

УДК 541.64:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТА ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ТРЕНИЯ
В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ**

В. П. Будсов, В. М. Беллев

Определение диффузии и седиментации в растворах синтетических и природных макромолекул имеет большое значение в физико-химии полимеров и биофизике [1, 2]. Для вычисления молекулярного веса, молекулярно-весового распределения и гидродинамических параметров растворенных молекул необходимо всегда проводить экстраполяцию на бесконечное разведение. Кроме этого, изучение зависимости коэффициентов диффузии D и седиментации S от концентрации позволяет понять механизм поступательного движения макрочастиц и решить некоторые задачи технологического характера (скорость осаждения латексов и др.), а также получить информацию о структуре макромолекул в концентрированных растворах полимеров [3].

Коэффициенты диффузии D и седиментации S связаны с коэффициентом поступательного трения f и другими молекулярными параметрами соотношениями [1, 2]

$$S = \frac{M}{N_A} \frac{1 - \bar{v}\rho}{f}, \quad D = \frac{M}{N_A} \frac{1}{f} \frac{\partial \pi}{\partial c},$$

где M — молекулярный вес частицы, N_A — число Авогадро, π — осмотическое давление, c — концентрация растворенного вещества, g/cm^3 , \bar{v} — удельный парциальный объем, ρ — плотность раствора.

Зависимости $S(c)$ и $D(c)$ являются результатом концентрационных изменений f , ρ , π . В то время как изменение $\rho(c)$, $\pi(c)$, а также влияния секториального разбавления специфично для изучаемых процессов D и S , изменение коэффициента трения с ростом концентрации является общим для S и D .

Зависимость коэффициента поступательного трения f от c отражает изменение межмолекулярных гидродинамических взаимодействий между движущимися частицами. Межмолекулярные гидродинамические взаимодействия являются функцией расстояния между частицами R , поэтому необходимо также учитывать и возможное изменение упаковки частиц в растворе. Это особенно важно для растворов жестких частиц в области больших концентраций.

Необходимо также учитывать межмолекулярное термодинамическое взаимодействие, приводящее к уменьшению размеров полимерных цепей в «хороших» растворителях [4—6]. При больших концентрациях возможны образования различного рода надмолекулярных структур [7], что также приведет к изменению коэффициента поступательного трения.

Анализ теорий концентрационной зависимости коэффициента поступательного трения. Теория зависимости $f = f(c)$ рассматривалась в работах [8—10]. Авторы этих работ приходят к существенно различным выводам,

хотя учет гидродинамического взаимодействия (возмущение движения среды при движении в ней частицы) проводился на основе решения Стокса для поступательного движения шара в неограниченной, безынерционной, вязкой однородной среде. Это связано не только с большими математическими трудностями при решении задачи о гидродинамическом поведении макрочастицы в концентрированном растворе, но и не всегда четко понимаемой физической картиной поступательного движения в концентрированных растворах.

Построение теории $f = f(c)$ связано с решением задачи о движении растворенной частицы в вязкой среде в присутствии других движущихся частиц. Обычно в [8] решение задачи разбивается на два этапа: 1) решение задачи о движении частицы в среде с растворенными неподвижными частицами; 2) проводится учет влияния движущихся частиц на скорость движения (увлечения) растворителя.

В работах [8, 9] учет тормозящего действия неподвижных растворенных частиц на движущуюся макромолекулу проводится на основе решения Стокса для движения шара в вязкой, однородной среде. В то же время увлечение растворителя движущимися частицами производится эффективным образом (см. [11]): решением уравнения непрерывности потока, что говорит о некоторой непоследовательности авторов [8, 9], которая, однако, в области малых концентраций не приводит к ошибкам (см. далее).

В работе [10] рассматривается только изменение гидродинамического взаимодействия (увлечения растворителя) с помощью формулы Стокса при изменении качества растворителя и совершенно не рассматривается вопрос о гидродинамических взаимодействиях (а следовательно, и о концентрационной зависимости коэффициента трения) в «идеальном» растворителе.

