

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 6

УДК 541.64:539.199:535.557:532.72

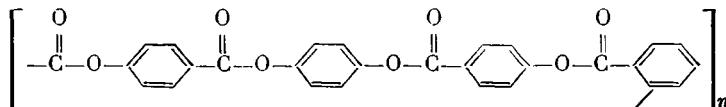
КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ *n*-*o*-АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА ПО ДАННЫМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ, ДИФФУЗИИ И ВИСКОЗИМЕРИИ РАСТВОРОВ

Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В.,
Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.

Исследованы гидродинамические и динамооптические свойства разбавленных растворов в дихлоруксусной кислоте ароматического полиэфира, содержащего в молекулярной цепи *o*-фениленовые циклы, каждый из которых чередуется с тремя последовательными циклами в *пара*-положении. Включение в полимерную цепь фениленового цикла в *ортого*-положении весьма резко уменьшает как равновесную жесткость молекулы до значения длины сегмента Кугна $A \approx 26 \text{ \AA}$, так и оптическую анизотропию единицы длины цепи до значения $\beta \approx 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что равновесная жесткость полимерных молекул, содержащих *n*- и *m*-фениленовые циклы в основной цепи, уменьшается с увеличением доли *m*-фениленовой компоненты в полимерной цепи [1].

Аналогичный эффект можно ожидать и при введении в молекулярную цепь фениленовых циклов в *ортого*-положении. Однако конформационные свойства молекул *o*-ароматических полимеров в разбавленных растворах, судя по литературным данным, до настоящего времени не изучались. Такие исследования проводятся в настоящей работе с образцами ароматического полиэфира (АПЭ), в повторяющемся звене которого через три *n*-фениленовые цикла следует один *o*-фениленовый (*n*-*o*-ароматический полиэфир, *n*-*o*-АПЭ)



Синтез мономеров этого класса описан в работе [2], а полимеров на их основе – в работе [3]. Регулирование ММ в процессе поликонденсации для получения набора образцов в широком диапазоне значений ММ достигалось введением мономеров в поликонденсацию в неэквимольных соотношениях. Наиболее высокомолекулярные образцы получены при эквимольном соотношении реагентов.

В настоящей работе исследованы диффузия, вязкость и ДЛП в потоке разбавленных растворах ряда образцов АПЭ в дихлоруксусной кислоте (ДХУК). Ее вязкость при 299 К составляет $\eta_0 = 0,062 \text{ г/см} \cdot \text{с}$.

Гидродинамические и оптические характеристики *n*-, *o*-ароматического полиэфира в ДХУК

Образец, №	$M_D \eta \cdot 10^{-2}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$	$\Delta n/\Delta c, \text{ см}^2/\text{г}$	$([\eta]/[\eta]) \cdot 10^{10}, \text{ Г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$
1	64,0	0,46	0,56	0,16	0,9
2	44,6	0,54	0,60	0,18	2,0
3	22,0	0,29	0,93	0,13	1,2
4	17,5	0,27	1,03	0,13	1,6
5	15,0	0,17	1,26	0,11	1,6
6	12,5	0,19	1,30	–	–
7	11,5	0,26	1,20	0,12	–
8	10,0	0,14	1,56	0,12	1,9

