

УДК 541.64 : 532.72

СЕДИМЕНТАЦИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

И. К. Некрасов

Обсуждены основные проблемы седиментации одного компонента двух-компонентных смесей и полидисперсных полимеров. Особое внимание обращено на применение теории при обработке седиментационных данных. Показано, что для вычисления ММР по седиментограммам полидисперсных полимеров лучше всего подходит теория, основанная на соотношениях Тротмана, описывающих эффект Джонстона — Огстона для случая бинарной смеси, концепции локальной концентрации и принципе аддитивности парных взаимодействий компонентов смеси. Учет диффузионного уширения кривых выполняется на основе теории Фуджиты при помощи модельных функций. Расчет распределения по коэффициентам седиментации (или ММР) осуществляется при помощи ЭВМ по одному снимку.

Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1309
II. Седиментация одного компонента	1310
III. Седиментация двух компонентов	1312
IV. Седиментация полидисперсных полимеров	1316
V. Заключение	1332

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных методов определения ММР синтетических полимеров является скоростная седиментация растворов полимеров в ультрацентрифуге¹⁻⁴.

Теоретические основы метода скоростной седиментации сформулированы давно⁵, различным аспектам применения метода к конкретным системам посвящено большое количество обзоров и монографий²⁻¹⁵, конструкции ультрацентрифуг улучшаются¹⁶⁻¹⁷. Тем не менее скоростная седиментация не нашла широкого применения в исследовательской работе химиков-синтетиков. Дело в том, что как теоретические задачи анализа механизмов полимеризации¹⁸, так и технологические проблемы моделирования процессов синтеза и выбора конструкции реакторов^{19, 20} требуют быстрого определения ММР. Однако общепринятый экстраполяционный способ²⁻⁶ нахождения ММР слишком громоздок и трудоемок, а одноконцентрационные и односнимочные приближения^{3, 21-26} недостаточно обоснованы теоретически. Метод равновесной седиментации в идеальном растворителе, хорошо обоснованный теоретически^{2-7, 11-15}, практически не используется для определения ММР полидисперсных полимеров. Этот способ неудобен в основном из-за необходимости проведения ультрацентрифугирования растворов полимеров в течение длительного времени (несколько суток).

Форма границы при седиментации полидисперсного полимера зависит не только от неоднородности образцов, но и от ряда других факторов: гидростатического давления, диффузии, концентрационной зависимости коэффициентов седиментации S , секториальной формы ячейки и

перекрестных гидродинамических взаимодействий компонентов — эффекта Джонстона — Огстона (ЭДО)^{3, 13, 14, 27–29}. Несмотря на некоторые успехи в понимании природы этих эффектов, не существует простого и надежного метода, позволяющего провести учет всех факторов, влияющих на форму границы седиментации. Видимо целесообразно поставить вопрос о степени влияния того или иного фактора на форму седиментационных распределений, их зависимости от свойств системы полимер — растворитель, средних молекулярных масс, полидисперсности и типа кривой ММР. В частности, не выявлены в полной мере как гидродинамические^{30–32}, так и термодинамические^{33–35} аспекты влияния гидростатического сжатия растворителя на седиментацию и флотацию (отрицательную седиментацию)^{36–42} растворов полидисперсных полимеров.

В данном обзоре рассмотрена седиментация одно- и двухкомпонентных* систем и полидисперсных синтетических полимеров, за исключением специальных вопросов седиментации биологических объектов⁷. При рассмотрении первых двух проблем освещены лишь некоторые принципиальные вопросы.

II. СЕДИМЕНТАЦИЯ ОДНОГО КОМПОНЕНТА

Методом скоростной седиментации непосредственно определяется распределение $g(S_0)$ (S_0 — константа седиментации) полидисперсного полимера. Молекулярно-массовое распределение $g(M)$ (M — молекулярная масса) находят затем по формулам

$$S_0 = K_s M^\gamma, \quad M = (S_0/K_s)^{1/\gamma}; \quad (1)$$

$$g(M) = \gamma S_0 g(S_0)/M, \quad (2)$$

где K_s и γ — константы для ряда полимергомологов в данном растворителе. Видно, что для определения ММР по (1) и (2) необходимо найти как константы седиментации, так и абсолютные молекулярные массы фракций полимера (желательно узких).

Помимо практического интереса, исследование седиментации фракций имеет большое теоретическое значение (в плане сопоставления результатов с выводами теории)^{13, 14}. Несколько забега вперед, следует отметить, что только для седиментации одного компонента реализован строгий теоретический подход^{13, 14} и, исходя из молекулярных параметров растворенного вещества и растворителя, рассчитано радиальное распределение концентрации в ячейке в зависимости от времени^{13, 14, 43–49}.

Полимеры во всех растворителях, включая и термодинамически идеальные, характеризуются следующей концентрационной зависимостью коэффициентов седиментации:

$$S = S_0/(1 + kc), \quad (3)$$

где S — коэффициент седиментации компонента (фракции), c — концентрация, а коэффициент k характеризует гидродинамические взаимодействия одинаковых макромолекул (зависящие, следует отметить, и от термодинамических свойств системы). В работах^{50, 51} дана теоретическая интерпретация параметра k , а при исследовании фракций накоплен обширный экспериментальный материал по связи k с характеристиками полимерных цепей^{3, 36, 52–62}.

* Здесь и в дальнейшем имеются в виду гидродинамические, а не термодинамические компоненты, т. е. растворитель рассматривается не в качестве компонента, а как среда.

Влияние давления P на коэффициенты седиментации учитывается при помощи параметра μ ^{2-15, 43-49, 53, 63, 64}:

$$S^P = S^1 / (1 + \mu P), \quad (4)$$

или

$$S^P \approx S^1 (1 - \mu P), \quad (4a)$$

где S^P , S^1 — коэффициенты седиментации при давлениях P и 1 атм соответственно. Видно, что формула (4a) является частным случаем более общего соотношения (4), однако до работ Дишона и сотр.⁴⁴⁻⁴⁸ теоретический анализ процессов седиментации осуществлялся на основе соотношения (4a). Уравнения (4) и (4a) приводят к следующим формулам:

$$S^P = S^1 / [1 + m(r-1)], \quad r = (x/x_0)^2; \quad (5)$$

$$S^P = S^1 [1 - m(r-1)]; \quad (5a)$$

$$m = \frac{1}{2} \mu \rho_0 x_0^2 \omega^2, \quad (6)$$

где x и x_0 — текущая координата и координата мениска соответственно, ρ_0 — плотность растворителя, ω — угловая скорость вращения ротора ультрацентрифуги.

Учитывая концентрационную зависимость коэффициента седиментации, влияния давления и диффузии, а также секториальную форму ячейки, в работе⁴⁸ уравнение для ультрацентрифуги решено численным методом, т. е. рассчитано радиальное распределение концентрации и градиента концентрации в зависимости от времени. Подобные расчетные характеристики хорошо согласуются с экспериментально найденными зависимостями. Однако обычно нужно решать обратную задачу — по экспериментальным данным найти молекулярные параметры. Оказалось, что любые аналитические выражения, описывающие седиментацию в терминах координата границы — время, являются приближенными. Относительная ошибка между точным (численным) и приближенным (аналитическим) решениями составляет 3% для S_0 и 12% для m . Отметим, что в теории⁴⁸ не учитывались отражения макромолекул от мениска^{43, 44} и зависимость коэффициента диффузии от давления⁴⁹. Кроме того, при анализе экспериментальных данных нельзя упускать из виду поправку на разгон^{21, 65, 66}. Принимая во внимание приближенность простых аналитических выражений, авторы⁴⁸ предлагают использовать в расчетах при обработке экспериментальных данных переменную координату мениска.

Несмотря на отмеченные недостатки, теория⁴⁸ является важной вехой в развитии метода скоростной седиментации и позволяет надежно интерпретировать экспериментальные данные по седиментации фракций синтетических полимеров. Ниже рассматриваются наиболее существенные выводы из этой работы.

1. В соответствии с экспериментальными данными^{30, 67} в процессе седиментации одного компонента возникает область плато, где отсутствует градиент концентрации.

2. Концентрация в области плато (c_a) определяется соотношением

$$c_a = c_0 [1 + m(r-1)] / r, \quad (7)$$

где c_0 — исходная концентрация. Таким образом, простой закон разбавления $c_a = c_0 / r$ реализуется только в пределе при $m \rightarrow 0$. При $m = 1$ не происходит изменения со временем концентрации в области плато:

$c_a(t) = c_0$; значение $m < 1$ соответствует разбавлению, а $m > 1$ — концентрированию в процессе седиментации.

3. Определение положения границы по второму моменту распределения смещений^{3, 13, 21, 43, 53, 65, 68} является обоснованным только для предельного случая⁶⁹ ($m=0$, $c_a=c_0/r$) седиментации одного компонента.

4. Для нахождения S_0 и m авторы⁴⁸ предлагают уравнение

$$\ln r / (2 \omega^2 t) = B/2 \omega^2 t + E + H \cdot 2 \omega^2 t,$$

где t — время, а B , E и H — константы, которые находят методом наименьших квадратов. Константа B соответствует смещению мениска (не более чем на 1,2 мм) и, видимо, может частично компенсировать эффекты отражения от мениска и сдвига фактического начала седиментации. Если постоянные E и H вычислены, то S_0 и m можно определить по формулам:

$$S_0 = (1 + \alpha) E, \alpha = kc_0;$$

$$m = [1/(2\alpha + 1)] \cdot \left[\alpha - \frac{(1 + \alpha) H}{E^2} \right].$$

5. Получившее широкое применение при обработке экспериментальных данных соотношение Фуджиты^{13, 14, 43}

$$S = \ln r [1 - R(r - 1)] / 2\omega^2 t \quad R = -\frac{m}{2} + \left(\frac{1-m}{2} \right) \frac{kc_0}{1 + kc_0} \quad (8)$$

действительно при малых значениях m .

6. Линейность зависимостей $\ln x$ или $\ln r$ от t еще не свидетельствует о компенсации эффектов сжатия и разбавления, так же как экстраполяция к мениску не дает гарантии полного учета влияния давления. Это обусловлено, как уже указывалось, неадекватностью простых аналитических выражений реальной седиментации полимерной фракции, характеризующейся к тому же определенной полидисперсностью.

7. В ряде работ^{21, 59, 60, 70} обнаружено возрастание коэффициента k при увеличении угловой скорости вращения ротора центрифуги ω . Скорее всего этот эффект связан с возрастанием при увеличении ω средней концентрации в области плато, отвечающей экспериментальному интервалу изменения координаты x ; это приводит к уменьшению S и, соответственно, возрастанию k . Не случайно при уменьшении молекулярной массы величина этого эффекта падает.

8. Разброс в значениях m или μ , определенных разными методами²⁶ или даже одним методом²¹, обусловлен как приближенностью исходных аналитических выражений, так и тем обстоятельством, что указанные параметры определяются по малым изменениям коэффициентов седиментации.

III. СЕДИМЕНТАЦИЯ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ

Седиментация двух макромолекулярных компонентов сопровождается перекрестными гидродинамическими взаимодействиями, приводящими к увеличению s и уменьшению S медленного компонента, и к уменьшению s и возрастанию S быстрого компонента. Рассмотрим некоторые экспериментальные данные по эффекту Джонстона — Огстона, полученные в работе⁷¹.

