

УДК 541.(64+24):532.135

НОРМИРОВАНИЕ СООТНОШЕНИЯ КУНА–МАРКА–ХАУВИНКА–САКУРАДЫ

© 2005 г. Г. М. Павлов

*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

Поступила в редакцию 27.10.2004 г.

Принята в печать 23.05.2005 г.

Соотношение Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады, связывающее характеристическую вязкость линейных макромолекул с их ММ, предлагается нормировать на величины линейной плотности M_L и длину статистического сегмента A . Массив данных, охватывающий обширный экспериментальный материал, при нормировке на M_L представляется в виде спектра размеров линейных полимерных молекул. Дальнейшая нормировка на величину A сводит все данные в две области: область проявления объемных взаимодействий (относительная контурная длина $L : A > 50$) и область проявления гидродинамического протекания ($L : A < 50$). Анализируются данные, охватывающие область контурной длины линейных цепей, изменяющейся на три порядка и область длины статистического сегмента, изменяющейся в ~500 раз. Построение зависимости $[\eta]M$ от M представляет спектр средних удельных объемов, занимаемых линейными и разветвленными макромолекулами. Наименьший удельный объем имеют дендримеры и глобулярные белки, для которых объем, занимаемый молекулой в растворе, прямо пропорционален M .

В науке о полимерах широко используют соотношения типа Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады, связывающие гидродинамические характеристики, и прежде всего характеристическую вязкость $[\eta]$, с ММ полимера: $[\eta] = K_\eta M^{b_\eta}$ [1–5]. Параметры соотношения K_η и b_η получены для многочисленных гомологических рядов полимеров в различных растворителях [6] и использованы, в частности, для оценок ММ по величине $[\eta]$.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ K_η И b_η

Для гауссовых клубков $b_\eta = 0.5$, и выражение для $K_{\eta 0}$ может быть получено из соотношения Флори–Фокса [7] $[\eta] = \Phi_0 \langle h^2 \rangle^{3/2} / M = \Phi_0 (A/M_L)^{3/2} M^{1/2}$, где Φ_0 – параметр Флори, $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, A – длина статистического сегмента, M_L – масса единицы длины полимерной цепи. В общем случае для линейных макромолекул параметры b_η и K_η зависят от термодинамического качества растворителя, эффектов внутримолекулярного протекания и, строго

говоря, не являются постоянными во всем интервале изменения ММ или контурной длины макромолекул [3, 8, 9].

Теории для расчета $[\eta]$ развиты для разных моделей линейных цепей в отсутствие внутриклубковых объемных взаимодействий [8–12]. Исключение вклада небольших объемных эффектов в величины $[\eta]$ и размеры цепи проводят обычно, используя построение Бурхарда–Штокмайера–Фиксмана [13, 14]. Только в работах [15–17] были развиты теории коэффициента поступательного трения и $[\eta]$ червеобразного ожерелья с учетом, как объемных эффектов, так и эффектов внутримолекулярного протекания. Вычисления проводили для удаленных пар сегментов с использованием параметра ϵ , характеризующего отклонения среднеквадратичного расстояния между концами цепи от гауссовых за счет эффектов объемного набухания ($\langle h^2 \rangle \sim M^{1+\epsilon}$). Для близких пар сегментов, когда объемные взаимодействия сказываются незначительно, в теории [15, 16] применяли статистику Порода. Для коэффициента поступательного трения было получено соотношение, выполняющееся во всей области ММ, однако для $[\eta]$ аналитический вид зависимости

E-mail: Georges.Pavlov@pobox.spbu.ru (Павлов Георгий Михайлович).

может быть получен только в асимптотическом пределе при $M \rightarrow \infty$, т.е. для случая непротекаемых клубков. Как показывает анализ формулы (28) из работы [16], в области предельно больших ММ можно записать

$$[\eta] = \Phi(\varepsilon)[1 + (5/6)\varepsilon + (1/6)\varepsilon^2]^{-1} \times \\ \times A^{(3-3\varepsilon)/2} M_L^{-(3+3\varepsilon)/2} M^{(1+3\varepsilon)/2} \quad (1)$$

$$\Phi(\varepsilon) = 2.86 \times 10^{23}(1 - 2.63\varepsilon + 2.86\varepsilon^2) \quad [18]$$

