)$  в хлороформе, бензоле, ацетонитриле, диоксане и дигидрофталате в диапазоне  $\phi = 3 \cdot 10^{-3} - 1$ ; ПС с  $M_n = 2 \cdot 10^3 - 1,9 \cdot 10^6$  в бензоле и  $CCl_4$ ,  $\phi = 3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$ ; ДН с  $M_n = 6 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^5$  в ДМСО, формамиде и воде,  $\phi = 3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$  и ПДМС с  $M_n = 10^3 - 8 \cdot 10^5$  в метилатильтоне и толуоле,  $\phi = 3 \cdot 10^{-3} - 1$ . Для растворов ПЭО  $T = 333, 363$ , а для ПС, ДН и ПДМС  $303$  и  $353$  К

Как видно из рис. 2, все экспериментальные результаты в указанных координатах могут быть описаны единой кривой, отражающей фактически вид  $f(\phi/\hat{\phi})$ . Это свидетельствует о справедливости приведенных рассуждений и в конечном счете соотношений (2) и (7).

Анализ значений  $\beta$  показал, что в ряду изученных систем действительно имеются как  $\theta$ -растворы с  $\beta \sim 0,5$ , так и относительно хорошие растворители с  $\beta \sim 0,57$ . Только для растворов ДН оказалось  $\beta < 0,5$  ( $\beta = 0,48 \pm 0,04$ ), что обусловлено разветвленностью макромолекул ДН.

Итак, полученные результаты показывают, что для растворов достаточно широкого набора полимеров в пределах изменения качества растворителя от  $\theta$  до хорошего существует универсальная функция  $f(\phi/\hat{\phi})$ . Она справедлива в очень большом ( $2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^6$ ) диапазоне изменения  $M_n$  и выполняется для полидисперсных систем (по крайней мере, для величин  $M_w/M_n \leq 4$ ). Несмотря на малый температурный интервал исследований, использование полимеров с разными  $T_c$  позволяет считать  $f(\phi/\hat{\phi})$  инвариантной и к температуре.

Сравнивая полученные результаты с известными положениями [1, 16], отметим, что существующая теория оперирует в основном двумя критическими концентрациями: указанной выше концентрацией перекрывания клубков  $\phi^*$  и не зависящей от ММ полимера концентрацией  $\phi^{**}$ , выше которой предполагаются пренебрежимо малые эффекты исключенного объема в хороших растворителях. Как показывает анализ, в хороших растворителях из-за различных молекулярно-массовых зависимостей для  $\phi^*$  и  $\phi^{**}$  универсальной функции быть не должно. Но это противоречит представленным выше результатам, указывающим на возможность описания экспериментальных данных универсальной функцией с единственной  $\hat{\phi}$  (см. также [14]) критической концентрацией  $\phi$ . К сожалению, природа  $\phi$  пока

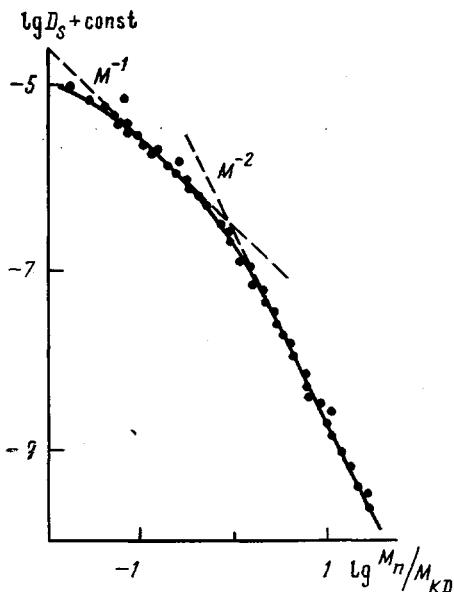


Рис. 3. Универсальная молекулярно - массовая зависимость коэффициента самодиффузии макромолекул, построенная по данным  $D_s(M)$  для ДН и ПС при  $\varphi=0,03; 0,1; 0,2$  и  $0,4$ ; а также для ПДМС и ПЭО при  $\varphi=0,03; 0,1; 0,2; 0,9$  и  $1,0$ . Сплошная кривая рассчитана по уравнениям (8) – (10). Для каждой из систем полимер – растворитель  $M_{KD}(\varphi)$  вычисляли по уравнению (10) с предварительно определенными значениями  $\beta$ . Температуры измерения даны в подписи к рис. 2

не достаточно ясна. Можно лишь отметить, что  $\hat{\varphi}$  следует интерпретировать, как некоторую динамическую критическую концентрацию, определяющую изменение динамических свойств макромолекул в зависимости от  $\varphi$ .