Кроме такого физически различного подхода к теории концентрационной зависимости поступательного трения f существует обстоятельство, ставящее под сомнение любые результаты, полученные с помощью решения Стокса. Даже решение Стокса для движения шара в вязкой, безынерционной, однородной среде справедливо только в окрестности шара [12, 13].

С помощью решения Стокса можно получить правильный результат только тогда, когда учет гидродинамических взаимодействий проводится в ограниченном пространстве, например в пределах одной макромолекулы. В теории поступательного трения индивидуальной полимерной цепи [14, 15] учитывается гидродинамическое взаимодействие участков одной и той же макромолекулы. Теоретический результат превосходно описывает экспериментальные данные [2]. Теория Кирквуда — Райзмана показывает, что основную роль в гидродинамическом взаимодействии участков одной и той же полимерной цепи играет увлечение растворителя движущимися участками макромолекулы, а не торможение движения участков макромолекулы. Подобным образом построена и теория [16] подвижности низкомолекулярных ионов в разбавленных растворах полимеров.

При построении теории концентрационной зависимости f необходимо суммировать гидродинамическое взаимодействие движущихся частиц по всему объему. Если формально произвести интегрирование увлечения растворителя движущимися частицами, то интеграл расходится [17]. Поэтому заранее неизвестно, насколько получаемый результат для $f = f(c)$, основанный на решении Стокса, будет отражать реальную картину гидродинамических взаимодействий в концентрированных растворах полимеров, даже если удастся избежать вычисления расходящихся интегралов *.

Модельная теория концентрационной зависимости коэффициента поступательного трения. Для вычисления концентрационной зависимости f примем следующую модель: влияние неподвижных частиц на движение

* Возмущение в задачах гидродинамики (например, учет неоднородности среды) относятся к типу «особых» возмущений, поэтому разложение решения в ряд по концентрациям [8, 9] может не дать правильного результата [18].

выбранной частицы сводится к тому, что движущаяся частица будет возмущать движение растворителя только в ограниченном объеме («экранирующее» влияние растворенных частиц [19]). Это равносильно требованию, что скорость движения растворителя v_0 , увлекаемого выбранной частицей, на расстоянии, равном или большем b , равно 0 ($v_0(r \geq b) = 0$). Величина b служит мерой экранировки, мерой искажения решения Стокса: $b = \infty$ — решение Стокса для движения частицы в однородной вязкой среде; $b = a$ — отсутствие движения (a — радиус частицы).

Подобное предположение об экранирующем влиянии неподвижных растворенных частиц было выдвинуто Симхой [19] (см. также [20]) при построении теории концентрационной зависимости вязкости растворов глобуллярных жестких частиц, который получил

$$\eta = \eta_0 + \frac{5}{2} \Phi \lambda (\Phi, b), \quad (1)$$

где η , η_0 — вязкости раствора и растворителя, Φ — объемная доля растворенного вещества, λ — функция Φ и b . При сравнении с экспериментальными данными для вязкости латексов было получено [11, 19, 21] $b_n \sim \sim (0,6-1)R$, где R — расстояние между частицами. В явлении поступательного трения величина радиуса сферы экранировки b_f должна отличаться от величины b_n , так как при вращении частицы v_0 убывает как r^{-3} , а при поступательном движении $v_0 \sim r^{-1}$ (однородная среда).

Коэффициент поступательного трения в концентрированном растворе равен

$$f = \frac{f^*}{1 + \bar{v}_0/U}, \quad (2)$$

где f^* — коэффициент трения частицы в присутствии неподвижных частиц, \bar{v}_0 — суммарная скорость движения растворителя в выбранной точке, увлекаемого движущимися частицами, U — скорость движения частицы относительно растворителя.