На рис. 1 приведена седиментограмма образца A поли- α -метилстирола (ПАМС) в циклогексане (ЦГ) при 35° (вблизи θ -точки). Этот образец получен анионной полимеризацией⁷² при одновременном приме-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики образцов П α МС⁷¹

Образец	$M \cdot 10^{-6}$	S_0 ед. Сведберга	k , $\partial\lambda/g$	Растворитель
A—S	0,73	13,89	0,489	циклогексан
A—F	1,52	19,47	0,648	циклогексан
B	0,46	11,37	1,98	толуол
C	1,38	17,78	4,01	толуол

нении моно- и бифункционального инициаторов и является практически смесью (1:1) двух образцов A—S и A—F (см. табл. 1). Видна значительная разница в площадях под пиками, а между тем исходные концентрации компонентов одинаковы. Аналогичные седиментограммы получены для смесей образцов B и C. На рис. 2 представлены зависимости кажущихся относительных концентраций медленного компонента П α МС от общей начальной концентрации. Эффект Джонстона — Огстона (возрастание концентрации медленного компонента) отчетливо проявляется как в толуоле, так и в циклогексане, однако в термодинамически хорошем растворителе (толуоле) эффект выражен гораздо сильнее, чем в идеальном растворителе (циклогексане).



Рис. 1

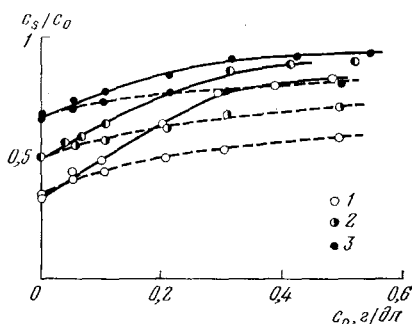


Рис. 2

Рис. 1. Седиментограмма смеси образцов A—S и A—F П α МС в циклогексане: $c_0 = 0,316$ г/∂λ, 35°, $\omega = 59780$ об/мин

Рис. 2. Зависимость кажущейся относительной концентрации медленного компонента П α МС от общей начальной концентрации. Штриховые линии соответствуют смеси образцов A—S и A—F в циклогексане: 1 — $c_F^0/c_S^0 = 1,848$; 2 — 1,00; 3 — 0,478. Сплошные линии — данные для смеси образцов B и C в толуоле: 1 — $c_F^0/c_S^0 = 1,957$; 2 — 1,00; 3 — 0,498

Теория эффекта дана в работе²⁹ на основе идеи Джонстона — Огстона²⁷. Рассмотрим седиментацию двухкомпонентной смеси; медленный компонент обозначим индексом 1, а быстрый — индексом 2, константы седиментации компонентов соответственно S_{01} и S_{02} , причем $S_{02} > S_{01}$. В некоторый момент времени в ячейке ультрацентрифуги зависимость общей концентрации c от координаты x имеет вид, представленный на рис. 3 (если пренебречь влиянием диффузии). Здесь и в дальнейшем полагаем, что инкременты показателей преломления компонентов идентичны и любая оптическая система центрифуги дает возможность определения подобной зависимости. В α -области — чистый растворитель, в β -области седиментирует компонент 1, а в области

γ -плато происходит движение обоих компонентов (рис. 3). Непосредственно регистрируются концентрации c_1^* и c_2^* . Составим выражения

$$p_i = c_i^* r_i / c_i^0, \quad i = 1, 2, \quad (9)$$

где c_i^0 — концентрация компонента i в исходном растворе. Если поправка на давление незначительна и седиментация одного компонента не влияет на седиментацию другого, то $p_i = 1$. Однако экспериментально показано, что во всех случаях $p_1 > 1$, а $p_2 < 1$ ^{7, 14, 27-29, 71} (см. рис. 2).

Наблюдаемая на опыте картина движения компонентов смеси такова. В начальный момент времени медленный 1-ый компонент «остаётся на месте», поскольку для него среда с быстрым (высокомолекуляр-

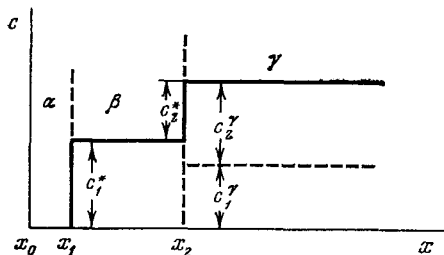


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости концентрации c от координаты x в ячейке ультрацентрифуги при седиментации двухкомпонентной смеси

ным) 2-ым компонентом представляет собой среду с повышенным гидродинамическим сопротивлением, и наоборот, для 2-го компонента 1-ый (низкомолекулярный) компонент представляет собой среду с пониженным гидродинамическим сопротивлением. В области, оставленной быстрым компонентом, происходит относительное увеличение скорости движения медленного компонента; при этом перемещающаяся граница выполняет роль своеобразной «плотины», и концентрация 1-го компонента возрастает, что и приводит к относительному уменьшению концентрации 2-го компонента. Таким образом, физической причиной ЭДО является увеличение (быстрый) или уменьшение (медленный) скорости движения одного компонента в присутствии другого.

В теории ²⁹ изменения в концентрациях компонентов учитываются при помощи параметра ψ_{12} (см. рис. 3):

$$c_1^{\gamma}/c_1^0 = (x_0/x_2)^{2\psi_{12}} = r_2^{-\psi_{12}}, \quad (10)$$

где индекс γ относится к значениям величин в области γ -плато. Можно показать, что величина ψ_{12} определяется разницей в значениях коэффициентов седиментации первого и второго компонентов в области γ -плато:

$$\psi_{12} = \int_0^t S_1^{\gamma} dt / \int_0^t S_2^{\gamma} dt. \quad (11)$$

Экспериментальные данные работы ⁷¹ свидетельствуют о том, что концентрационная зависимость коэффициентов седиментации компонентов смеси подчиняется соотношению

$$S_i = S_{0i} / (1 + k_{ji} c_j + k_{ji} c_j), \quad (12)$$

где коэффициент k_{ji} отражает влияние j -того компонента на седиментацию i -того. В θ -растворителе (ЦГ для ПАМС) $k_{ji} = k_i$, а в хорошем растворителе справедливо лишь приближенное соотношение $k_{ji} \approx k_i$.

Применяя соотношение (12) к седиментации компонентов в области γ -плато, получим:

$$\psi_{12} = S_{01}/S_{02}. \quad (13)$$

Исходные концентрации компонентов c_1^0 и c_2^0 связаны с параметром ψ_{12} следующим образом:

$$c_1^0 = c_1^* (r_2 - r_1) / [r_2^{1-\psi_{12}} - 1], \quad (14a)$$

$$c_2^0 = c_1^* r_1 + c_2^* r_2 - c_1^0. \quad (146)$$

Измеряя площади под пиками c_i^* (см. рис. 1), можно по формулам (14a), (146) определить параметр ψ_{12} . На рис. 4 представлена концентрационная зависимость этого параметра⁷¹. В то время как для θ -системы П α МС—ЦГ соотношение (13) выполняется, в хорошем растворителе (толуоле) значение ψ_{12} увеличивается с ростом концентрации.

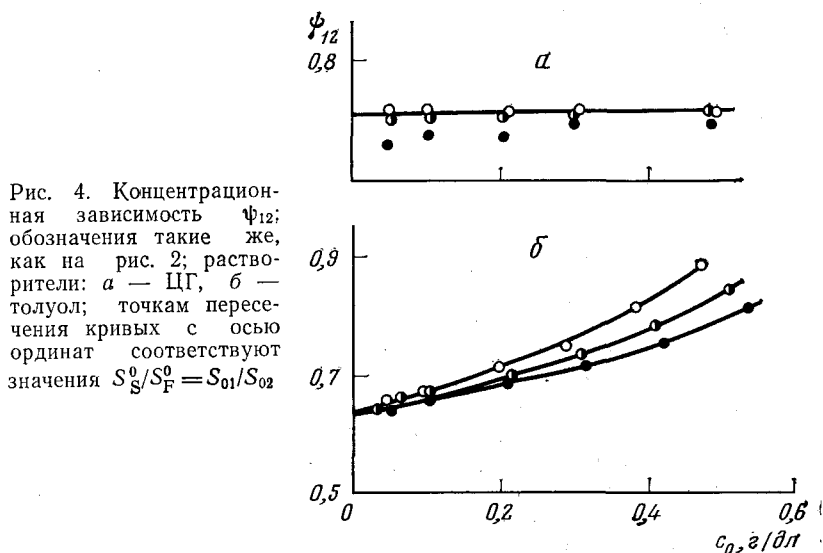


Рис. 4. Концентрационная зависимость ψ_{12} ; обозначения такие же, как на рис. 2; растворители: a — ЦГ, b — толуол; точкам пересечения кривых с осью ординат соответствуют значения $S_S^0/S_F^0 = S_{01}/S_{02}$

Безусловно, самым важным представляется то обстоятельство, что в пределе при $c \rightarrow 0$ параметр ψ_{12} не стремится к единице, что отвечало бы распространенному представлению об уменьшении ЭДО при уменьшении концентраций компонентов, а равняется предельному значению, отвечающему соотношению (13) — для системы ПС—ЦГ или приближается к нему — для системы ПС—толуол (ПС—полистирол). А это в свою очередь позволяет сделать важный вывод о невозможности устранения влияния эффекта Джонстона—Огстона путем экстраполяции экспериментальных данных к нулевой концентрации.

Если влияние гидростатического давления учесть на основе обобщенного закона разбавления (7), то вместо формул (14a), (146) получаем:

$$c_1^0 = c_1^* (y_2 - y_1) / [y_2^{1-\psi_{12}} - 1]; \quad y_i = r_i / [1 + m(r_i - 1)]; \quad (15a)$$

$$c_2^0 = c_1^* y_1 + c_2^* y_2 - c_1^0. \quad (156)$$

IV. СЕДИМЕНТАЦИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1. Характеристика экстраполяционного метода

Общепринятая в настоящее время²⁻⁴ графоаналитическая процедура определения кривых распределения по коэффициентам седиментации (а также и ММР) полимеров основана на допущении о простой аддитивности движения компонентов и действующих в системе факторов. Предполагается, что влияния давления, диффузии и концентрационной зависимости коэффициентов седиментации взаимно независимы, аддитивны и могут быть учтены последовательно. Расчет кажущихся, не исправленных на диффузионное уширение распределений $g^*(S, t)$ выполняется по формулам (5), (5а), (6) и соотношению

$$g^*(S, t) = zrx/[1 + m(r-1)]^2, \quad (16)$$

где смещение $z \sim dc/dx$. Экстраполяцией кривых $g^*(S, t)$ для ряда концентраций к бесконечному времени (т. е. $1/t \rightarrow 0$) устраняется диффузионный фактор, а затем распределения $g(S)$ экстраполируют на нулевую концентрацию, что позволяет учесть зависимость $S(c)$. Предполагается, что эти экстраполяции одновременно устраняют влияние перекрестных взаимодействий; однако, как было показано в предыдущем разделе, ЭДО нельзя устранить экстраполяцией данных к нулевой концентрации. Видимо, не случайно исследовательская практика²³ свидетельствует о значительных осложнениях при выполнении экстраполяций. Кроме того, конечное распределение теряет при этом «мелкие» детали (небольшие или слабо разрешимые максимумы, «хвост») и получается зауженным.

Можно выделить три типа полимеров, отличающихся друг от друга шириной кривых распределения $g(S)$: 1) сильно полидисперсные полимеры содержат высокомолекулярные фракции («хвост»), достигающие дна ячейки, в то время как низкомолекулярные компоненты еще не оторвались от мениска; 2) граница средне полидисперсных полимеров занимает почти весь столбик раствора — т. е. их граница уже оторвалась от мениска, а «хвост» распределения еще не достиг дна; 3) граница слабо полидисперсных полимеров занимает примерно половину (или меньше) высоты столбика раствора в ячейке.