Поскольку $(1+3\varepsilon)/2 \equiv b_\eta$, формула (1) является обоснованием соотношения Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады в области больших ММ для непротекаемых клубков линейных полимеров в растворителях различного термодинамического качества. Термодинамический параметр ε может изменяться в пределах 0–0.25. При $\varepsilon = 0$, т.е. при отсутствии объемных эффектов, формула (1) переходит в уравнение Флори-Фокса для $[\eta]$ непротекаемых гауссовых клубков. Выражение (1) раскрывает физический смысл коэффициента K_η в скейлинговом соотношении Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады. На основе формулы (1) может быть предложена корреляционная связь между параметрами K_η и b_η для гибкоцепных полимеров, попытки установления которой предпринимались ранее [19, 20]:

$$K_\eta = \Phi_0(2.725 - 4.460b_\eta + 2.019b_\eta^2)A^{2-b_\eta}M_L^{-(1+b_\eta)} \quad (2)$$

Выполнимость соотношения (2) может быть проиллюстрирована на примере ПС, изученного в широком наборе растворителей различного термодинамического качества [6]. На рис. 1 представлены экспериментальные значения K_η и b_η , определенные на основе измерений $[\eta]$ и ММ методами светорассеяния или седиментационно-диффузионного анализа, а также теоретические кривые, соответствующие выражению (2).

Соотношение для интерпретации вискозиметрических данных в широкой области ММ может быть получено заменой переменных ($[s]N_A P_0 = (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3}$ [21]) на основе соответствующего выражения для коэффициента поступательного трения [14], где $[s]$ – характеристический коэффициент седиментации, P_0 – параметр Флори

$$(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} =$$

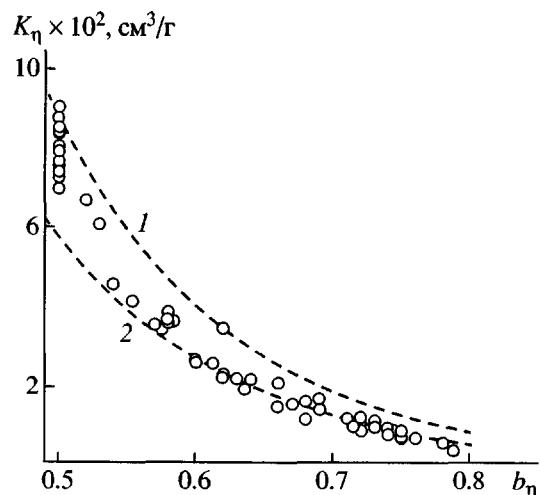


Рис. 1. Взаимозависимость коэффициентов K_η и b_η в соотношениях Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады для ПС в различных растворителях по данным [6]. Теоретические кривые соответствуют значениям $A = 2.0$ (1) и 1.5 нм (2).

$$= [3/(1-\varepsilon)(3-\varepsilon)] M_L^{-(3+3\varepsilon)/2} A^{-(1-\varepsilon)/2} M^{(1-\varepsilon)/2} + \\ + (M_L P_0 / 3\pi) [\ln(A/d) - (1/3)(A/d)^{-1} - \phi(\varepsilon)]$$

Основными молекулярными параметрами (кроме ММ), которые определяют величины $[\eta]$ и коэффициента поступательного трения, таким образом, являются длина статистического сегмента A , масса единицы длины (линейная плотность цепи) M_L , гидродинамический диаметр d и параметр, характеризующий термодинамическое качество системы полимер–растворитель, ε .

НОРМИРОВАНИЕ СООТНОШЕНИЯ КУНА-МАРКА-ХАУВИНКА-САКУРАДЫ НА ЛИНЕЙНУЮ ПЛОТНОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ M_L

К настоящему моменту в литературе накоплен богатый экспериментальный материал, содержащий как гидродинамические характеристики, так и ММ, определенную одним из абсолютных методов (рассеяние света, седиментационно-диффузионный анализ, седиментационное равновесие) для различного типа линейных полимерных систем. Ниже рассмотрены данные, прежде всего величины $[\eta]$, охватывающие область контурной длины линейных цепей, изменяющуюся на три порядка и область длины статистического сегмента, изменяющуюся в ~500 раз. Полимерные системы условно разбиты на несколько классов: глобуляр-