Решение задачи о движении жесткого шара радиусом a в сфере радиуса b проведено в работе [17]. Для скорости растворителя, увлекаемого движущейся частицей, получено

$$v_{0r} = \cos \theta \left(\frac{\alpha, r^2}{10} + \frac{\beta_{-2}}{r} + A_1 - \frac{rB_1}{r^3} \right), \quad (3)$$

$$v_{0\theta} = \sin \theta \left(\frac{\alpha, r^2}{5} + \frac{\beta_{-2}}{2r} + A_1 + \frac{B_1}{r^3} \right), \quad (4)$$

где v_{0r} и $v_{0\theta}$ — составляющие скорости движения растворителя по r и θ (r — расстояние от центра частицы до выбранной точки, θ — угол между r и направлением движения). Коэффициенты α , β_{-2} , A_1 и B_1 даются выражениями

$$\begin{aligned} \beta_{-2} &= \frac{3Ua}{2} \frac{1-y^5}{m}; & B_1 &= \frac{Ua^3}{4} \frac{1-y^5}{m} \\ A_1 &= -\frac{Uy}{4} \frac{9-5y^2-4y^5}{m}; & \alpha &= \frac{15U}{2a^2} \cdot y^3 \frac{1-y^5}{m}, \end{aligned}$$

где $y = a/b$; $4m = 9(1-y)(1-y^5) - 5(1-y^3)^2$.

Рассмотрение зависимости $v_0(\theta = 90^\circ) = v_0(r)$ (уравнение (4)) позволяет прийти к выводу, что при учете экранирования (конечная величина b) существенно меняется зависимость $v_0(r)$. На некотором расстоянии от частицы $v_0(\theta = 90^\circ)$ равно нулю и далее становится отрицательным, т. е. наблюдается течение растворителя в обратном направлении («противоток»). При $b = \infty$ ($y = 0$) зависимость $v_0(\theta = 90^\circ) = v_0(r)$ принимает обычный вид (решение Стокса).

Суммарное возмущение движения растворителя равно $\bar{v}_0 = -\Phi U$.

Этот результат показывает, что скорость увлечения растворителя движущимися частицами, полученная в [17] решением уравнений Стокса, равна скорости движения растворителя, вычисленной из уравнения непрерывности [8, 9, 11]. Это является доказательством того, что полученное распределение скорости увлечения растворителя правильно отражает картину гидродинамического поведения частицы в концентрированном растворе.

Между $y = a / b$ и объемной долей растворенного вещества $\Phi = da^3 / R^3$ (d — параметр упаковки *) Симха [19] установил соотношение

$$y^3 = \frac{\gamma^3 \frac{a^3}{R^3}}{\left(1 - \frac{a}{R}\right)^3} \quad (5)$$

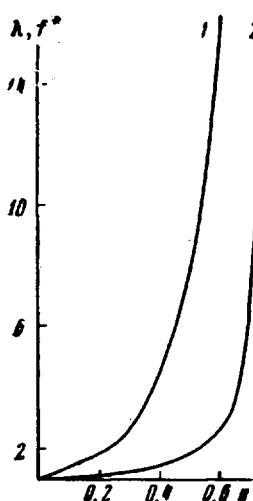


Рис. 1. Зависимость f^* (1) и λ (2) от величины y

а для малых концентраций ($a \ll R$) $y^3 = \gamma^3 \Phi / d$ величина коэффициента γ (коэффициента экранирования) равна

$$\gamma = R/b \quad \left(\text{точнее } \gamma = \frac{R-a}{b} \right) \quad (6)$$

Величина γ может принимать значения $0 < \gamma < R/a$. При $\gamma = 0$ межмолекулярные гидродинамические взаимодействия полностью отсутствуют.

Для коэффициента поступательного трения жесткой глобулярной частицы получаем

$$f = \frac{6\pi\eta_0 a}{1-\Phi} \frac{1-y^5}{m} = \frac{f^*}{1-\Phi} \quad (7)$$

В концентрационной зависимости определяющим является параметр экранировки $\gamma = R/b$. Надо отметить, что величина γ , не зависящая от концентрации [19], должна зависеть от формы частицы.