Таким образом, одна из причин несоответствия существующей теории экспериментальным данным заключается в использовании теорией [1] для описания динамических свойств полимерных цепей параметров (критических концентраций), целиком определяемых только статистическими  $R_F$  характеристиками макромолекул. В связи с этим необоснованными представляются и многочисленные попытки поиска в экспериментальных работах [4, 15] режимов, когда  $D_s(\varphi) \sim \varphi^{-1.75}$ . Такая зависимость предсказывается [16] в хороших растворителях в диапазоне концентраций  $\varphi^* < \varphi < \varphi^{**}$  и основана на однозначной связи между  $\varphi^*$  и  $R_F$ .

**Зависимость  $D$  от ММ полимера.** Согласно результатам, полученным выше, концентрационная зависимость  $D_s$  подчиняется универсальной функции  $f(\varphi/\hat{\varphi})$ . Вид ее связан с молекулярно-массовой зависимостью  $D_s$ , как в растворах, так и в расплавах. Перепишем уравнение (2) в виде

$$D_s(\varphi, M) = D_s(0, M) \frac{\tau_c(0)}{\tau_c(\varphi)} f\left(\frac{\varphi}{\hat{\varphi}}\right) \quad (8)$$

Исходя из зависимостей  $D_s(0)$  от  $M$  (уравнение (5)),  $\hat{\varphi}(M)$  (7) и эмпирически установленного выше (рис. 2) вида функции  $f(\varphi/\hat{\varphi})$ , нетрудно рассчитать ожидаемую зависимость  $D_s(M)$  для любой концентрации  $\varphi$ . Причем наиболее просто это сделать, если вместо  $f(\varphi/\hat{\varphi})$  подставить  $(\varphi/\hat{\varphi})^{-\alpha}$ , где  $\alpha=3$  в области больших значений  $\varphi/\hat{\varphi}$  и уменьшается до нуля по мере уменьшения величины  $\varphi/\hat{\varphi}$ . Тогда, оставляя в уравнении (8) только зависящие от ММ сомножители и учитывая уравнения (5) и (7), получим

$$D_s(\varphi, M) \sim M^{-\frac{3\beta+\alpha(2-\beta)}{3}} \quad (9)$$

Вследствие зависимости  $\hat{\varphi}$  от ММ для любой концентрации  $\varphi \neq 0$  всегда можно найти полимер с такой ММ, для которого  $\varphi/\hat{\varphi}$  попадает в область значений, где  $\alpha=3$ . Тогда из выражения (9) следует, что  $D_s \sim M^{-2}$ . По мере уменьшения ММ будет уменьшаться и аргумент функции  $f(\varphi/\hat{\varphi})$ . При некоторых ММ окажется  $\alpha < 3$ , что, согласно уравнению (9), приведет к со-

ответствующему уменьшению зависимости  $D_s(M)$  и так до тех пор, пока не достигается  $\alpha=0$ , а  $D_s \sim M^{-\beta}$ . Из универсальности  $f(\phi/\hat{\phi})$  следует, что для любого значения  $\phi$   $D_s(M)$ , рассчитанная по уравнению (8), должна иметь один и тот же вид, который, показан сплошной кривой на рис. 3. Некоторая несущественная неопределенность сохраняется только для разбавленных растворов, где  $D_s(M)$  зависит еще и от качества растворителя.

Остановимся на анализе критических молекулярных масс  $M_{KD}$ , которые по аналогии с  $M_{K\eta}$  из вязкостных измерений определим как точки пересечения касательных к кривой  $\lg D_s(\lg M)$  с наклонами  $-1$  и  $-2$ . Очевидно, что величина  $M_{KD}$  соответствует некоторому постоянному значению аргумента функции  $f(\phi/\hat{\phi})$ , т. е.  $\phi/\hat{\phi}(M_{KD})=\text{const}$ . Тогда с учетом (7) зависимость  $M_{KD}$  от концентрации будет подчиняться соотношению

$$M_{KD} \sim \phi^{-\frac{3}{2-\beta}} \quad (10)$$

Экспериментальные зависимости  $D_s(M)$ , определенные для изученных систем в диапазоне концентраций  $3 \cdot 10^{-2} \leq \phi \leq 1$ , представлены на рис. 3. Для каждой из систем  $M_{KD}(\phi)$  с точностью до множителя вычисляли по уравнению (10) и соответствующим значениям  $\beta$ . По оси ординат осуществлялся сдвиг кривых до наилучшего их совпадения с ожидаемой зависимостью  $D_s(M)$  (сплошная кривая). Как видно из рис. 3, экспериментальные зависимости  $D_s(M)$  действительно удовлетворяют кривой, рассчитанной из вида  $f(\phi/\hat{\phi})$ , и указывают на справедливость соотношения (10) для  $M_{KD}(\phi)$ .