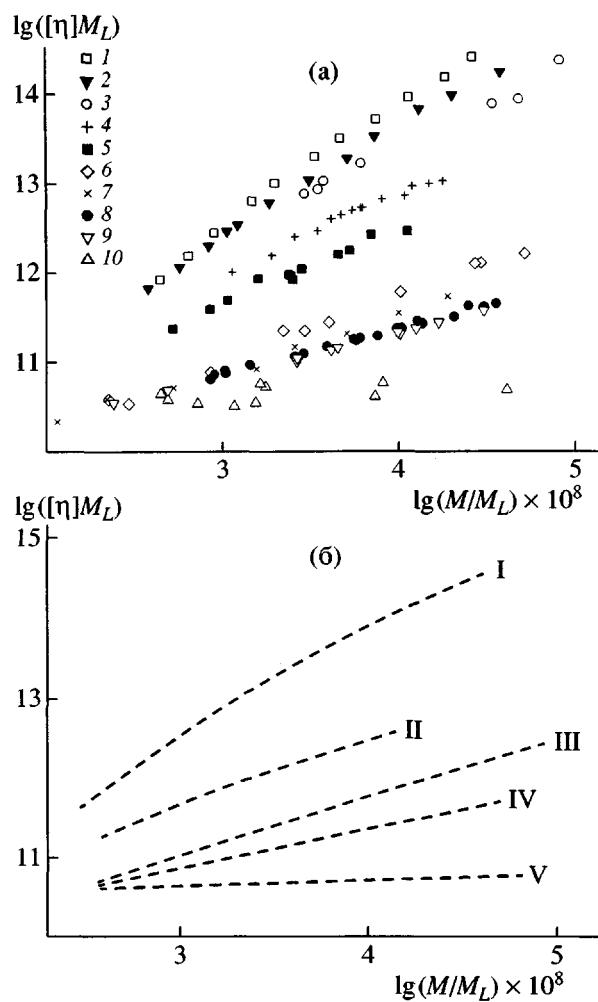


Рис. 2. Нормированное построение $[\eta]M_L$ от (M/M_L) (а) и аппроксимирующие кривые по данным, приведенным на рис. а (б).

а – полимеры: 1 – шизофилан [24], 2 – ксантан [23], 3 – ДНК [25–28], 4 – нитрат целлюлозы [61], 5 – метилцеллюлоза [62], 6 – поливинилпирролидон [21], 7 – пуллулан [36–40], 8, 9 – ПС [29, 30], n - α -метилстирол в θ -условиях [29–33], 10 – глобулярные белки [2, 22]; б: I – экстражесткие ($A \leq 400$ нм), II – жесткие ($A \geq 15$ нм), III – гибкие в термодинамически хороших растворителях ($A \approx 2$ нм), IV – гибкие в θ -условиях ($A \approx 2$ нм), V – глобулярные ($A < 1$ нм).

ные, гибкоцепные в θ -условиях, гибкоцепные в термодинамически хороших растворителях, жесткоцепные и экстражесткие полимеры. К первому классу относятся глобулярные белки [2, 22], к последнему – многотяжевые спиральные структуры в нативном состоянии (полисахариды ксантан [23] и шизофилан [24], а также ДНК [25–28]). При анализе использованы также данные, полученные для линейных гибкоцепных полимеров в

термодинамически хороших и θ -растворителях (ПС [29, 30], поли- α -метилстирол [31–34], ПММА [35], пуллулан [36–40], поливинилпирролидон [21]), для молекулярных щеток (гребнеобразные полимеры [41–43] и сополимеры [44]), отличающихся большими значениями поперечного размера цепи (диаметра). Рассмотрены данные, касающиеся как природных, так и синтетических полимеров. Отметим, что в этом ряду полисахаридные цепи, являясь полимер-аналогичными структурами, охватывают максимально достижимый интервал значений длины статистического сегмента $A = 1$ –400 нм, который зафиксирован к настоящему времени среди линейных полимеров различной природы.

Анализ данных будем проводить, используя нормированные на величину M_L построения типа Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады, прежде всего построение вида ($\lg([\eta]M_L) = f(\lg(M/M_L))$) (рис. 2). Действительно, из фундаментального соотношения Флори $[\eta] = \Phi \langle h^2 \rangle^{3/2} / M$ следует, что $[\eta]M_L \sim \langle h^2 \rangle^{3/2} / L \sim V/L$, где L – контурная длина макромолекулы, V – объем, занимаемый ею в растворе.