Разумеется, это деление в известной мере условно, поскольку один и тот же образец в термодинамически идеальном и хорошем растворителе или при значительной вариации концентрации может соответствовать различным типам полидисперсности по $g(S)$. Однако, как будет ясно из дальнейшего, полимеры второго и третьего типов значительно отличаются друг от друга по относительной роли диффузии и ЭДО. Седиментация сильно полидисперсных полимеров (первый тип) рассмотрена в работе³⁷.

Практическая реализация методики экстраполяции распределений иногда наталкивается на трудности уже при учете диффузии^{23, 73}. Так, седиментация промышленного образца полистирола (его характеристики будут даны ниже) при $c \leq 0,3$ г/дл дает несимбатные кривые $g^*(S, t)$ с уменьшающейся с течением времени высотой в максимуме распределения. Введение при достаточно грубых предположениях поправок на разбавление приводит к распределениям $g^*(S, t)$, ординаты в максимуме которых увеличиваются при возрастании t , и есть возможность устранить влияние диффузии⁷³. Приведенный пример иллюстрирует характерный недостаток расчетов по формулам (5), (5а), (6) и (16) — неучет секторального разбавления. Для неоднородного по мас-

сам полимера эта проблема не столь проста, поскольку разные компоненты смеси по-разному разбавлены, как по чисто геометрическим соображениям, так и потому, что находятся в областях с различной локальной концентрацией.

Другим недостатком указанного общепринятого способа обработки седиментограмм является то, что обработка в неявном виде основана на концепции плато-концентрации. В самом деле, для всех полимеров характерна зависимость $S=S(c)$, и поэтому можно относить распреде-

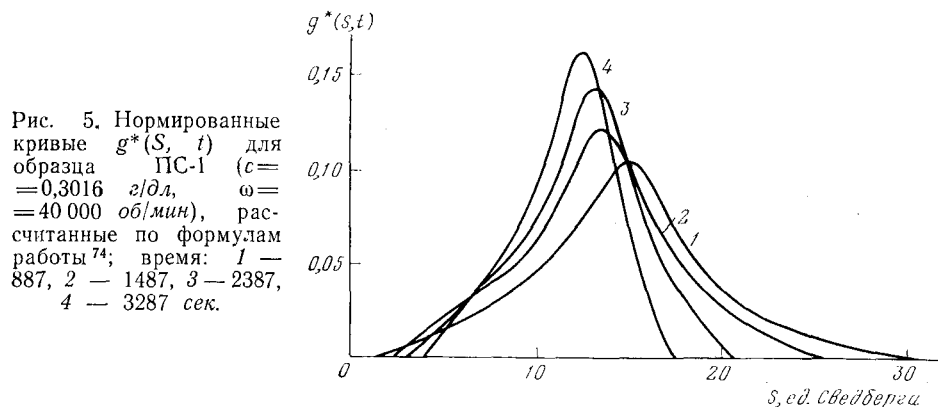


Рис. 5. Нормированные кривые $g^*(S, t)$ для образца ПС-1 ($c=0,3016$ г/дл., $\omega=40\,000$ об/мин), рассчитанные по формулам работы⁷⁴; время: 1 — 887, 2 — 1487, 3 — 2387, 4 — 3287 сек.

ления $g^*(S, t)$ без дополнительных поправок к некоторой конкретной концентрации c лишь в том случае, если в процессе седиментации концентрация не изменяется. Значение концентрации практически не изменяется в области плато, в то время как вдоль границы увеличивается от нуля до плато-концентрации. Таким образом, соотношения (5), (5а), (6), (16) фактически неотделимы от допущения о том, что при седиментации полидисперсного полимера решающую роль играет концентрация в области плато. В явном противоречии с этой концепцией находятся результаты исследования седиментации двухкомпонентных систем, изложенные выше. В связи с этим следует остановиться еще на одном принципиальном вопросе.

В работе⁷⁴ на основе уравнения Фуджиты^{13, 14} (8) получены соотношения для расчета $g^*(S, t)$, учитывающие зависимость $S(c)$ и изменение концентрации вдоль границы. На рис. 5 приведены кривые $g^*(S, t)$ для образца полистирола ПС-1 (сведения о нем приводятся ниже) в ЦГ при 34°C, рассчитанные по формулам работы⁷⁴. Однако распределения по коэффициентам седиментации настолько несимбатны, что нет возможности устранить диффузионное расширение. Ошибка авторов⁷⁴ заключается в том, что в их работе всюду для переходной области фигурирует просто концентрация c без расшифровки, из каких компонентов она складывается.

2. Роль диффузионного фактора при седиментации полидисперсных полимеров

а) Применение теории Фуджиты⁷⁵ для оценки диффузионного расширения границы

Учет диффузионного расширения границы обычно проводится²⁻⁴ для каждой концентрации с экстраполяцией распределений $g^*(S, t)$ или $G^*(S, t)$ (где $G^*(S, t)$ — интегральная кривая) к бесконечному време-

ни (т. е. $1/t=0$). Однако нужно не только устранить диффузионное уширение распределений, но и количественно определить роль диффузии, выявить зависимость диффузионного фактора от молекулярной массы, полидисперсности и характера кривых ММР полимеров. Последнее важно и само по себе, и при разработке одноточечных (односнимочных) методов расчета ММР полимеров.

Теория Фуджиты^{14, 75} дает возможность выявить роль диффузии при седиментации полидисперсных полимеров^{26, 66, 76}. В этой теории рассмотрена седиментация в «идеальном седиментационном растворителе»¹⁴ в прямоугольной ячейке средне или слабо полидисперсного полимера, который не содержит заметных количеств низкомолекулярных фракций, т. е. $g(S)|_{x=x_0}=g'(S)|_{x=x_0}=0$, и у которого отсутствуют высокомолекулярные фракции, т. е. «хвост» распределения, быстро достигающий дна ячейки. В понятие «идеального седиментационного растворителя» термодинамическая идеальность включается как необходимое условие. Другое важное условие — отсутствие всех гидродинамических взаимодействий или отсутствие концентрационных зависимостей $S(c)$ и $D(c)$ (D — коэффициент диффузии) и перекрестных взаимодействий. Кроме того, использовано следующее приближенное соотношение:

$$x-x_0=x_0\omega^2tS.$$

Как следствие седиментационной идеальности, параметр K является постоянной величиной:

$$K=SD=S_0D_0=\text{const.} \quad (17)$$

В дальнейшем интерпретация экспериментальных данных будет связана в основном с этим параметром. Используя известные соотношения³, K можно выразить через молекулярные параметры

$$K_0 = S_0D_0 = \frac{RT(1-\bar{v}\rho_0)}{N_A^2 P^2 \eta_0^2} \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right) = K_0^{\text{теор}}, \quad (18)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, N_A — число Авогадро, P — константа трения (использовано при расчетах $P=5,1$), η_0 — вязкость растворителя, \bar{h}_0^2 — размеры клубка в идеальном растворителе, \bar{v} — парциальный удельный объем полимера.

Несмотря на указанные ограничения, теория Фуджиты впервые рассматривает совместно и седиментацию, и диффузию средне полидисперсных полимеров, поскольку соотношения Гостинга⁷⁷ выведены при условии $D=\text{const}$ для всех компонентов, т. е. строго говоря, для слабо полидисперсных полимеров (фракций). Анализ выражений⁶⁶ для дисперсии смещений $\bar{\xi}^2$ по теориям Фуджиты и Гостинга указывает на их идентичность, однако за первой теорией преимущество в общности рассмотрения. Из теории Фуджиты следует, что соотношения Гостинга применимы и к седиментации средне полидисперсных полимеров, если использовать средневесовой коэффициент диффузии. Экспериментальные данные^{66, 78, 79} по зависимости $\bar{\xi}^2$ от t находятся, за вычетом эффекта автосжатия, в качественном согласии с теорией.

Как уже указывалось выше, учет диффузионного расширения границы полидисперсных полимеров затруднен несимбатностью распределений $g^*(S, t)$ (см. рис. 5). Несколько видоизменив поправку на разбавление⁷³, можно значительно улучшить симбатность кривых $g^*(S, t)$ и выполнить экстраполяцию к $1/t=0$ для образцов ПС и поливинилацетата (ПВА) (см. табл. 2). Для слабо полидисперсных поли-

ТАБЛИЦА 2

Характеристики исследованных систем *

№ п. п.	Полимер	Условия синтеза	Растворитель для седиментации: температура, °С	Плотность растворителя ρ_0 , г/мл	$\mu \cdot 10^9$	$K_S \cdot 10^{15}$	γ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	ПС	лабораторный (высокомолекулярная часть ⁸⁰)	ЦГ; 34°	0,7670	1,6	1,5	0,50 ²¹	10,8	1,70
2	ПС	промышленный	ЦГ; 34°	0,7670	1,6	1,5	0,50 ²¹	2,25	2,27
3	ПВА	лабораторный ⁸¹	БЭК; 29°	0,8183	1,5	6,03	0,44 ^{**82}	13,6	2,01
4	ПВА	лабораторный ⁸¹	БЭК; 29°	0,8183	1,5	6,03	0,44 ^{**82}	5,19	1,78
5	ПФИА	поликонденсация в растворе ⁸³	ДМФА — 0,25% LiCl; 25°	0,9474	4,0	2,8	0,39 ⁸⁴	3,33	1,48
6	ПФИА	поликонденсация в растворе ⁸³	ДМФА — 0,25% LiCl; 25°	0,9474	4,0	2,8	0,39 ⁸⁴	2,04	1,85
7	ПФИА	поликонденсация в растворе ⁸³	ДМФА — 0,25% LiCl; 25°	0,9474	4,0	2,8	0,39 ⁸⁴	1,27	2,29
8	ПАН	промышленный	ДМФА — ТГФ (1:1)	0,9165	1,7	2,0	0,43	2,12	2,15
9	ПВХ	промышленный	ТГФ; 25°	0,8880	0	9,87	0,35 ⁸⁵	0,89	2,06

* Сокращения: ПС — полистирол, ПВА — поливинилацетат, ПФИА — полиметафениленизофталамид, ПАН — полиакрилонитрил, ПВХ — поливинилхлорид; БЭК — бутилэтилкетон, ДМФА — диметилформамид, ТГФ — тетрагидрофуран.

** Формула справедлива для концентрации 0,4 г/дл.

меров — поли(м-фенилен)изофталамида (ПФИА), полиакрилонитрила (ПАН) и поливинилхлорида (ПВХ) расчет по формулам (5), (6а), (6), (16) привел к удовлетворительной симбатности распределений $g^*(S, t)$ ⁷⁶.

Асимптотическое решение уравнения, описывающего расширение границы при седиментации полидисперсного вещества, имеет следующий вид⁷⁵:

$$g^*(S, t) = g(S) - \frac{1}{4\tau} \frac{d}{dS} \left[\frac{g(S)}{S^2} - \frac{g'(S)}{S} \right] - \dots; \quad (19)$$

$$G^*(S, t) = G(S) - \frac{1}{4\tau} \left[\frac{g(S)}{S^2} - \frac{g'(S)}{S} \right] - \dots; \quad (20)$$

$$\tau = \omega^2 x_0^2 t / 4K. \quad (21)$$

В соответствии с уравнением (20), построив график зависимости коэффициентов седиментации S^* от $1/t$, при постоянном G , можно по величине интерцепта найти значения $S = S_{t \rightarrow \infty}^*$ и в итоге получить исправленное с учетом диффузии распределение $G(S)$.