Предложенная модельная теория концентрационной зависимости коэффициента поступательного трения позволяет оценить и зависимость f от скорости движения. В работе [22] было получено решение уравнения Озеена [13] для выбранной модели. Для коэффициента трения было получено

$$f = f^* \frac{1 + 0,5k^2a^2 + \dots}{1 - \Phi(1 - \frac{2}{9}k^2b^4a^{-2} + \dots)} = f^* \left(1 - 0,23 \cdot \frac{U^2 a^2 c^2}{\eta_0^2 \gamma^4 \Phi^{1/3}} + \dots\right), \quad (8)$$

где $k = cU / 2\eta_0$, c — концентрация, $\text{г}/\text{см}^3$.

Соотношение (8) справедливо только в области малых значений k и учитывает инерциальность растворенных макрочастиц. Более подробное обсуждение зависимости f от скорости движения и сравнение с экспериментальными данными проведено в работе [22].

* Для кубической решетки $d = 4\pi/3$, для гексагональной — 5,93. С ростом концентрации может происходить изменение a , что будет сопровождаться соответствующим изменением вида концентрационной зависимости.

Обсуждение результатов и их сравнение с экспериментальными данными

На рис. 1 приведены зависимости f^* и λ от параметра y . Из сравнения зависимости $f^*(y)$ и $\lambda(y)$ видно, что различные виды движения (поступательное и вращательное) характеризуются разными видами зависимости от y .

На рис. 2, а нанесены теоретические зависимости λf^{*-1} от y при разных соотношениях γ_f и γ_w . Видно, что ни при каких условиях не происходит компенсации концентрационных зависимостей (или, что то же самое, зависимостей от y) коэффициентов поступательного и вращательного трения. При одинаковых параметрах экранировки зависимость $f(\Phi)$ сильнее, чем $\lambda(\Phi)$. Если же $b_1 > b_n$ ($\gamma_f < \gamma_w$), то кривая λf^{*-1} имеет сложный вид и при больших концентрациях λ растет уже быстрее с ростом объемной доли Φ , чем f^* .

В то же время при $\gamma_f \gamma_w^{-1} \sim 2-5$ в ограниченной области концентраций величина λf^{*-1} довольно близка к единице ($\pm 0,2$). Этот результат, полученный в рамках одной модели, подтверждается многочисленными экспериментальными данными [1]. На рис. 2, б нанесены экспериментальные зависимости $\lambda S / S_0$ для полистирольного латекса [11].

На рис. 3 приведены зависимости f от Φ при различных γ_f . С ростом γ_f (более сильное искажающее, тормозящее влияние растворенных частиц) наблюдается более резкая зависимость f от Φ . В области малых значений Φ полученные результаты $f = f(\Phi)$ практически совпадают с результатами работ [8, 9] при $\gamma_f = 0,3-0,4$.

Идеальной моделью для проверки выводов теории являются латексы полимеров. Однако изучена седиментация только одного латекса полистирола в узкой области концентраций $\Phi = 0-0,88$ [11] (прямая 4 на рис. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что $\gamma_f = 0,3-0,4$, в то время как γ_w для того же латекса равна 1,6 [11, 21]. Таким образом, для латекса полистирола ($a = 1300 \text{ \AA}$) радиус сферы экранирования для вращательного движения $b_n \sim 0,6 R$, а для поступательного $b_1 \sim (3-2)R$. Необходимо дальнейшее изучение седиментации латексов разных диаметров в более широкой области концентраций.

Экспериментальные данные для растворов гибких полимерных цепей. Нами были изучены седиментация и вязкость растворов фракций поливинилтолуола (ПВТ), сополимера стирола и α -метилстирола (САМ) и поли- α -метилстирола (ПМС). Фракции САМ получены методом осадительной хроматографии, фракции ПВТ — методом осаждения. Полидисперсность фракций САМ, определенная по седиментационным диаграммам, равна $\bar{M}_w / \bar{M}_n \sim 1-1,1$; фракций ПВТ — $\bar{M}_w / \bar{M}_n \sim 1,1-1,3$. Гидродинамические характеристики фракций САМ были измерены в бензole, фракции ПВТ — в циклогексане. Все измерения проводили при 20° . Коэффициенты седиментации определяли на ультрацентрифуге G-100 при угловой скорости вращения ротора $\omega = 42\,857 \text{ об/мин}$.