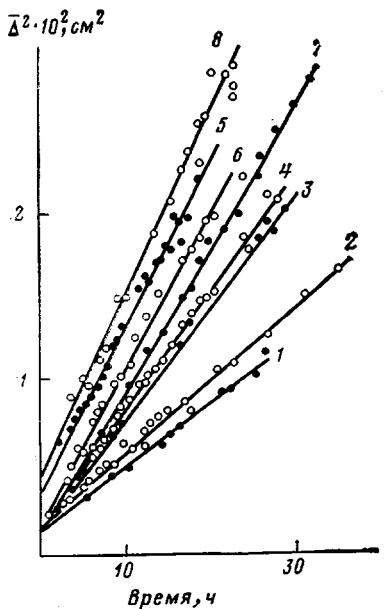


Рис. 1

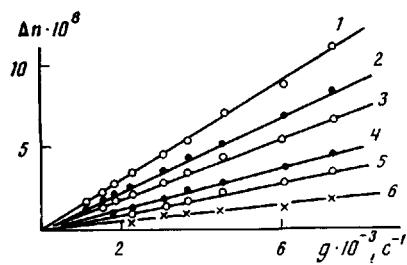


Рис. 2

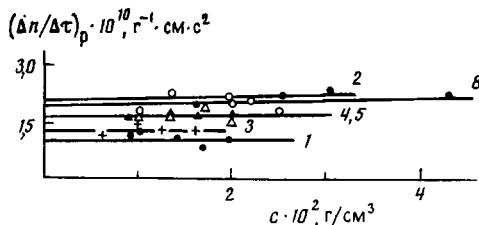


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени для n - o -АПЭ в ДХУК при 299 К. Здесь и на рис. 3 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Зависимость ДЛП растворов Δn от градиента скорости g в ДХУК для образца 8 при концентрациях растворов 4,32 (1); 3,02 (2); 2,51 (3); 1,62 (4); 1,00 г/100 см³ (5); 6 – для ДХУК при 294 К

Рис. 3. Зависимость избыточного оптического коэффициента сдвига от концентрации для n - o -АПЭ в ДХУК

Экспериментальная методика и условия исследований не отличались существенно от использовавшихся в предыдущих работах [1], в частности в работах по изучению n -ароматических (n -АПЭ) [4] и n - m -ароматических (n - m -АПЭ) [5] полимеров.

Вязкость растворов η измеряли при 294 К в вискозиметре Оствальда со временем истечения ДХУК 61 с. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, полученные экстраполяцией линейных концентрационных зависимостей $(\eta_r - 1)/c = (\eta/\eta_0 - 1)/c$ к $c \rightarrow 0$, приведены в таблице. Среднее по образцам значение константы Хаггинаса $k' = 0,54$.

Поступательную диффузию исследовали при 299 К на поляризационном диффузометре [6] в тефлоновой кювете [7] с толщиной вкладыша 2,0 см. Коэффициенты диффузии D рассчитывали из наклона зависимости дисперсии диффузионной границы \bar{D}^2 от времени t (рис. 1), полученной при $c = 0,12 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Инкремент показателя преломления, рассчитанный по площади под диффузионной кривой, имеет среднее значение $(\Delta n/c)_{5,6} = 0,14 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$. При обсуждении данных аналитические зависимости обрабатывали методом наименьших квадратов.

ДЛП растворов в ДХУК измеряли при 294 К визуально в титановом динамооптическом высотой 4 см и шириной зазора 0,035 см. Наблюданное положительное ДЛП растворов Δn невелико, и как для растворов, так и для кислоты Δn_0 пропорционально градиенту скорости g . Двойное лучепреломление ДХУК $\Delta n_0/g = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. Для растворов в той области концентраций, где проводились измерения ($c \approx 0,5-4 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$), величины $\Delta n/g$ имели значения от $4 \cdot 10^{-12}$ до $30 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. На рис. 2 представлена зависимость $\Delta n = f(g)$ для наиболее низкомолекулярного образца (таблица, образец 8) и для ДХУК.

Избыточный оптический коэффициент сдвига растворенного полимера $(\Delta n/\Delta t)_p$ вычисляли из соотношения $(\Delta n/\Delta t)_p = (\Delta n - \Delta n_0)/g(\eta - \eta_0)$ без применения векторных диаграмм [1, с. 232], поскольку для исследованных образцов оптические оси ДЛП растворителя и растворенного полимера практически совпадают, образуя с направлением потока углы, близкие к $\pi/4$. На рис. 3 представлены величины $(\Delta n/\Delta t)_p$ в зависимости от концентрации c . Оптические коэффициенты сдвига $[\eta]/[\eta] = \lim(\Delta n/\Delta t)_p$, экстраполированные к $c \rightarrow 0$, приведены в таблице. ММ образцов рассчитаны по уравнению [8]

$$M_D \eta = (A_0 T / D \eta_0)^3 (100 [\eta]) \quad (1)$$

с использованием значений гидродинамического инварианта $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ эрг}/\text{град} \cdot \text{см}^2$