Зависимость S^* от времени при постоянном G^* определяется уравнением

$$S^* = a_0 + a_1/\tau + \dots; \quad (22)$$

$$a_0 = S, \quad a_1 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{S^2} - \frac{g'(S)}{Sg(S)} \right]. \quad (22a)$$

Тангенс угла наклона этой зависимости $Y(S)$ равен⁷⁵:

$$Y(S) = - \left[\frac{K}{\omega^4 x_0^2 g(S)} \right] \frac{d}{dS} \left[\frac{g(S)}{S} \right]. \quad (23)$$

Учитывая, что $dG = g(S) dS$, получим:

$$\int_{G^0}^1 Y(S) dS = \Xi = \frac{K}{\omega^4 x_0^2} \left[\frac{g(S^0)}{S^0} \right], \quad (24)$$

где Ξ — площадь под графиком зависимости Y от G , величины G^0 , $g(S^0)$ и S^0 соответствуют значению $Y(S^0) = 0$. Таким образом, по экспериментально определенным величинам Ξ , $g(S^0)$ и S^0 по формуле (24) можно рассчитать K .

Если проводится экстраполяция распределений $g^*(S, t)$, то можно определить K следующим образом⁸⁶. Тангенс угла наклона $W(S)$ зависимости $g^*(S, t)$ от $1/t$ при постоянном S в соответствии с уравнением (19) равен

$$W(S) = -\frac{K}{\omega^4 x_0^2} \frac{d}{dS} \left[\frac{g(S)}{S^2} - \frac{g'(S)}{S} \right]. \quad (25)$$

Интегрированием этого выражения по S получаем основное соотношение для определения K :

$$\int_{S_A}^{S_B} W(S) dS = -\frac{K}{\omega^4 x_0^2} \left[\frac{g(S)}{S^2} - \frac{g'(S)}{S} \right]_{S_A}^{S_B}. \quad (26)$$

Пределы интегрирования S_A и S_B соответствуют значению $Y(S_{A,B}) = 0$. Для гауссовой функции, т. е. при

$$g(S) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(S - S_m)^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (27)$$

значения $S_{A,B}$ находим из очевидного условия $g^*(S_{A,B}) = g(S_{A,B})$, приводящего к следующему уравнению:

$$\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(S - S_m)^2}{2\sigma^2} \right]_{S_A}^{S_B} = \frac{1}{\sigma^* \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(S - S_m)^2}{2(\sigma^*)^2} \right]_{S_A}^{S_B},$$

где $\sigma^* = \sigma + \Delta\sigma$ — дисперсия распределения $g^*(S, t)$. Полагая $\Delta\sigma \ll \sigma$, получим

$$S_{A,B} = S_m \pm \sigma, \quad (28)$$

$$\left[\frac{g(S)}{S^2} - \frac{g'(S)}{S} \right]_{S_m - \sigma}^{S_m + \sigma} = \frac{2S_m(S_m^2 - 3\sigma^2)}{\sqrt{2\pi} \sigma^2 (S_m^2 - \sigma^2)^2}. \quad (29)$$

Величина интеграла, стоящего в левой части уравнения (26), определяется из экспериментальных данных, что дает возможность по уравнениям (26) и (29) рассчитать K . Если кривые $g^*(S, t)$ симметричны и похожи на функцию распределения Гаусса или если нет отрыва распределений от мениска, лучше воспользоваться именно этим способом определения K ⁸⁶.

Оба способа определения K проверены на большом экспериментальном материале; так, дублированы расчеты для всех концентраций систем ПС — ЦГ и ПФИА — ДМФА — 0,25% LiCl. Поскольку оба метода

дали практически одинаковые результаты, в дальнейшем значения K приводятся без указания способа определения. На рис. 6 представлены концентрационные зависимости параметра K для изученных систем. Экстраполяционные и рассчитанные по уравнению (18) значения K приведены в табл. 3; при этом использовано соотношение $(\bar{h}_0^2/M) = bA/M_0$ (где b — длина, M_0 — молекулярная масса мономерного звена; A — длина сегмента Куна). Как видно из данных табл. 3, для первых двух θ -си-

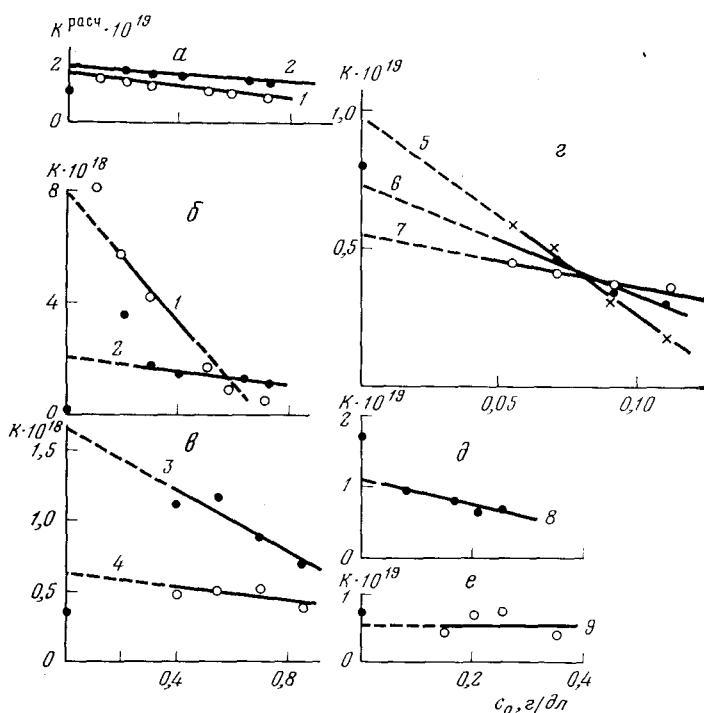


Рис. 6. Концентрационная зависимость параметра K для систем: ПС—ЦГ, 34° (а, б); ПВА—БЭК, 29° (в); ПФИА—(ДМФА + 0,25% LiCl), 25° (г); ПАН—ДМФА: ТГФ=1:1, 25° (д); ПВХ—ТГФ, 25° (е). Точки на осях ординат соответствуют значениям K_0 , рассчитанным по уравнению (18), цифры — номерам образцов в табл. 2 и 3

стем экспериментально найденные значения K_0 значительно превышают теоретические значения $K_0^{\text{теор}}$, вычисленные по формуле (18). Для полимеров в хороших растворителях эти величины близки; при их сравнении необходимо иметь в виду, что $K_0^{\text{теор}}$ является фактически предельным значением, так как для неидеальных растворов в соотношении (18) необходимо учитывать размеры \bar{h}^2 клубков в хорошем растворителе.

Используя экспериментальные зависимости $D(c)$ ⁸⁸ и $S(c)$ для ПС в ЦГ, можно непосредственно по уравнению (17) рассчитать $K_{\text{расч}}(c)$ (см. рис. 6а). Экстраполяцией получаем для ПС-1 значение $K_0^{\text{расч}} = 1,8 \cdot 10^{-19}$ и для ПС-2 $K_0^{\text{расч}} = 2,0 \cdot 10^{-19}$, т. е. наблюдается очень большая разница между экспериментальными и рассчитанными величинами K_0 . Кроме того, по опубликованным в журнале иллюстрациям работы²¹ можно определить значения K для некоторых образцов ПС: образец с $\bar{M}_w = 3,16 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,02$, $c = 0,3180$ имеет $K = 2,0 \cdot 10^{-19}$; образец с $\bar{M}_w = 3,52 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,53$, $c = 0,3253$ имеет $K = 2,3 \cdot 10^{-19}$. Для ПС-2

ТАБЛИЦА 3

Характеристики исследованных систем, связанные с определением параметра K^*

№ п.п.	Полимер	Растворитель для седиментации; температура, °C	$\eta \cdot 10^2$, пуаз	M_0	$b \cdot 10^8$, см	$A \cdot 10^8$, см	\bar{S}_0 , ед. Свед-берга	σ_0 , ед. Свед-берга	$K_0 \cdot 10^{10}$	$K_0^{\text{теор}} \cdot 10^{10}$	$\bar{D}_0 \cdot 10^6$ (по K_0)	$\bar{D}_0 \cdot 10^6$ (по $K_0^{\text{теор}}$)
1	ПС	ЦГ; 34°	0,751	105	2,3	20,0 ³	15,7	3,75	80	1,12	5,1	0,071
2	ПС	ЦГ; 34°	0,751	105	2,3	20,0 ³	5,65	1,63	20	1,12	3,5	0,198
3	ПВА	БЭК; 29°	0,710	86	2,3	17,4 ³	11,7	2,83	16,7	3,64	1,43	0,311
4	ПВА	БЭК; 29°	0,710	86	2,3	17,4 ³	8,20	1,74	6,40	3,64	0,78	0,444
5	ПФИА	ДМФА — 0,25% LiCl; 25°	0,810	242	12,3	34,08 ⁴	4,26	0,87	0,97	0,82	0,228	0,193
6	ПФИА	ДМФА — 0,25% LiCl; 25°	0,810	242	12,3	34,08 ⁴	3,43	0,95	0,73	0,82	0,213	0,239
7	ПФИА	ДМФА — 0,25% LiCl; 25°	0,810	242	12,3	34,08 ⁴	2,91	0,89	0,55	0,82	0,189	0,282
8	ПАН	ДМФА — ТГФ (1:1); 25°	0,633	53	2,3	21,08 ⁷	3,64	0,90	1,14	1,72	0,313	0,472
9	ПВХ	ТГФ; 25°	0,471	62,5	2,3	17,98 ⁵	5,09	0,98	0,55	0,70	0,108	0,137

* Обозначения: M_0 — молекулярная масса мономерного звена; b — длина мономерного звена; A — длина статистического сегмента; σ_0 — дисперсия распределения $g(S_0)$.

при $c=0,3050$ получили $K=17 \cdot 10^{-19}$; а для ПС-1 при $c=0,3016$ нашли $K=41 \cdot 10^{-19}$. Из приведенных примеров видно, что существует определенная зависимость K от полидисперсности и средней молекулярной массы. Сопоставление значений \bar{D}_0 , вычисленных по величинам K_0 и $K_0^{\text{теор}}$ (см. табл. 3), показывает что избыточное (т. е. не за счет полидисперсности) расширение границы растворов образцов ПС в ЦГ и ПВА в БЭК обусловлено в основном не диффузией, а иными причинами.

Величины \bar{D}_0 определенные по K_0 и $K_0^{\text{теор}}$ для ПФИА в ДМФА — 0,25% LiCl, отличаются не слишком заметно, однако их зависимости от средней молекулярной массы (или от \bar{S}_0 по табл. 3) обратны: значение \bar{D}_0 уменьшается с увеличением средней молекулярной массы образца в первом случае и увеличивается во втором, что исключает и для этой системы чисто диффузионную природу избыточного расширения границы.

По-видимому, важную роль играет гидродинамическое взаимодействие компонентов смеси (т. е. ЭДО). Перекрестные взаимодействия потоков отдельных компонентов полидисперсного полимера должны приводить к замедлению седиментации для низкомолекулярных фракций и к ускорению — для высокомолекулярных, что и вызывает расширение кривых $g^*(S, t)$, подобное диффузионному уширению. Видимо, экстраполяция к $1/t=0$ приводит к частичному или полному учету этого расширения и к увеличению значений K_0 и \bar{D}_0 (см. табл. 3).