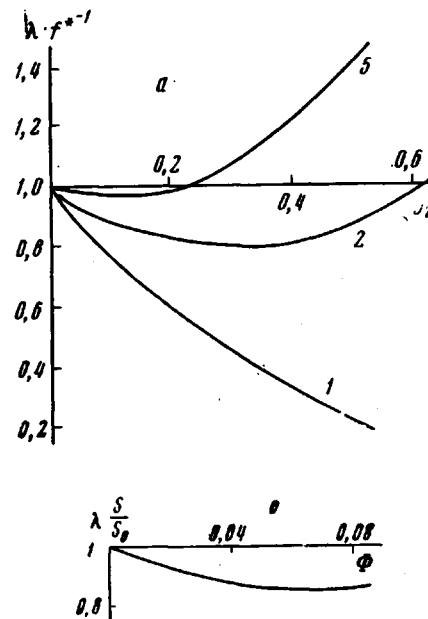


Рис. 2. Зависимости λf^{*-1} от y ($\gamma_f \gamma_w^{-1}$ (цифры у кривых — величина $\gamma_f \gamma_w^{-1}$) (а) и $\lambda \frac{S}{S_0}$ от Φ для латекса полистирола [11] (б)

В таблице приведены значения коэффициентов седиментации S_0 и характеристической вязкости $[\eta]$ для исследованных растворов фракций ПВТ и САМ. Молекулярный вес (см. таблицу) определяли по формуле [1, 2]

$$M^{2/3} = \frac{S_0 [\eta]^{1/3}}{2,6 \cdot 10^6} \frac{\eta_0 N_A}{1 - \bar{v} \rho}$$

Между значениями коэффициентов седиментации S_0 , характеристических вязкостей $[\eta]$ и молекулярным весом выполняются соотношения (9)–(12) во всей области изученных молекулярных весов. Для растворов

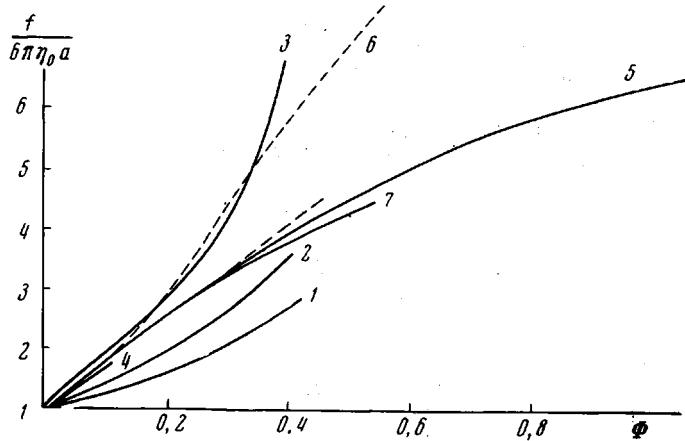


Рис. 3. Зависимость $f / 6\pi\eta_0 a$ от объемной доли Φ

Теоретические кривые при значениях γ : 1 — 0,3; 2 — 0,4; 3 — 0,465; экспериментальные кривые: 4 — для латекса полистирола [11]; 5 — для изученных растворов ПМС в толуоле; 7 — для растворов фракций ПИВ [24]; 6 — кривая 5 с поправкой на «сжатие» полимерной цепи [25–27]

САМ в бензole (S_0 выражены в единицах Сведберга, $[\eta]$ — в $100 \text{ см}^3/\text{г}$)

$$S_0 = 3,23 \cdot 10^{-2} M^{0,4} \quad (9)$$

$$[\eta] = 1,44 \cdot 10^{-4} M^{0,69} \quad (10)$$

Для растворов фракции ПВТ в циклогексане

$$S_0 = 1,53 \cdot 10^{-2} M^{0,47} \quad (11)$$

$$[\eta] = 2,2 \cdot 10^{-4} M^{0,68} \quad (12)$$

Полученные соотношения показывают, что полимерные цепи САМ и ПВТ ведут себя как обычные полимерные гауссовые цепочки в хороших растворителях. Интересно отметить, что циклогексан является «идеальным» растворителем для полистирола (при 34°) и хорошим растворителем для макромолекул поливинилтолуола (при 20°).