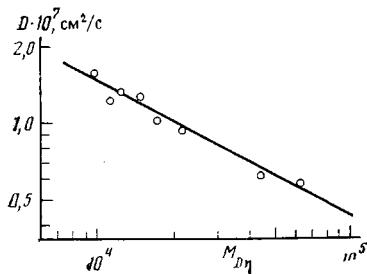


Рис. 4

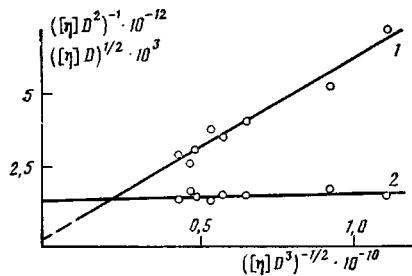


Рис. 5

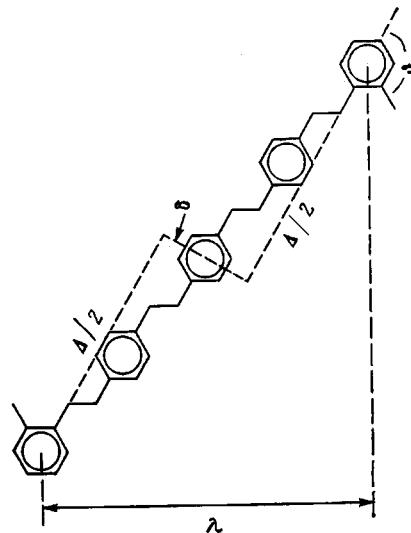


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость D от M в логарифмическом масштабе для *n*-*o*-АПЭ в ДХУК при 299 К

Рис. 5. Зависимости $([\eta]D^2)^{-1}$ (1) и $([\eta]D)^{1/2}$ (2) от $([\eta]D^3)^{-1/2}$ для *n*-*o*-АПЭ в ДХУК согласно теориям [10, 11]

Рис. 6. Структура повторяющегося звена вытянутой молекулярной цепи *n*-*o*-АПЭ: λ — длина звена в направлении червеобразной цепи, моделирующей молекулу; Δ — виртуальная связь, вокруг которой возможно вращение; δ — виртуальная связь, вокруг которой вращение невозможно. Валентные углы в эфирных группах приняты равными 120°

·моль^{1/2} и $T=299$ К. Фактически величина $[\eta]$, входящая в формулу (1), определена при 294 К. Однако различия в значениях $[\eta]$ при изменении температуры на 5° для ароматических полиэфиров ([5]) значительно ниже погрешностей экспериментов и могут не учитываться. Значения D и $M_{D\eta}$ приведены в таблице.

Зависимость D от M в логарифмическом масштабе (рис. 4) линейна и в диапазоне $M=(10-64) \cdot 10^3$ может быть описана уравнением

$$D=2,18 \cdot 10^{-5} M^{-0,54}, \text{ см}^2/\text{s} \quad (2)$$

Использование при расчете M по уравнению (1) постоянного значения A_0 , связывает параметры уравнений Марка — Кунда $D=K_D M^{-b}$ и $[\eta]=-K_\eta M^a$ соотношениями

$$a=3b-1$$

$$K_\eta=100(A_0 T / \eta_0 K_D)^3$$

Отсюда с привлечением уравнения (2) получаем

$$[\eta]=5,0 \cdot 10^{-2} M^{0,63}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (3)$$

Учитывая небольшие значения M образцов, значения показателей степени в соотношениях (2) и (3), большие 0,5, можно приписать протекающие макромолекул. Поэтому при характеристике равновесной жесткости молекул полиэфира использовали теории гидродинамических свойств червеобразных цепей [9, 10], приводящие к уравнению [8]

$$\begin{aligned} 1/([\eta]D^2) = & (k/10P)(M_L \eta_0/T)^{1/2} (A_0^3 A)^{-1/2} \times \\ & \times ([\eta]D^3)^{-1/2} + (k/300\pi)(M_L \eta_0^2/T^2) A_0^{-3} [\ln(A/d) - 1,056] \end{aligned}$$

Здесь k — постоянная Больцмана; A — длина сегмента Кунда; d — диаметр цепи; $P=5,11$; M_L — ММ единицы длины цепи, равная для данного полиэфира $M_L=M_0/\lambda=480/16=30,2 \text{ \AA}^{-1}$; M_0 и λ — ММ повторяющегося звена и проекция длины последнего на направление максимально вытянутой

цепи. Как и в случае *n-m*-АПЭ, разница валентных углов при атомах углерода и кислорода эфирной группы принята равной 3°.