Следовательно, величина $[\eta]M_L$ характеризует объем, занимаемый участком цепи, соответствующим единице контурной длины макромолекулы. Эта величина тем больше, чем больше равновесная жесткость макромолекулы и чем лучше термодинамическое качество растворителя. В то же время зависимость коэффициента скоростной седиментации, нормированного на M_L , $[s]/M_L$ от M/M_L должно обнаруживать обратную тенденцию (рис. 3). В соответствии с уравнением Сvedberga $[s]/M_L \sim L/\langle h^2 \rangle^{1/2}$, и отношение $[s]/M_L$ характеризует степень свернутости макромолекулы. Величины $[s]/M_L$ больше для “компактных” макромолекул, занимающих меньший объем, и меньше для макромолекул с большей равновесной жесткостью цепей. Подобные аргументы применимы также к построению зависимости характеристического коэффициента поступательной диффузии $[D]$ от M/M_L .

Использование построений $[\eta]M_L$ от M/M_L при анализе данных для линейных макромолекул предпочтительней по двум обстоятельствам. Во-первых, величина $[\eta]$ является наиболее чувствительной к изменению размеров линейных макромолекул. Во-вторых, массив экспериментальных данных, содержащий величины $[\eta]$ и M , значи-

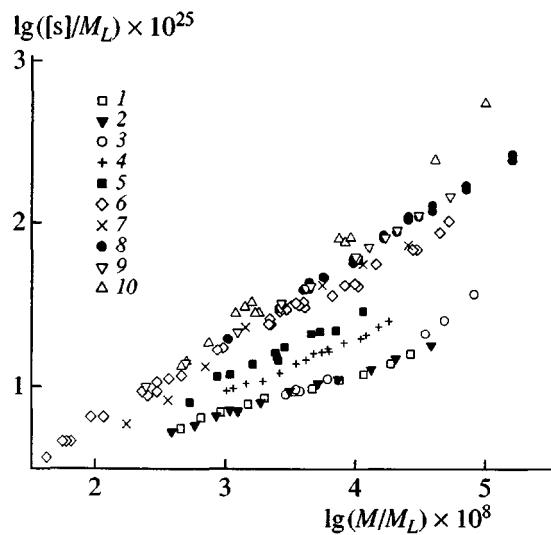


Рис. 3. Построение зависимости $[s]/M_L$ от M/M_L в логарифмическом масштабе для тех же полимеров, что и на рис. 2.

тельно богаче, чем массивы данных по другим гидродинамическим характеристикам.

Таким образом, на рис. 2а линейные макромолекулы оказываются развернутыми в спектр по их размерам, которые определяются прежде всего длиной статистического сегмента молекулы. Зоны, образованные линейными макромолекулами, обозначены на рис. 2б: I-II – зона жесткоцепных макромолекул, III-IV – зона гибкоцепных полимеров, V – область глобулярного состояния [45, 46]. Изучая новую систему полимер–растворитель, при помощи нормированного скейлингового построения (рис. 2), удается определить, к какому типу полимеров может быть отнесена исследуемая система и выбрать адекватный способ дальнейшей интерпретации гидродинамических данных. Примеры подобного подхода продемонстрированы в работах [47, 48].

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ НОРМИРОВАНИЕ СООТНОШЕНИЯ КУНА-МАРКА- ХАУВИНКА-САКУРАДЫ НА ДЛИНУ СТАТИСТИЧЕСКОГО СЕГМЕНТА А

При дальнейшем анализе построение $[\eta]M_L$ от M/M_L может быть дополнительно нормировано на длину статистического сегмента Куна A . В этом случае из соотношения (1) следует, что обобщенными координатами являются $[\eta]M_L/A^2$ и $M/(M_LA)$: $[\eta]M_L/A^2 = \Phi(\varepsilon)[1 + (5/6)\varepsilon + (1/6)\varepsilon^2]^{-1}(M/M_LA)^{1-3\varepsilon/2}$.