б) Учет диффузионного уширения кривых распределений по коэффициентам седиментации по одному снимку при помощи модельных функций.

В реальных случаях поправка на диффузию при седиментации средне и слабо полидисперсных полимеров сравнительно невелика (10—30%), и второй член в правой части уравнений (19) и (20) носит поправочный характер, что дает возможность учесть его при помощи модельных функций^{26, 66, 89}. Проще всего это сделать на основе гауссовой функции (27) методом итерации^{26, 66}.

Распределение $g(S)$ во втором члене правой части уравнения (19) заменяем распределением $g^*(S, t)$, а его в свою очередь — функцией (27) с параметрами $S_m=\bar{S}^*$ и $\sigma=\sigma^*$, причем

$$(\sigma^*)^2 = \int_0^\infty (S^* - \bar{S}^*)^2 g^*(S, t) dS / \int_0^\infty g^*(S, t) dS. \quad (30)$$

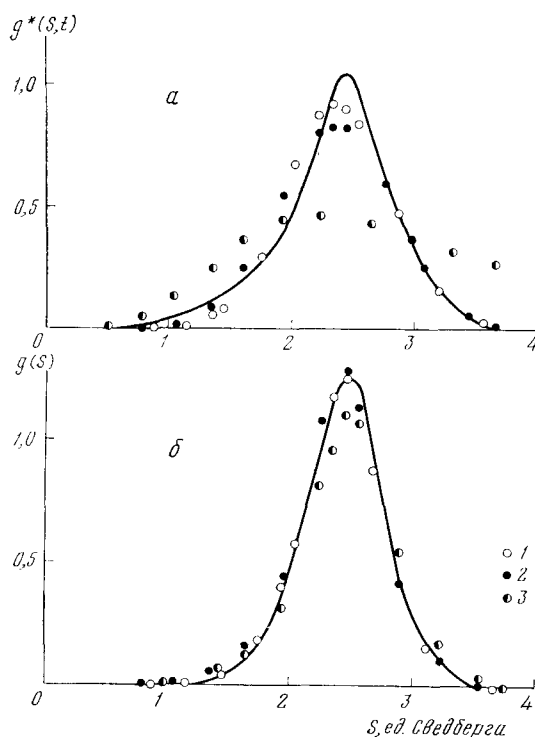
Вместо (19) и (22) получаем:

$$g(S) = g^*(S, t) / \left\{ 1 - \frac{1}{4\tau S} \left[\frac{1}{(\sigma^*)^2} - \frac{1}{S^2} - \left(\frac{S - \bar{S}^*}{(\sigma^*)^2} + \frac{1}{S} \right)^2 \right] \right\}, \quad (31)$$

$$S^* = S + \frac{1}{4\tau} \left[\frac{1}{S^2} + \frac{S - \bar{S}^*}{S(\sigma^*)^2} \right]. \quad (32)$$

Найденное распределение $g(S)$ можно вновь использовать для уточнения параметров S_m и σ гауссовой кривой, а затем повторить расчет по формулам (31) или (32) и т. д. Следует отметить, что здесь речь идет

Рис. 7. Сопоставление распределения $g^*(S, t)$ для образца ПФИА-5 ($c=0,11$ г/дл) в ДМФА — 0,25% LiCl, $t=4953$ сек (сплошная линия) с модельными функциями (а), и сопоставление экстраполяционной кривой $g(S)$ (сплошная линия) с распределениями, вычисленными по одному снимку на основе модельных функций (б): 1 — Гаусса, 2 — Шульца и 3 — Бизли



не о замене реального распределения модельной функцией^{23, 90-92}, а о нахождении закона деформации этого распределения (знаменатель формулы (31)).

Поступая аналогичным образом, можно получить выражения⁸⁹ для учета диффузионного расширения границы при помощи функций Шульца⁹³ и Бизли⁹⁴. На рис. 7б для образца ПФИА-5 проведено сопоставление экстраполяционного распределения $g(S)$ с распределениями, вычисленными по одной седиментограмме на основе модельных функций Гаусса, Шульца и Бизли⁸⁹. Расчет на основе функций Гаусса и Шульца привел к хорошему согласию между рассчитанными и экстраполяционной кривыми $g(S)$, поскольку модели довольно хорошо совпадают с распределением $g^*(S, t)$ (рис. 7а). В то же время, несмотря на то что модель на основе функции Бизли не имела ничего общего с распреде-

лением $g^*(S, t)$ рассчитанная на ее основе кривая $g(S)$ не столь сильно отличается от экстраполяционного распределения.

Таким образом, при учете диффузии по одному снимку небольшое несоответствие между модельной и реальной кривой $g^*(S, t)$ не играет роли, однако при полном «отрыве» модели от реального распределения $g^*(S, t)$, учет диффузии по одному снимку приводит к искажению формы кривых $g(S)$. Разумеется, в реальных ситуациях вид седиментограмм, характер процесса получения полимера и т. д. должны подсказывать тип модельной функции, которая даст возможность учесть диффузионное уширение распределений $g(S)$.

3. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации полидисперсных полимеров

Для ряда систем (см. табл. 2) обработка зависимостей $S(c)$ при экстраполяции распределений $G(S)$ к $c=0$ осуществлялась в соответствии с уравнением (3). На рис. 8 полученные по этим соотношениям функции $k=k(S_0)$ сравниваются с теми же функциями для фракций. Как следует из данных, представленных на рис. 8, полидисперсные полимеры в хороших растворителях (рис. 8 в, г, д) характеризуются значительным ослаблением концентрационной зависимости коэффициентов седиментации для высокомолекулярных компонентов и усилением — для низкомолекулярных компонентов. В системе ПС — ЦГ наблюдается (рис. 8а) относительно неплохое соответствие между функциями полидисперсных образцов и фракций.

По поводу θ -системы ПВА — БЭК (рис. 8б) необходимо сказать следующее. Для нее в работе⁸² не обнаружено зависимости $S(c)$, однако проверка показала, что при введении поправки на давление μ эта зависимость появляется. Перекрестные взаимодействия в полидисперсном полимере взаимно компенсируются около центра тяжести (\bar{S}) распределения $g(S)$, поэтому зависимости $\bar{S}=\bar{S}(c)$ (или аналогичные функции, найденные по максимумам градиентных кривых) не должны быть искажены эффектами Джонстона — Огстона. С другой стороны, и теория⁵⁰ и эксперимент^{21, 54} дают линейную зависимость k от S_0 в случае гибкоцепных полимеров в θ -растворителе, хотя для жесткоцепных макромолекул эта зависимость, видимо, сложнее^{61, 62}. Учитывая высказанные соображения, функция $k(S_0)$ для фракций системы ПВА — БЭК оценена по зависимости $\bar{S}=\bar{S}(c)$ двух нефракционированных образцов и изображена на рис. 8б пунктирной линией. В этой системе, как и для полимеров в хороших растворителях, наблюдаются значительные отклонения зависимости $k(S_0)$ для полидисперсных полимеров от аналогичных функций для однородных полимеров (фракций).

Если допустить, что диффузионная экстраполяция не устраняет полностью расширение распределений $g(S)$ за счет перекрестных взаимодействий, то возникает вопрос, каким образом эти взаимодействия скажутся на концентрационных зависимостях коэффициентов седиментации? Обратимся к схеме на рис. 9. Гипотетическое распределение с одинаковым относительным содержанием всех компонентов испытывает обычное автосжатие (прямые АВ и CD) и дополнительное расширение за счет перекрестных взаимодействий (прямые А'В' и C'D'). Концентрационная зависимость $S(c)$ определяется разностью значений S соответствующих точек этих прямых при некотором $G=\text{const}$. Для крайних точек распределений А'С' > АС и В'D' < ВD, что и означает соответственно возрастание для низкомолекулярных и уменьшение для высоко-

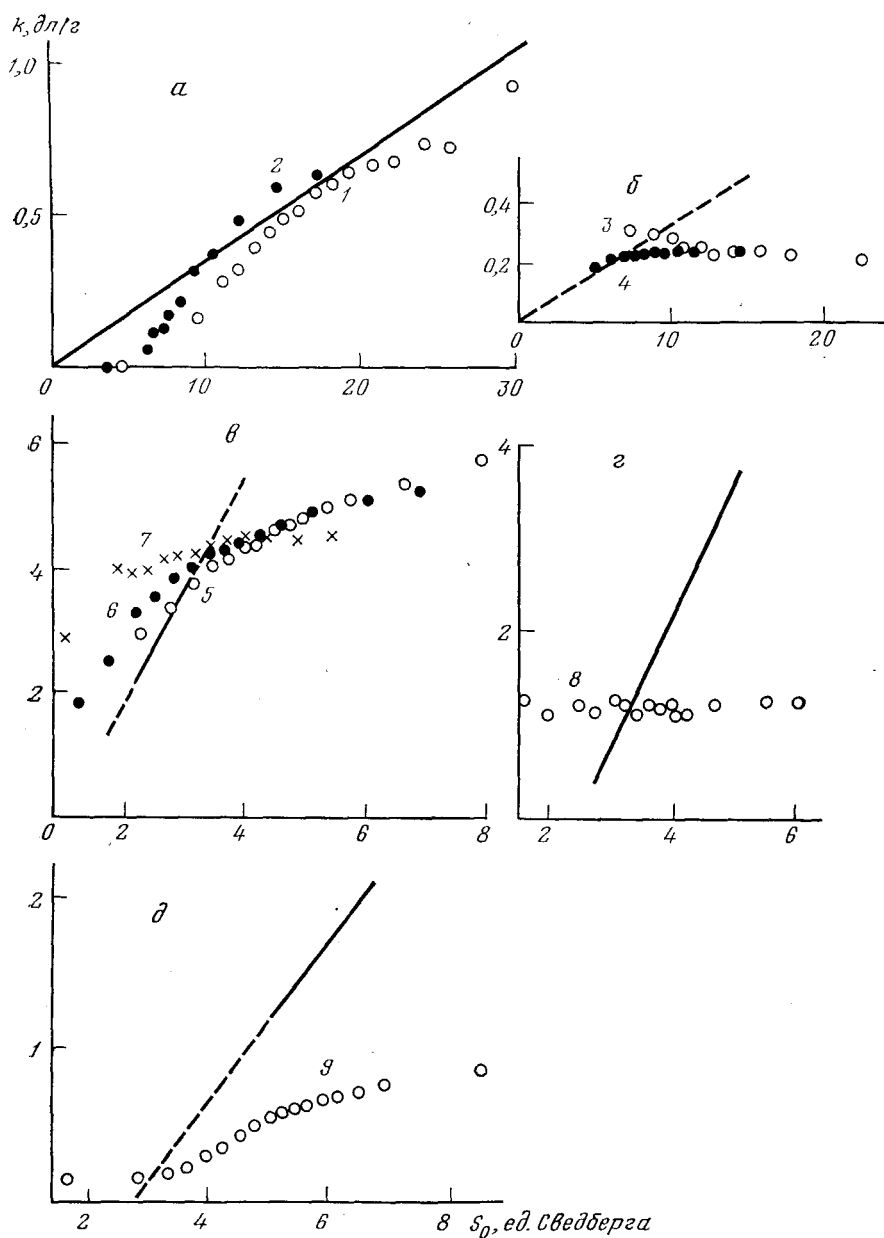


Рис. 8. Зависимость k от S_0 для систем: а — ПС—ЦГ, 34°; б — ПВА—БЭК, 29°; в — ПФИА—(ДМФА—0,25% LiCl) 25°; г — ПАН—(ДМФА:ТГФ=1:1), 25°; д — ПВХ—ТГФ, 25°; цифры у значков соответствуют номерам образцов в табл. 2: сплошные и штриховые линии изображают функции $k(S_0)$ для фракций

молекулярных компонентов значения функции $k(S_0)$ полидисперсных полимеров по сравнению с той же функцией для фракций.