Остановимся на значениях  $M_{KD}$ , получаемых из анализа зависимостей  $D_s(M)$  при  $\phi=1$ . Для расплавов ПЭО и ПДМС, где были проведены непосредственные измерения  $D_s(M)$  значения  $M_{KD}$  составляют  $1,5 \cdot 10^3$  и  $3 \cdot 10^3$  соответственно. Для ПС и ДН измерения  $D_s$  в расплавах мы не проводили. Однако для них  $M_{KD}$  можно вычислить, используя уравнение (10) и оценив предварительно соответствующие значения  $M_{KD}$  в растворах. Таким способом для расплавов ПС было получено значение  $M_{KD} \approx 2 \cdot 10^3$  и для ДН  $M_{KD} \approx 3 \cdot 10^3$ . Если сравнить полученные значения  $M_{KD}$  с критическими молекулярными массами  $M_{K\eta}$ , определяемыми из измерений вязкости, то, как и в работе [17], оказывается, что  $M_{KD}$  значительно меньше  $M_{K\eta}$ . Так, для полиэтиленгликоля, ПДМС и ПС  $M_{K\eta}=6 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot 10^4$  и  $2 \cdot 10^4$  соответственно [18].

Малые значения  $M_{KD}$  по сравнению с  $M_{K\eta}$  являются неожиданными. Однако именно эта разница в критических массах позволяет объяснить большинство экспериментальных результатов, в которых не обнаруживалось отклонение  $D_s(M)$  от  $D_s \sim M^{-2}$  в области  $M \sim M_{K\eta}$ .

Рассматривая  $M_{KD}$  как действительную границу между режимами незацепленных и зацепленных макромолекул, можно предложить два варианта физической интерпретации факта  $M_{KD} < M_{K\eta}$ . Первый предполагает возможность разрушения слабой [17] сетки зацеплений в области  $M_{KD} < M < M_{K\eta}$  за счет механических нагрузок в измерениях вязкости. Второй основан на анализе соотношения между временем жизни зацеплений и временем сдвига макромолекул относительно среды на некоторые характерные (порядка размера клубка) расстояния. Отношение этих времен или характеристик подобных им в ряде работ (например, [19]) называют числом Дебора.

Не останавливаясь на детальном анализе отметим только, что в измерениях самодиффузии указанное время сдвига фактически диктуется значением  $D_s$ , сильно зависящим от ММ полимера. В вязкостных же измерениях оно определяется и внешними параметрами эксперимента, например, скоростью сдвига. Другими словами, в исследованиях самодиффузии и вязкости оказываются различными динамические условия эксперимента, в которых осуществляется регистрация сетки зацеплений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
2. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1789.
3. Fleischer G. // Polymer Bull. 1983. V. 9. № 2. P. 152.
4. Tirrell M. // Rubber Chem. and Technol. 1984. V. 57. № 3. P. 523.
5. Sundukov V. I., Skirda V. D., Maklakov A. I. // Polymer Bull. 1985. V. 14. № 2. P. 153.
6. Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
7. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. И. // ПТЭ. 1984. № 6. С. 122.
8. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. С. 638.
9. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
10. Васильев Г. И., Скирда В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4.
11. Справочник по химии полимеров/Под ред. Липатова Ю. С., Нестерова А. Е., Гриценко Т. М., Веселовского Р. А. Киев, 1971. 381 с.
12. Скирда В. Д., Ибрагимов Ч. И., Пименов Г. Г., Масимов Э. А., Гаджиев С. А. // Докл. АН АзССР. 1985. № 10. С. 30.
13. Сундуков В. И., Скирда В. Д., Маклаков А. И. М., 1985. Деп. в ВИНИТИ 8.01.85, № 698-85 // РЖХим. 1985. № 7. 7C42.
14. Будтоев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 1909.
15. Von Meerwall E. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 3. P. 527.
16. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 587.
17. Sevreugin V. A., Skirda V. D., Maklakov A. I. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 290.
18. Виноградов Г. В., Малкин А. И. Реология полимеров. М.: 1977. 438 с.
19. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985. 240 с.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
9.XII 1986

## UNIVERSAL CONCENTRATIONAL AND MOLECULAR-MASS DEPENDENCE OF COEFFICIENT OF SELF-DIFFUSION OF MACROMOLECULES IN POLYMER SOLUTIONS AND MELTS

Skirda V. D., Sundukov V. I., Maklakov A. I., Vasil'ev G. I.

### Summary

Basing on analysis of experimental data on coefficients of self-diffusion  $D_s$  of PS, PEO, PDMSO and dextrane macromolecules in various solvents in the wide ranges of MM and concentrations  $\varphi$  the existence of universal dependences of  $D_s(\varphi)$  and  $D_s(M)$  is shown.