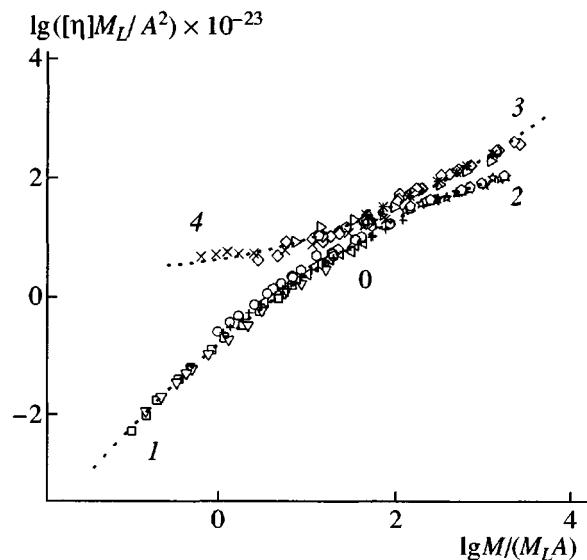


Рис. 4. Дважды нормированное построение $[\eta]M_L/A^2$ от $M/(M_LA)$ для тех же полимеров, что и на рис. 2.

Вся совокупность данных, представленных на рис. 2а, при этом “схлопывается” и заключается теперь в части пространства 1–2–3–4 (рис. 4). Линия 1–2 соответствует полимерам с небольшим диаметром цепи ($d : A < 0.3$) в отсутствие внутриклубковых объемных взаимодействий. Линия 0–3 ограничивает область гибкоцепных полимеров с максимальными объемными эффектами (термодинамически хороший растворитель). Линия 0–4 обозначает область, относящуюся к полимерам с максимально большим диаметром цепи. Всю совокупность данных можно разбить на два подпространства 1–0–4 и 2–0–3. Первое соответствует полимерам с небольшой ММ, для которых внутриклубковые объемные взаимодействия становятся несущественными. Эта область отвечает случаю протекаемых цепей, когда вклад поперечных размеров (диаметра) в общие размеры цепи может быть заметным. Область 1–0–4 характеризуется значением параметра $\varepsilon = 0$ и широкой вариацией величины $d : A$ (0.005–0.5).

Подпространство 2–0–3 соответствует полимерам больших ММ, т.е. случаю непротекаемых клубков, когда гидродинамическое протекание не проявляется, и вклад поперечных размеров (диаметра) в общие размеры клубка несуществен. Эта область характеризуется изменением термодинамического качества растворителя и соответствует изменению параметра ε в пределах 0–0.25.

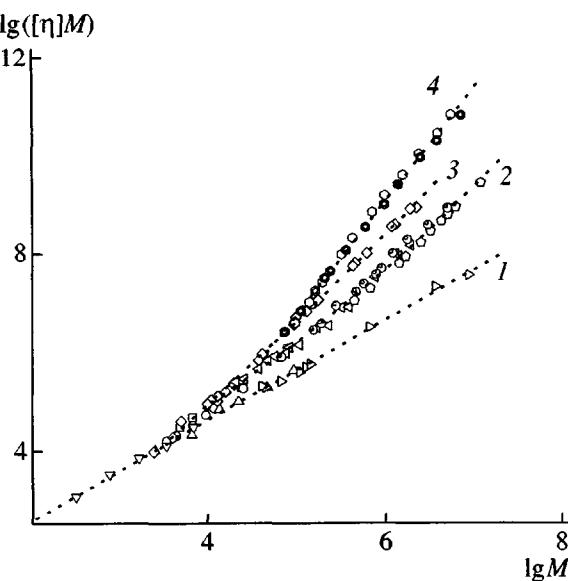


Рис. 5. Зависимость величины $[\eta]M$ от M в логарифмическом масштабе для различных полимерных систем: 1 – дендримеры и глобулярные белки; 2 – молекулярные щетки – гребнеобразные полимеры; 3 – гибкоцепные полимеры в термодинамически хороших растворителях; 4 – экстражесткие полимеры. Предельный наклон зависимостей в области больших ММ равен 1.0 (1), 1.40 (2), 1.75 (3) и 2.40 (4).

Область точки 0 соответствует значению величины $L : A \approx 50$. В области относительной контурной длины $L : A < 50$ внутриклубковые объемные эффекты практически не проявляются [49]. Построение (рис. 4) представляет собой геометрическое место значений параметра Флори, соответствующих всему множеству линейных полимеров.

Таким образом, построения 2–4 наглядно показывают, что основными параметрами, определяющими гидродинамические характеристики линейных цепей в растворах, являются длина статистического сегмента и линейная плотность цепи. Гидродинамический поперечник d и термодинамическое качество растворителя ε – величины второго порядка. Влияние первого (d) проявляется в области малых ММ, второго (ε) – в области больших ММ. Для адекватной оценки величины равновесной жесткости цепи при интерпретации гидродинамических характеристик необходимо, однако, таким образом учитывать эффекты внутримолекулярного протекания и объемные эффекты [50].

СРАВНЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В КООРДИНАТАХ $[\eta]M - M$

В построениях (рис. 2 и 3) рассмотрены данные, полученные для линейных полимеров, для которых может быть определена величина линейной плотности цепи M_L . Для разветвленных молекул такой подход не годится, поскольку нужно рассматривать объемную плотность полимерного вещества. Именно это соображение позволяет провести сравнение полимерных молекул, включающих макромолекулы не только линейного строения, в координатах $([\eta]M) - M$ (рис. 5). Произведение $([\eta]M)$ пропорционально объему V , занимаемому (макро)молекулой в растворе. Отметим, что величина $([\eta]M)$ является ключевой при интерпретации результатов по эсклюзионной ГПХ полимеров (универсальная калибровка Бенуа) [51]. Наклон таких зависимостей в первом приближении обратно пропорционален средней внутриклубковой плотности ($\sim \lg(1/\rho)$). Чем выше по оси ординат расположены кривые, тем меньше плотность полимерного вещества в объеме, ограниченном полимерной молекулой.

В этом случае к линейным системам, представленным на рис. 2, добавлены разветвленные молекулы: гликоген [52], лигнин [53, 54] и дендримеры [55–60]. Наклон зависимостей (при больших M) изменяется от 1.0 до 2.4 при переходе от дендримеров и глобулярных белков к гребнеобразным, затем гибкоцепным и, наконец, к экстражестким макромолекулам в соответствии с тем, что $([\eta]M) \sim M^{(1+b_n)}$. При уменьшении ММ различия между макромолекулами разных типов уменьшаются, и наклон стремится к единице.

Для дендримеров и глобулярных белков рассматриваемая зависимость представляет собой прямую с наклоном 1.0, чему соответствует пропорциональность V и M во всей области ММ. Основная особенность строения дендримерных молекул – практическое постоянство средней плотности вещества в объеме, ограниченном молекулой, для дендримеров различных генераций и ММ. Этим дендримеры отличаются от других макромолекул, и прежде всего от линейных, и этим они похожи на глобулярные белки. В результате $[\eta]$ дендримеров практически не зависит от ММ, а коэффициент поступательного трения $f \sim M^{1/3}$.

Обобщение имеющегося экспериментального материала позволяет заключить, что с большой степенью вероятности, характеристики любой новой линейной полимерной системы будут находиться внутри области, ограниченной линиями I и V в координатах $[\eta]M_L - M/M_L$ (рис. 2б). Характеристики нового линейного или разветвленного полимера будут лежать внутри области, ограниченной линиями I и 4 в координатах $[\eta]M - M$ (рис. 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
3. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
4. Munk P. Introduction to Macromolecular Science. New York: Wiley, 1989.
5. Freed K., Douglas J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 8460.
6. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989.
7. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
8. Коломиц И.П., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 813.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
11. Hearst J., Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
12. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407; 1974. V. 7. № 1. P. 128.
13. Burchard W. // Makromol. Chem. 1961. B. 50. S. 20.
14. Stockmayer W., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 1. P. 137.
15. Tschoegl N. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 2. P. 473.
16. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
17. Sharp P., Bloomfield V.A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 2149.
18. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 9. С. 1105.
19. Van Kreleven D.W., Hoftyzer P.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. № 6. P. 1331.
20. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
21. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
22. Creeth J., Knight C. // Biochem. Biophys. Acta. 1965. V. 102. № 2. P. 549.
23. Sato T., Norisuye T., Fujita H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 8. P. 2696.
24. Yanaki T., Norisuye T., Fujita H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 345.
25. Geiduschek E.P., Holtzer A. // Adv. Biol. Med. Phys. 1958. V. 6. № 2. P. 431.
26. Crothers D.M., Zimm B. // J. Mol. Biol. 1965. V. 12. № 3. P. 525.
27. Aten J.B.T., Cohen J.A. // J. Mol. Biol. 1965. V. 12. № 3. P. 537.
28. Eigner J., Doty P. // J. Mol. Biol. 1965. V. 12. № 3. P. 549.
29. Kotera A., Saito T., Hamada T. // Polym. J. 1972. V. 3. № 4. P. 421.
30. Peeters F.A.H., Smits H.J.E. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1981. V. 90. № 2. P. 111.
31. Noda J., Saito S., Fujimoto T., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 11. P. 4048.
32. Abe M., Sakato K., Kageyama T., Fukatsu M., Kurata M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 41. № 10. P. 2330.
33. Noda J., Mizutani K., Kato T. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 618.
34. Abe F., Horita K., Einaga Y., Yamakawa H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 3. P. 725.
35. Osa M., Abe F., Yoshizaki T., Einaga Y., Yamakawa H. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2302.
36. Kawahara K., Ohta K., Miyamoto H., Nakamura S. // Carbohydr. Polymers. 1984. V. 4. № 5. P. 335.
37. Kato T., Katsuki T., Takahashi A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 5. P. 1726.
38. Buliga G.S., Brant D.A. // Int. J. Biol. Macromol. 1987. V. 9. № 2. P. 71.
39. Nishinari K., Kohyama K., Williams P.A., Phillips G.O., Burchard W., Ogino K. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 15. P. 5590.