При рассмотрении данных в системе ПС — ЦГ нужно учитывать разницу в десятки раз между K_0 и $K_0^{\text{теор}}$ и $K_0^{\text{расч}}$ (см. табл. 3). Можно полагать, что в этой системе эффекты Джонстона — Огстона учтены полностью уже при экстраполяции $g^*(S, t)$ к $1/t=0$, и поэтому функции $k(S_0)$ для фракций и полидисперсных полимеров близки.

Наконец, следует отметить, что интерпретация концентрационных зависимостей S полидисперсных полимеров при помощи схемы рис. 9 неотделима от концепции локальной концентрации. Так, концентрационная зависимость высокомолекулярных компонентов исчезает (значение k мало) потому, что менее высокомолекулярные и низкомолекуляр-

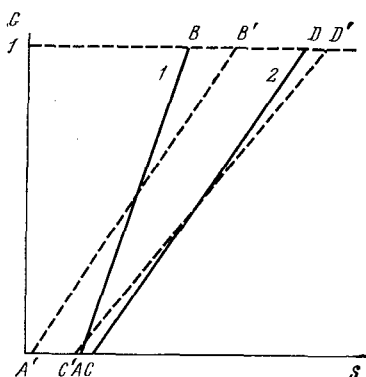


Рис. 9

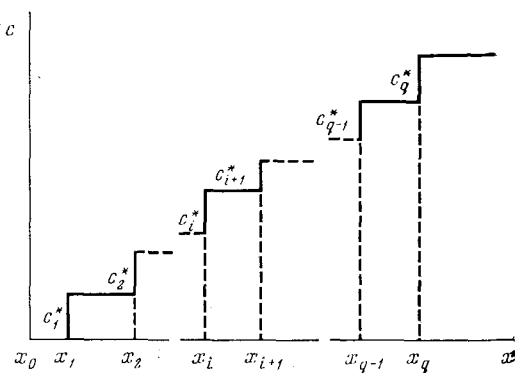


Рис. 10

Рис. 9. Схематическое изображение влияния эффектов типа Джонстона — Огстона на интегральные распределения $G(S)$; сплошные линии соответствуют распределениям, не возмущенным этими эффектами, штриховые линии изображают распределения, испытывавшие воздействие этих эффектов. Цифрами 1 и 2 помечены распределения при концентрациях c_1 и c_2 ($c_1 > c_2$)

Рис. 10. Схематическое изображение зависимости концентрации c от координаты x в ячейке ультрацентрифуги при седиментации полидисперсного полимера, состоящего из q компонентов

ные компоненты представляют для них среду с пониженным гидродинамическим сопротивлением. Аналогично накопление низкомолекулярных фракций в процессе седиментации может привести к некоторому возрастанию значения k для них.

4. Перекрестные гидродинамические взаимодействия компонентов при седиментации полидисперсных полимеров

а) Учет ЭДО полидисперсных полимеров

Совокупность экспериментальных фактов, изложенных выше, не оставляет сомнения в том, что при седиментации полидисперсного полимера играет роль локальная концентрация. Поэтому в области границы значение коэффициента седиментации i -того компонента будет определяться концентрациями и взаимодействиями компонентов с номерами от 1 до i , а в области плато — концентрациями и взаимодействиями всех компонентов. В общем случае феноменологически можно следующим образом определить коэффициент седиментации i -того компонента в растворе q компонентов полидисперсного полимера^{8, 95}:

$$S_i = S_{0i} / \left(1 + k_i c_i + \sum_{j=1}^q k_{ij} c_j \right); \quad j \neq i; \quad i = 1, 2, \dots, q, \quad (33)$$

где S_{0i} — константа седиментации i -того компонента, а значения коэффициентов k_i и k_{ij} определены раньше. Уравнение (33) является, следо-

вательно, обобщением соотношений (3) и (12) и действительно для достаточно разбавленных растворов, поскольку в знаменателе правой части отброшены члены с произведениями (квадратами) концентраций. Если под концентрациями c_i иметь в виду концентрации в области плато, то уравнение (33) дает значения коэффициентов седиментации в области плато.

Как уже отмечалось, для идеального растворителя $k_{ij}=k_j$, и вместо соотношения (33) получаем:

$$S_i = S_{oi} / \left(1 + \sum_{j=1}^q k_j c_j \right), \quad (34)$$

и для переходной области (см. рис. 10):

$$S_i = S_{oi} / \left(1 + \sum_{j=1}^i k_j c_j^* \right). \quad (35)$$

Можно рассуждать несколько иначе. Допустим, что растворителем для i -того компонента служит раствор компонентов от 1 до $i-1$ (рис. 10), и влияние этих компонентов на седиментацию i -того компонента сводится к замедлению его движения за счет вязкости среды. Пренебрегая квадратичными членами, для вязкости η раствора $i-1$ компонентов имеем соотношения:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \simeq [\eta]; \quad c = \sum_{j=1}^{i-1} c_j^*; \quad [\eta] = \sum_{j=1}^{i-1} [\eta]_j,$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость j -того компонента. Учитывая очевидное соотношение $S_1 \eta_1 = S_2 \eta_2$ (индексы 1 и 2 здесь соответствуют различным растворителям) и формулу (3), получим:

$$S_i = S_{oi} / \left[1 + \left(\sum_{j=1}^{i-1} c_j^* \right) \left(\sum_{n=1}^{i-1} [\eta]_n \right) \right] (1 + k_i c_i^*).$$

Отбрасывая «перекрестные» члены $c_j [\eta]_n$, $j \neq n$, имеем:

$$S_i = S_{oi} / \left(1 + \sum_{j=1}^{i-1} c_j^* [\eta]_j \right) (1 + k_i c_i^*). \quad (36)$$

Как известно^{3, 61, 62}, для гибкоцепных полимеров справедливо соотношение $k_j = A[\eta]_j$, где A — постоянная для данной системы полимер — растворитель. Используя это соотношение, уравнение (36) преобразуем к виду

$$S_i = S_{oi} / \left(1 + \sum_{j=1}^{i-1} k_j c_j^* / A \right) (1 + k_i c_i^*).$$

В частном случае при $A=1$ формула (36а) переходит в формулу (35).

При вычислении истинных концентраций компонентов c_i^0 воспользуемся идеей аддитивности двойных взаимодействий, т. е. будем считать, что для произвольной пары компонентов i и j по аналогии с формулами (13), (15а) и (15б) справедливы следующие соотношения:

$$\psi_{ij} = S_{0i}/S_{0j}, \quad i = 1, 2, \dots, q; \quad (37)$$

$$c_{ij}^0 = c_i^* (y_j - y_i) / [y_j^{1-\psi_{ij}} - 1], \quad i < j; \quad (38a)$$

$$c_{ji}^0 = c_i^* y_i + c_j^* y_j - c_{ij}^0, \quad (38b)$$

где c_{ij}^0 — концентрация i -того компонента в исходной смеси, рассчитанная по c_i^* с учетом взаимодействия с j -тым компонентом, пренебрегая влиянием других компонентов смеси. Константы седиментации S_{0i} определяются по соотношениям (34), (35) и (36a). Усредняя по взаимодействиям со всеми компонентами, окончательно получаем:

$$c_{i0} = \sum_{j=1}^q c_{ij} / (q-1), \quad j \neq i. \quad (39)$$

Переход к распределению $g_i(S_{0i})$ осуществляется при помощи соотношения:

$$g_i(S_{0i}) = c_{i0} x_i / [1 + m(r_i - 1)]. \quad (40)$$

Для центрифуг, оснащенных обычной рефрактометрической оптикой эксперимент дает распределения смещений $z_i(x_i)$. Поскольку в расчетах всюду необходимы значения концентраций, следует либо проводить отдельный опыт по диффузии, либо воспользоваться соотношением^{48, 65}:

$$R \Delta x \sum_{i=1}^q z_i y_i = c_0, \quad (41)$$

где R — рефрактометрический коэффициент, $\Delta x = x_i - x_{i-1}$. Определив $R \Delta x$, можно найти c_i^* :

$$c_i^* = z_i R \Delta x \quad (42)$$

Кроме того, необходимо знать функцию $k_i = k_i(S_{0i})$, лучше всего, если она определена в экспериментах с узкими фракциями. В случае линейной зависимости

$$k_i = \pm a + b S_{0i} \quad (43)$$

по уравнению (35) получаем:

$$S_{0i} = S_i^* \left(1 + \sum_{j=1}^{i-1} k_j c_j^* \pm a c_i^* \right) / (1 - S_i^* b c_i^*). \quad (44)$$

Система уравнений (43) и (44) решается последовательно, начиная с $i=1$.

Таким образом, в предлагаемой теории учтены следующие факторы, оказывающие влияние на форму седиментационных кривых: гидростатическое давление, концентрационная зависимость коэффициентов седиментации, секторальная форма ячейки и гидродинамические взаимодействия компонентов (ЭДО). Не учтена только роль диффузии. В следующем разделе будут рассмотрены особенности применения этой теории к конкретным системам и, в частности, способы устранения диффузионного уширения распределений $g(S)$.

б) Определение распределений $g(S_0)$

Учет ЭДО дает не только новую серию формул для вычисления $g_i(S_{i0})$, но и позволяет по-новому взглянуть на некоторые проблемы седиментационного анализа⁹⁶. В работе⁹⁷ впервые было обнаружено исчезновение высокомолекулярных «хвостов» ММР ряда образцов ПС и ПЭ в процессе седиментации. Очевидно, неверно объяснять этот факт разбавлением или уменьшением концентрации в области плато^{98, 99}. Концепция ЭДО позволяет сравнительно просто объяснить это явление. За счет перекрестных взаимодействий в процессе седиментации происходит накопление низкомолекулярных компонентов и относительное уменьшение концентрации высокомолекулярных компонентов. С течением времени это приводит к сдвигу максимума в сторону меньших значений S и исчезновению «хвоста» распределения.

При определении ММР сильно полидисперсных полимеров методом координаты³⁷ обнаружено возрастание высоты максимума на кривых $g(S, t)$ полиэтилена (ПЭ) в α -бромнафталине при 110°C по мере удаления фиксированной координаты от линии начала седиментации. Дело в том, что смещения (и концентрации) при различных фиксированных координатах отвечают различным стадиям процесса седиментации. Чем дальше координата от линии начала седиментации, тем сильнее должны проявляться перекрестные взаимодействия (см. формулу (38a)) и тем выше максимум кривых $g(S, t)$ для ПЭ, отвечающий достаточно низкомолекулярным компонентам. Эти результаты показывают, что при седиментации сильно полидисперсных полимеров ЭДО проявляется заметным образом, и именно поэтому без учета этого эффекта вряд ли можно правильно определить содержание низкомолекулярных соединений в полимере⁴¹.