Зависимость $([\eta]D^2)^{-1}$ от $([\eta]D^3)^{-1/2}$ (рис. 5, кривая 1) линейна. Из ее наклона, равного $572,4 \text{ г}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{см}^{-5/2}$, используя $A_0=3,6 \cdot 10^{-10}$, получаем значение $A=(29 \pm 4) \text{ \AA}$, а из отсекаемого отрезка $(0,27 \cdot 10^{12} \text{ г} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{см}^{-7})$ следует $d=4 \text{ \AA}$.

Учитывая незначительную жесткость молекул *n-o*-АПЭ, можно допустить, что их конформации и соответственно гидродинамические свойства в некоторой степени возмущены эффектами исключенного объема. При таком предположении «невозмущенные» размеры и поступательное трение молекул могут быть охарактеризованы путем известного построения [11] зависимости $kT/DM^{1/2}$ от $M^{1/2}$ или равнозначенного ему построения зависимости $(D[\eta])^{1/2}$ от $(D^3[\eta])^{-1/2}$, которая описывается уравнением [8]

$$(D[\eta])^{1/2} = 10Pk^{-1}(A_0^3 T / \eta_0 M_L)^{1/2} A^{1/2} + 200PA_0^3 BT^2 k^{-1} \eta_0^{-2} (D^3[\eta])^{-1/2}$$

Здесь B – термодинамический параметр.

Эта зависимость представлена на рис. 5 (кривая 2). Используя экспериментальную величину отсекаемого на оси ординат отрезка, находим $A=(23 \pm 4) \text{ \AA}$, что лишь на 20% ниже значения A , полученного при учете протекаемости макромолекул. Фактически же это различие лежит в пределах погрешности эксперимента. Малый наклон прямой 2 и незначительная величина отрезка, отсекаемого прямой 1, свидетельствуют об относительно слабом влиянии как объемных эффектов, так и эффекта протекания на гидродинамику исследуемых молекул, что характерно для гибкоцепных полимеров невысокой ММ.

Таким образом, замена *m*-фениленового цикла в цепи исследованного ранее [5] *n-m*-АПЭ на *o*-фениленовый приводит к уменьшению параметра жесткости цепи A в 4–5 раз, придавая молекулам *n-o*-АПЭ конформационные свойства типичного гибкоцепного полимера.

Количественный анализ механизмов гибкости молекул ароматических полиамидов (АПА) и полиэфиров, содержащих *n*- и *m*-фениленовые циклы в цепи, производился неоднократно [1, 5, 12, 13]. Та же схема рассмотрения может быть применена к *n-o*-АПЭ.

Как известно [12], гибкость цепей *n-m*-АПА и *n-m*-АПЭ определяется в основном тремя механизмами: тепловыми нарушениями компланарности амидных (или сложноэфирных) групп, неравенством валентных углов при атомах углерода и азота (или кислорода) в этих группах и наличием в цепи *m*-фениленовых циклов, изменяющих направление оси внутримолекулярного вращения в цепи на 60°. При этом последний из указанных трех механизмов имеет основное значение.

В случае *n-o*-АПЭ роль третьего механизма весьма резко возрастает, поскольку включение *o*-фениленового цикла в цепь изменяет в ней направление оси вращения не на 60°, а на 120°. Легко видеть, что в этих условиях гибкость полимерной цепи практически целиком определяется третьим механизмом, и соответственно этому число S повторяющихся звеньев в сегменте Куна равно

$$S = \sigma^2 \left[(\delta/\Delta)^2 + \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right] / \left(\cos \frac{\vartheta}{2} + \frac{\delta}{\Delta} \sin \frac{\vartheta}{2} \right)^2 \quad (4)$$

Здесь σ – степень заторможенности вращения вокруг связи между эфирной группой и фениленовым кольцом. Для *n-o*-АПЭ $\vartheta=120^\circ$, а $\delta/\Delta=0,2$, как это видно из рис. 6, где представлена структура повторяющегося звена вытянутой цепи данного полимера.