40. Павлов Г.М., Корнеева Е.В. // Биофизика. 1995. Т. 40. № 6. С. 1227.
41. Ямицков В.М., Фомин Г.А., Сказка В.С., Захарова Э.Н., Кириллова И.Г., Тарасова Г.В., Будовская Л.Д., Ростовский Е.Н., Иванова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2713.
42. Лавренко П.Н., Павлов Г.М., Отоупалова Я., Корнеева Е.В., Погоцкий А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1522.
43. Zhongde X., Hadjichristidis N., Fettes L. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 2303.
44. Павлов Г.М., Магарик С.Я., Фомин Г.А., Ямицков В.М., Андреева Г.А., Сказка В.С., Кириллова И.Г., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1696.
45. Pavlov G.M., Rowe A.J., Harding S.E. // Trends Anal. Chem. 1997. V. 16. № 7. P. 401.
46. Pavlov G.M., Harding S.E., Rowe A.J. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 76.
47. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Жумель К., Хардинг С.Е., Ершов А.Ю., Гавrilова И.И., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 6. С. 992.
48. Pavlov G.M., Zaitseva I.I., Michailova N.A., Rjumtsev E.I. // Polymer. 2004. V. 45. № 5. P. 1159.
49. Fujita H. Polymer Solutions. Amsterdam: Elsevier, 1990.
50. Pavlov G.M. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2002. V. 119. P. 149.
51. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P. // J. Chim. Phys. 1966. V. 63. № 11. P. 1507.
52. Ioan C.E., Aberle T., Burchard W. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 7444.
53. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Беляев В.Ю., Сюткин В.Н. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 316.
54. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Шильдяева Н.А., Лысенко Е.Б. // Вестник СПб ун-та. Физика. Химия. 1995. № 4. С. 96.
55. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
56. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Михайлова Н.А., Roy R., Cejas Ortega P., Alamino Perez M. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1810.
57. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Meijer E.W. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 10. С. 1700.
58. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Roy R. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1886.
59. Павлов Г.М., Errington N., Harding S.E., Корнеева Е.В., Roy R. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 231.
60. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Meijer E.W. // Colloid. Polym. Sci. 2002. V. 280. № 5. P. 416.
61. Павлов Г.М., Козлов А.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 284.
62. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Смирнова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1582.

Normalized Kuhn–Mark–Houwink–Sakurada Relationships

G. M. Pavlov

Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

Abstract—The Kuhn–Mark–Houwink–Sakurada equation relating the intrinsic viscosity of linear macromolecules with their molecular mass was proposed to be normalized by the linear density M_L and length of statistical segment A . Normalization by M_L allowed a data array covering vast experimental material to be represented as a spectrum of sizes of linear polymer molecules. Further normalization by the A value arranged all the data to fall in two regions: the region with excluded-volume interactions (at a relative contour length of $L : A > 50$) and the region of hydrodynamic draining ($L : A < 50$). The data covering the region of the contour length of linear chains ranging over three orders of magnitude and the region of the statistical segment length changing by a factor of ~500 were analyzed. The $[\eta]M - M$ plot constituted a spectrum of mean specific volumes occupied by linear and branched macromolecules. Dendrimers and globular proteins have the minimum specific volume, the volume occupied by a molecule in their solution is directly proportional to M .