В табл. 4 приведены характеристики распределений $g(S_0)$ для образцов ПС-1 в ЦГ при 34°C и ПФИА-5 в смеси ДМФА — 0,25% LiCl при 25°C, рассчитанных по одному снимку по теории, учитывающей ЭДО, или по способу^{26, 66}, основанному на математической формализации экстраполяционных процедур, т. е. на эмпирических значениях диффузионного параметра K и эмпирических функциях⁷⁶ (43). При расчетах первым способом распределения $g_i^*(S_i)$ вначале исправляются с учетом концентрационной зависимости коэффициентов седиментации, давления, ЭДО, разбавления, а затем вводится (для $c=0$) поправка на диффузию по теоретическому значению параметра K ⁷⁶. Для полистирола поправка на зависимость $S(c)$ вводилась по уравнению (43) ($a=0$, $b=0,036 \text{ дЛ/г}$) для обоих способов. Разумеется, вычислительный алгоритм был в этих случаях разным. Поскольку исходные концепции диаметрально противоположны (локальная и плато-концентрация). Коэффициенты седиментации ПФИА исправлялись на концентрационную зависимость по различным соотношениям: по первому способу (с учетом ЭДО) за основу взяты данные по фракциям: $k_i=0$ при $S_i \leq 0,75$; $k_i=-1,11+1,48 S_{i0}$ при $S_i > 0,75$ (ед. Сведберга); по второму способу по данным для нефракционированных образцов $k_i=2,12 \sqrt{S_{i0}}$.

Как уже указывалось, перекрестные взаимодействия компонентов неоднородного по массам образца приводят к потере «хвоста» распределения. Теория⁹⁵ дает довольно любопытную возможность реконструкции конца кривой $g_i(S_{i0})$. Считаем истинным концом распределения точку, полученную при малых временах ультрацентрифугирования. В дополнение к q графическим фракциям (с концентрациями $c_i^* > 0$) в память ЭВМ вводится n «пропавших» компонентов (с концентрациями $c_j^*=0$, $j > q$). Здесь следует оговориться, что расчеты выполняются

ТАБЛИЦА 4

Характеристики распределений $g(S_0)$, рассчитанных по одному снимку разными методами

с, г/дл	t · 10 ⁻³ , сек	Учет ЭДО		Способ ^{26,66}			
		\bar{S}_0 ед. Сведберга	σ_0 ед. Сведберга	\bar{S}_0 ед. Сведберга	σ_0 ед. Сведберга		
ПС-1 в ЦГ (34° С)							
0,7110	3,02	14,1	4,48	15,1	3,93		
	3,62	14,4	4,12	15,3	3,46		
	4,22	14,6	4,20	15,5	3,29		
	5,12	14,7	4,11	15,4	3,18		
0,3016	0,887	19,0	7,39	18,7	5,60		
	1,487	18,5	6,73	17,3	4,17		
	2,387	18,2	6,16	17,7	4,65		
	3,287	17,7	5,85	17,2	4,23		
0,1142	1,22	16,2	6,41	14,7	4,62		
	1,82	17,1	6,59	16,0	5,35		
	2,42	16,7	5,95	15,6	4,77		
среднее значение *		17,4±0,8	6,3±0,3	16,4±1,0	4,6±0,3		
ПФИА-5 в ДМФА — 0,25% LiCl (25° С)							
0,110	1,92**			Вычисления невозможны			
	3,12	2,88	0,838				
	4,32	3,04	0,875				
	6,24	3,10	0,895				
	7,32	3,03	0,924				
0,090	1,304						
	2,493	2,94	1,051				
	3,693	2,96	1,065	3,78	1,151		
	4,893	3,13	1,059	3,94	0,951		
	6,093	3,62	1,261	4,07	1,012		
0,070	0,974						
	2,17	3,26	1,201			3,46	1,170
	3,37	3,27	1,179			3,45	1,033
	5,17	3,35	1,121			3,53	0,827
	6,37	3,44	1,155			3,56	0,794
0,055	1,056						
	1,953	3,26	1,201			3,46	1,170
	2,853	3,27	1,179			3,45	1,033
	4,053	3,35	1,121			3,53	0,827
	4,953	3,44	1,155			3,56	0,794
среднее значение		3,30±0,18	1,13±0,08	3,70±0,18	0,97±0,14		

* В случае ПС-1 из усреднения исключены значения для $c=0,711$ и значения для первого снимка $c=0,3016$ (пояснения в тексте); в случае ПФИА-5 — значения для $c=0,11$ и значения для второго снимка ($t=2,493 \cdot 10^3 \text{ сек}$) $c=0,09 \text{ г/дл}$.

** Первые снимки при всех концентрациях ПФИА служили лишь для определения конца кривой $g(S)$ (пояснения в тексте).

при помощи ЭВМ, и сложность математической обработки не является препятствием при определении $g_i(S_{i0})$. Вычисления при помощи формул (37) — (39) дают ненулевые концентрации для «пропавших» компонентов.

На рис. 11 приведены распределения $g(S_0)$ для ПС-1 в ЦГ, $c=0,3016 \text{ г/дл}$, рассчитанные первым способом — с учетом ЭДО (кружки). Одна из кривых рассчитана с реставрацией «хвоста» при значениях $q=26$ и $n=6$ (светлые кружки) и мало отличается от кривой, полученной без реставрации «хвоста» (черные кружки). Расчет по второму спо-

собу^{26, 66} дает сильно заостренное распределение (крестики), значительно отличающиеся от распределений, определенных первым способом. Можно указать три причины подобного заострения. Во-первых, потеря «хвоста» при расчете по методу^{26, 66} носит необратимый характер. Во-вторых, диффузионный вклад в расширение границы сильно преувеличен за счет ЭДО⁷⁶. В-третьих, при наличии значительной диффузии становятся заметны искажения кривых $g(S_0)$ вследствие расхождения модели (гауссова функция) с реальным распределением $g^*(S, t)$ в то время как в случае малой диффузии эти расхождения не играют роли⁸⁹.

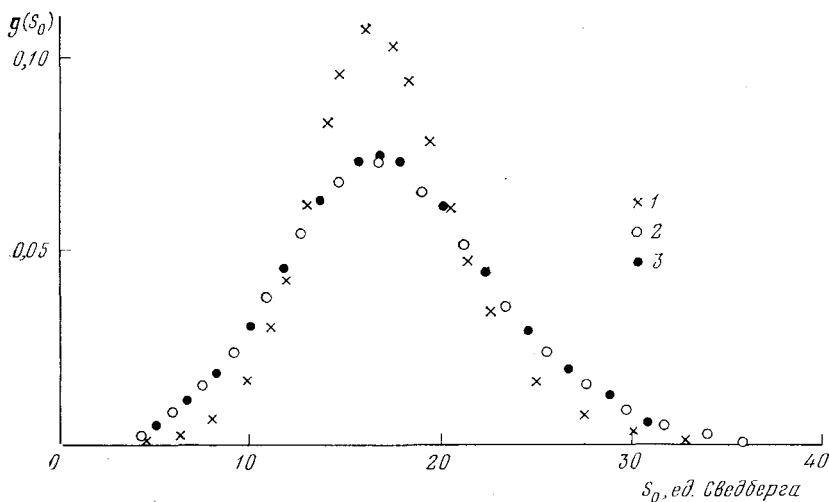


Рис. 11. Распределения $g(S_0)$ для ПС-1 в ЦГ, 34°, $c=0,3016$ г/дл, рассчитанные по одному снимку при $t=3287$ сек по способу^{26, 66} (1) и по теории, учитывающей ЭДО, с дополнительными компонентами (2) и без них (3)

Общепринятые экстраполяционные процедуры²⁻⁴ приводят к следующим характеристикам распределений $g(S_0)$ исследованных образцов: для ПС-1 имеем $\bar{S}_0=15,7$, $\sigma_0=3,80$; для ПФИА-5 имеем $\bar{S}_0=3,6$, $\sigma_0=0,98$ ед. Сведберга. Сопоставление этих параметров с данными табл. 4 подтверждает давно известную истину, что экстраполяция кривых $g(S)$ в случае средне полидисперсных полимеров (ПС) приводит к потере мелких деталей распределений (например, слабаразрешимых максимумов), «хвоста» и к заострению распределений (сравнение значения σ_0).

Полученные разными способами данные для слабо полидисперсного полимера ПФИА-5 находятся в лучшем согласии друг с другом (табл. 4), однако вторым способом оказалось невозможным определить $g(S_0)$ для всех снимков при $c=0,11$ г/дл и для первого снимка при $c=0,09$ г/дл, в то время как расчеты по теории⁸⁵ осуществимы для всех значений c и t .

Некоторое снижение величины \bar{S}_0 при расчетах первым способом вызывается, по-видимому, двумя обстоятельствами. Во-первых, теория⁹⁵ относится строго говоря к идеальным системам. Результаты исследования ЭДО бинарных смесей в хорошем растворителе свидетельствуют о том, что теория²⁹ в этом случае количественно подтверждается только в пределе при $c \rightarrow 0$ ⁷¹. Скорее всего для ПФИА-5 вычислительный алгоритм должен основываться не на соотношении (35), а на соотношении

(36). Во-вторых, первый снимок проводился слишком поздно и часть «хвоста» терялась. Особенно это заметно по данным при $c=0,11$ г/дл.

Характерно, что параметры распределений $g(S_0)$, вычисленных первым способом, имеют меньший разброс, чем аналогичные величины, вычисленные вторым способом. Все результаты полученные по соотношениям (35)—(44), следует рассматривать как предварительные — они могут быть значительно улучшены, в то время как расчеты по методике^{26, 66} практически невозможно улучшить. Последний подход сохраняет часть недостатков, свойственных в целом методу экстраполяции распределений, который опирается на ряд произвольных допущений: простая аддитивность действующих факторов и движения компонентов, неучет перекрестных взаимодействий компонентов, концепция плато-концентрации. Более правильным представляется подход, связанный с учетом ЭДО и концепцией локальной концентрации^{95, 96}.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ экспериментальных данных не оставляет сомнения в том, что перекрестные гидродинамические взаимодействия компонентов — эффект Джонстона — Огстона (ЭДО) — играют существенную роль при седиментации сильно и средне полидисперсных полимеров и заметны в процессах седиментации слабо полидисперсных полимеров. Такие явления, как сдвиг максимумов, потеря «хвоста», возрастание высоты максимума распределений $g^*(S, t)$ по мере удаления фиксированной координаты от линии начала седиментации, недиффузионное расширение кривых $g(S)$, ослабление зависимости $S(c)$ для высокомолекулярных и усиление ее для низкомолекулярных компонентов смеси, можно объяснить только на основе ЭДО и концепции локальной концентрации.

Своеобразие ситуации заключается в том, что не найдено способа строгим образом — через уравнения движения — учесть перекрестные взаимодействия седиментирующих компонентов уже для бинарной смеси; это делает иллюзорными надежды на точную теорию седиментации многокомпонентных систем. В этой связи подход на основе принципа аддитивности парных взаимодействий⁹⁵ представляется в данный момент единственно возможным.

Теоретическая нерешаемость проблемы седиментации полидисперсных полимеров, десятилетия преимущественного использования экстраполяционной методики, концепции плато-концентрации, необоснованных односторонних и одноконцентрационных приближений и представлений о «компенсации» разных эффектов не стимулировали, с одной стороны, серьезных экспериментально-методических исследований, а, с другой стороны, привили исследователям стойкий «иммунитет» против теоретических работ. Только этим видимо можно объяснить тот факт, что очень важные работы^{48, 75} остались незамеченными, хотя первая из них является теоретической базой для обработки седиментационных измерений на фракциях, а вторая дает возможность количественной оценки и учета роли диффузионного фактора при седиментации полидисперсных полимеров^{26, 66, 76, 86, 89}.