Используя эти значения ϑ и δ/Δ , согласно формуле (4), получим $S=0,55 \cdot \sigma^2$, а для сегмента Куна $A=S\lambda=\sigma^2 \cdot 0,55 \cdot 16=\sigma^2 \cdot 8,74 \text{ \AA}$. Сравнение приведенного теоретического значения A с полученной выше экспериментальной величиной $A=26 \text{ \AA}$ дает для степени заторможенности величину $\sigma=1,7$. Эта величина σ несколько превышает экспериментальное значение σ , полученное для *n-m*-АПЭ [5], хотя оба эти значения σ близки к σ для других ароматических ПА и полиэфиров [1].

Обращает на себя внимание значительный разброс экспериментальных

данных, представленных в таблице. Это объясняется плохой растворимостью изучаемых образцов в ДХУК. Растворы удается получить лишь при тщательном их прогревании, но и в этих условиях они не всегда стабильны.

В наибольшей степени указанные трудности проявляются в экспериментальных данных по оптическим свойствам *n*-*o*-АПЭ (рис. 3 и таблица). Хотя значения $[n]/[\eta]$ для различных образцов могут отличаться, вдвое, никакого систематического изменения этой величины с ММ нет. Данный результат означает, что оптический коэффициент сдвига в растворах *n*-*o*-АПЭ не зависит от *M*, как для всякого гибкоцепного полимера в отсутствие заметного эффекта макроформы. По данным таблицы среднее значение $[n]/[\eta]$ для *n*-*o*-АПЭ равно $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$, что в 30 раз меньше предельной величины оптического коэффициента сдвига (в гауссовой области) для *n*-*m*-АПЭ [5] и в несколько раз меньше величин $[n]/[\eta]$ для многих гибкоцепных полимеров [14].

Как для всякого гибкоцепного полимера, величина $[n]/[\eta]$ для *n*-*o*-АПЭ связана с длиною сегмента *A* и анизотропией единицы длины цепи β соотношением Куна

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \beta A \quad (5)$$

Используя полученное для *n*-*o*-АПЭ значение $[n]/[\eta]$, полагая $A = 26 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $n_{\text{ДХУК}} = 1,457$, из формулы (5) находим $\beta = 0,7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Эта величина в 5 раз меньше значения β для *n*-*m*-АПЭ [5] и составляет лишь десятую часть значения β для полностью *n*-ароматического полиэфира [4].

Таким образом, резкое уменьшение величины $[n]/[\eta]$ в растворе ароматического полиэфира при замене в его молекулах *m*-фениленовых циклов на *o*-фениленовые вызвано не только соответствующим увеличением гибкости цепи, но также и происходящим при этом резким уменьшением ее анизотропии β .

Данный результат может показаться неожиданным, если учесть, что из общего числа оптически анизотропных фениленовых циклов, входящих в молекулу, как в цепях *n*-*m*-АПЭ, так и *n*-*o*-АПЭ, 75% находятся в *пара*-положении и лишь 25% находится на долю фениленовых циклов, включенных в цепь в *мета*- или *ортого*-положении.

Однако это кажущееся недоразумение легко устраивается, если оценить среднюю разность поляризуемостей $\overline{\Delta b}_B$, вносимую бензольным кольцом в двух главных направлениях в молекуле — в направлении вытянутой цепи (*рис. 6*, направление λ) и нормальному к нему [1]

$$\overline{\Delta b}_B = \Delta b_B [(\overline{3 \cos^2 \varphi} - 1)/2] [(\overline{3 \cos^2 \psi} - 1)/2] \quad (6)$$

Здесь $\Delta b_B = -60 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ — оптическая анизотропия бензольного кольца; $\varphi = \pi/2$ — угол, образуемый осью (нормалью) кольца с виртуальной связью Δ , в которую входит цикл и которая лежит в плоскости последнего; ψ — угол между виртуальной связью Δ и направлением вытянутой цепи λ . Для рассматриваемого здесь *n*-*o*-АПЭ $\psi = 60^\circ$. Подстановка этих величин в формулу (6) дает $\overline{\Delta b}_B = -3,75 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Таким образом, *n*-*o*-АПЭ может служить редким примером полимерной молекулы, в которой фениленовые циклы, входящие в основную цепь не только в *ортого*-, но и в *пара*-положении, вносят отрицательную оптическую анизотропию в молекулу.

В анизотропию цепи *n*-*o*-АПЭ эфирные группы также вносят некоторую долю, которую можно качественно оценить, используя валентно-оптическую схему и формулу (6). Каждая из четырех валентных связей сложноэфирной группы имеет ось симметрии оптической поляризуемости, и эта ось совпадает с направлением связи ($\varphi = 0$). Квазисопряженная связь С—О параллельна главному направлению цепи λ ($\psi = 0$) и имеет анизотропию $\Delta_{\text{с-о}} = 13,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [15]. Три остальные связи эфирной группы С=О, С—С и О—С наклонны под углом $\psi = 60^\circ$ к главному направлению

цепи и имеют анизотропии соответственно $\Delta_{c=0}=10,8 \cdot 10^{-25}$, $\Delta_{c-c}=14,3 \cdot 10^{-25}$ и $\Delta_{o-c}=13,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [15]. Применяя формулу (6) к каждой из связей с соответствующими для нее значениями ϕ и ψ , получим суммарную анизотропию, вносимую всеми связями эфирной группы $\Delta b_e = \Delta_{c=0} - (\Delta_{c=0} + \Delta_{c=0} + \Delta_{c-c})/8 = 8,68 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Учитывая, что повторяющееся звено цепи содержит четыре эфирные группы и столько же фениленовых циклов, для анизотропии единицы длины червеобразной цепи, моделирующей молекулу, получаем $\beta = 4(\Delta b_e + \Delta b_c)/\lambda = 19,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3/19 \cdot 10^{-8} \text{ см} \approx 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$.

В оптических свойствах системы полимер – растворитель с инкрементом показателя преломления $\Delta n/\Delta c \approx 0,14 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (таблица) в принципе можно ожидать проявления эффектов макро- и микроформы [1, 14]. В растворе *n*-*o*-АПЭ эффект макроформы может дать незначительный (по причине малой ММ) положительный вклад в ДЛП. Эффект микроформы может внести столь же малый (по причине малой жесткости цепи) вклад в ДЛП, отрицательный по знаку. Последнее можно ожидать как следствие тех же структурных особенностей молекулы *n*-*o*-АПЭ, которые приводят к отрицательной анизотропии, вносимой фениленовыми циклами цепи. Поэтому суммарный эффект формы для растворов *n*-*o*-АПЭ в ДХУК должен быть мал и его можно не учитывать.

Таким образом, основной вклад в ДЛП изучаемых растворов вносит собственная анизотропия молекулярной цепи, которую, как мы видели, по валентно-оптической схеме можно оценить величиной $\beta \approx 10^{-17} \text{ см}^2$. Эта величина близка к полученному выше экспериментальному значению $\beta = -0,7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, что подтверждает справедливость изложенных выше представлений об оптических свойствах молекул исследованного *n*-*o*-АПЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
2. Bilibin A. Yu., Ten'kovtsev A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. В. 6. № 3. С. 209.
3. Bilibin A. Yu., Ten'kovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 8. С. 1575.
4. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Беляева Е. В., Черкасов В. А., Машошин А. И., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 713.
5. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Беляева Е. В., Окатова О. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2283.
6. Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
7. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Хохлов К. С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
8. Tsvetkov V. N., Lavrenko P. N., Bushin S. V. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11 (1/2). Р. 3447.
9. Hearst J. E., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. Р. 1425.
10. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. Р. 404.
11. Cowie J. M. C., Bushwater S. // Polymer. 1965. V. 6. № 3. Р. 197.
12. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.
13. Погодина Н. В., Цветков В. Н., Старченко Л. В., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 799.
14. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
15. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977. 320 с.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30. XII. 1986