Закономерный крах концепции плато-концентрации и возрождение на новой основе концепции локальной концентрации⁹⁵ свидетельствуют не только о полезности, но и о необходимости определения $g(S_0)$ по одной концентрации, поскольку для средне полидисперсных полимеров экстраполяция распределений $g(S)$ к $c=0$ лишена физического обоснования. Используя теорию Фуджиты⁷⁵, можно по одному снимку учесть

диффузионное уширение кривых $g^*(S, t)$ ^{26, 66, 89}; таким образом, иско-мое распределение $g(S_0)$ получается расчетом при помощи ЭВМ по од-ной седиментограмме. Предварительные результаты⁹⁶ свидетельствуют о перспективности этого способа определения $g(S_0)$.

В заключение необходимо упомянуть о процедуре расчета; она не проста и может быть реализована только при помощи ЭВМ. Вначале по соотношениям (8), (16) находят распределение $g^*(S, t)$, для кото-рого можно ввести поправку на диффузионное уширение (см. гл. III); о выборе значений K будет сказано ниже.

Как уже отмечалось, для сильно и средне полидисперсных полиме-ров искомое распределение $g(S_0)$ (или $g(M)$) искажается вследствие потери «хвоста». Поэтому первый снимок необходимо фиксировать на ранних временах ультрацентрифугирования. Однако время ультрацен-трифугирования не должно быть слишком малым, чтобы введение по-правки на разгон по формальному правилу не сказалось на значениях коэффициентов седиментации.

При использовании параметров распределения $g(S)$ диффузионная задача решается для конца распределения смещений, полученного в первом снимке. Собственно, все распределение в этом случае находить не нужно, достаточно определить только положение конца кривой. В итоге получается значение коэффициента седиментации для конца распределения $S_{\text{кон}}$, по которому в дальнейшем определяется число «про-павших» компонентов.

По формулам (41), (42) рассчитываем c_i^* ; затем по уравнениям (43), (44) находим в первом приближении значения констант седиментации компонентов S_{i0}' , что дает возможность по соотношениям (37), (38a), (38б), (39) учесть ЭДО. Затем, используя исправленные концентрации компонентов c_{i0} , можно получить более точные значения констант седи-ментации S_{i0} и функции $g_i(S_{i0}, t)$ по формуле (40). Поскольку концен-трационные эффекты устранены, то диффузионное уширение можно учесть с помощью теоретического значения параметра K (см. формулу (18)). Альтернативой может служить использование значений K , полу-ченных с применением диффузионных опытов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», М., 1965.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молеку-лярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
4. Фракционирование полимеров, ред. М. Кантов, «Мир», М., 1971.
5. T. Svedberg, K. Pedersen, The Ultracentrifuge, Clarendon Press, Oxford, 1940.
6. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161 (1954).
7. H. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, Acad. Press, New York — Lon- don, 1959.
8. R. L. Baldwin, K. E. Van Holde, Fortschr. Hochpolymer Forsch., 1, 451 (1960).
9. J. W. Williams, K. E. van Holde, R. L. Baldwin, H. Fujita, Chem. Rev., 58, 715 (1958).
10. H. Benoit, M. Jacob, Anal. Chim. Acta, 39, 245 (1967).
11. H.-G. Elias, Ultracentrifugen-Methoden, Beckman Instruments GmbH, München, 1961.
12. С. Н. Chervenka, A. Manual of Methods for the Analytical Ultracentrifuge, Spinco Di- vision of Beckman Instruments, Stanford Industrial Park, Palo Alto, California, 1970.
13. H. Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, Acad. Press, New York — London, 1962.
14. H. Fujita, Foundations of Ultracentrifugal Analysis, Toyonaka, Japan, 1973.
15. Т. Боуэн, Введение в ультрацентрифугирование, «Мир», М., 1973.
16. L. H. Tung, J. R. Runyon, J. Polymer Sci., 17, 1589 (1973).

17. W. Mächtle, U. Klodwig, Makromol. Chem., 177, 1607 (1976).
18. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», М., 1965.
19. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», М., 1973.
20. С. А. Вольфсон, Г. Г. Алексанян, В. Г. Ошмян, Г. И. Файдель, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 226, 1335 (1976).
21. T. Kotaka, N. Donkai, J. Polymer Sci., A-2, 6, 1457 (1968).
22. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, ДАН СССР, 175, 396 (1967).
23. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Совещание по седиментационному и гель-хроматографическому методам анализа МВР полимеров, НПО «Пластполимер», 1970, стр. 1.
24. В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., A17, 2721 (1975).
25. В. М. Беляев, М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Пласт. массы, 1974, № 1, 63.
26. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A17, 439 (1975).
27. J. Johnston, A. Ogston, Trans. Faraday Soc., 42, 789 (1946).
28. W. F. Harrington, H. K. Schachman, J. Am. Chem. Soc., 75, 3533 (1953).
29. R. Trautman, V. N. Schumaker, W. F. Harrington, H. K. Schachman, J. Chem. Phys., 22, 555 (1954).
30. M. Wales, Characterization of Macromolecular Structure, Nat. Acad. Sci., Washington, 1968, p. 343.
31. N. Saito, M. Hasegawa, Japan. J. Appl. Phys., 2, 1 (1963).
32. N. Saito, Y. Yunoki, Там же, 6, 427 (1967).
33. S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, Polymer, 16, 445 (1975).
34. Ch. J. McDonald, S. Claesson, Chem. Scripta, 4, 155 (1972); 9, 36 (1976).
35. M. Lechner, G. V. Schulz, Europ. Polymer J., 6, 945 (1970).
36. В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, Высокомолек. соед., A17, 1791 (1975).
37. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Там же, A13, 2626 (1971).
38. М. П. Платонов, Н. Д. Домарева, Н. В. Некрасов, Там же, B16, 630 (1974).
39. М. П. Платонов, Там же, B16, 520 (1974).
40. М. П. Платонов, Там же, A16, 1879 (1974).
41. М. П. Платонов, Т. П. Петрова, С. Я. Френкель, Там же, A18, 944 (1976).
42. H. W. McCormick, J. Polymer Sci., A1, 103 (1963).
43. H. Fujita, J. Am. Chem. Soc., 78, 3598 (1956).
44. M. Dishon, G. H. Weiss, D. A. Yphantis, Biopolymers, 4, 449, 457 (1966).
45. M. Dishon, G. H. Weiss, D. A. Yphantis, Там же, 4, 697 (1967).
46. G. H. Weiss, M. Dishon, Там же, 9, 865 (1970).
47. M. Dishon, G. H. Weiss, D. A. Yphantis, J. Polymer Sci., A-2, 8, 2163 (1970).
48. M. Dishon, M. Stroot, G. H. Weiss, D. Yphantis, Там же, A-2, 9, 939 (1971).
49. G. H. Weiss, D. A. Yphantis, Там же, A-2, 10, 339 (1972).
50. S. Imai, J. Chem. Phys., 50, 1141 (1969); 52, 4212 (1970).
51. В. П. Будтов, Вестник Ленингр. ун-та, Сер. физ.-хим., 24, 78 (1969).
52. I. H. Billick, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 5, 855 (1964).
53. W. J. Closs, B. R. Jennings, H. G. Jerrard, Europ. Polym. J., 4, 639, 651 (1968).
54. V. Petrus, I. Danihel, M. Bohdanecký, Там же, 7, 143 (1971).
55. В. П. Будтов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A12, 1909 (1970).
56. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, ДАН СССР, 153, 1122 (1963).
57. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Там же, 167, 1102 (1966).
58. С. Я. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина, А. В. Троицкая, В. И. Курлянкина, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 691 (1973).
59. В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель, Там же, B15, 66 (1973).
60. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осипова, С. И. Кленин, Там же, A10, 1349 (1968).
61. В. С. Сказка, В. М. Ямичиков, Там же, A15, 213 (1973).
62. Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева, Там же, A16, 1163 (1974).
63. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson, Makromol. Chem., 87, 248 (1965).
64. L. O. Sundelöf, Там же, 143, 173 (1971).
65. J. E. Blair, J. W. Williams, J. Phys. Chem., 68, 161 (1964).
66. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A14, 2252 (1972).
67. I. H. Billick, R. J. Bowen, J. Phys. Chem., 69, 4024 (1965).
68. J. P. Merle, A. Sarko, Macromolecules, 5, 132 (1972).
69. R. Goldberg, J. Phys. Chem., 57, 194 (1953).
70. S. Klenine, H. Benoit, M. Daune, Compt. rend., 250, 3174 (1960).
71. A. Soda, T. Fujimoto, M. Nagasawa, J. Phys. Chem., 71, 4274 (1967).
72. T. Fujimoto, N. Ozaki, M. Nagasawa, J. Polymer Sci., A3, 2259 (1965).
73. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Деп. ОНИИТЭХИМ, № 596/75, г. Черкассы, 23 июля 1975 г.
74. M. Wales, S. J. Rehfeld, J. Polymer Sci., 62, 179 (1962).

75. *H. Fujita*, Biopolymers, 7, 59 (1969).
76. *И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Н. П. Никитина*, Высокомол. соед., A18, 778 (1976).
77. *L. J. Gosting*, J. Am. Chem. Soc., 74, 1548 (1952).
78. *П. Н. Лавренко*, Высокомол. соед., A15, 2787 (1973).
79. *П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Э. У. Уринов*, Там же, A18, 244 (1976).
80. *Н. П. Лосев, Е. Б. Тростянская*, Химия синтетических полимеров, ГНТИ хим. лит. М., 1960, стр. 354.
81. *Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Л. И. Веселова, П. И. Долгопольская*, Высокомол. соед., 6, 412 (1964).
82. *А. Ф. Смирнов, О. С. Сорокин, Е. С. Роскин, Э. С. Шильгина, С. С. Мнацаканов*, Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971, вып. 13, стр. 56.
83. *И. К. Некрасов, Б. И. Жиздюк, Р. Н. Лукьянова*, Высокомол. соед., 517, 137 (1975).
84. *И. К. Некрасов*, Там же, A13, 1707 (1971).
85. *А. Такахаси, М. Обара, И. Канева*, Коге кагаку дзасси, 66, 960 (1963); РЖХим., 1964, 8C15.
86. *И. К. Некрасов, С. А. Овсянникова*, Деп. ОНИИТЭХИМ, № 594/75 деп., г. Черкассы, 23 июля 1975 г.
87. *И. К. Некрасов, Р. В. Кузовлева*, Высокомол. соед., A13, 2667 (1971).
88. *T. A. King, A. Knox, W. I. Lee, J. D. G. McAdam*, Polymer, 14, 151 (1973).
89. *И. К. Некрасов, А. М. Куликова*, Высокомол. соед., A19, 649 (1977).
90. *С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель*, Ж. технич. физики, 23, 1502 (1953).
91. *С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогнов*, ДАН СССР, 87, 961 (1952).
92. *В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный*, Высокомол. соед., A10, 1440 (1968).
93. *G. V. Schulz*, Z. phys. Chem., 43, 25 (1939).
94. *J. K. Beasley*, J. Am. Chem. Soc., 75, 6123 (1953).
95. *И. К. Некрасов*, Высокомол. соед., A19, 644 (1977).
96. *И. К. Некрасов*, Там же, 419, 843 (1977).
97. *В. М. Беляев*, Канд. дисс. НПО Пластоплимер, Л., 1974.
98. *И. К. Некрасов*, Высокомол. соед., B20, 186, 1978.
99. *И. К. Некрасов, Н. П. Никитина, К. Г. Хабарова, С. В. Кузьминская*, Там же, A20, 1994, 1978.

ВНИИ синтетического волокна, Калинин