Гидродинамические характеристики растворов ПВТ и САМ

Полимер	$[\eta]$ дл/г	S_0 , ед. Сved- berga	$M_S \eta \cdot 10^{-2}$	k	Полимер	$[\eta]$ дл/г	S_0 , ед. Сved- berga	$M_S \eta \cdot 10^{-2}$	k
$\overline{v} = 0,98$	0,30	3,51	1,16	1,7	$\overline{v} = 0,95$	0,70	3,85	1,79	1,5
	0,65	5,26	2,58	1,6		0,84	4,55	2,52	1,7
	1,02	7,14	5,93	1,4		0,94	5,81	3,70	1,9
	1,06	8,90	8,28	1,4		1,58	7,02	6,72	1,5
	1,10	10,06	10,30	1,8		1,69	7,69	7,89	1,4
	2,40	16,66	13,29	1,4					

Изучение концентрационной зависимости S для систем САМ — бензол и ПВТ — циклогексан в области малых концентраций ($c[\eta] < 1$) приводит практически к линейной зависимости коэффициента трения f :

$$f = f_0(1 + kc[\eta] + \dots) \quad (13)$$

Значения k (таблица) для изученных растворов 12 фракций группируются около значения 1,6, что совпадает со значениями k , полученными в других исследованиях [23].

Для системы ПМС в толуоле была получена зависимость $S = S(c)$ в более широкой области концентраций до $c[\eta] = 9$. На рис. 4 приведены зави-

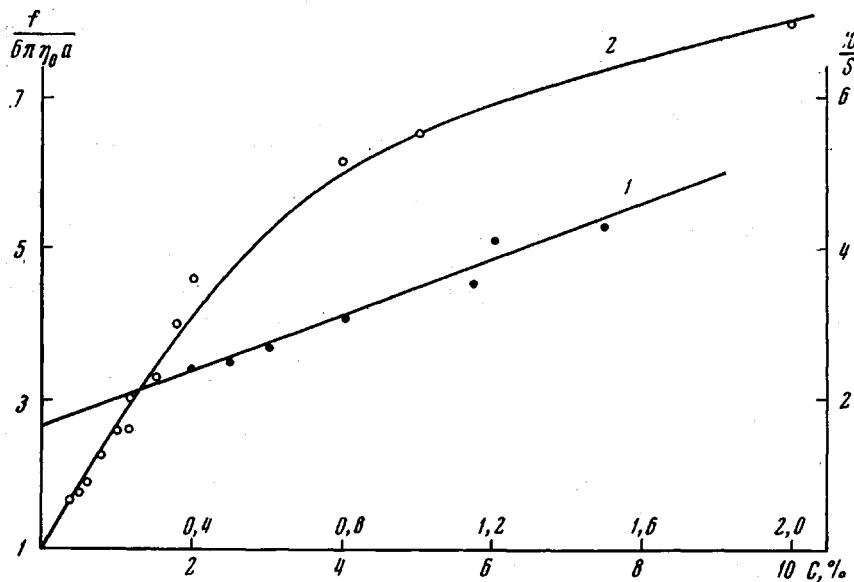


Рис. 4. Зависимость коэффициента седиментации (1) и S_0 / S (2) для растворов ПМС в толуоле от концентрации

симость $1 / S$ в области малых концентраций ($c \leq 2 \text{ г/100 см}^3$), а также вычисленный относительный коэффициент поступательного трения $f / f_0 = S_0 / S$ во всем изученном интервале концентраций ($c \leq 0,10 \text{ г/см}^3$). Видно, что с ростом концентрации зависимость f от c ослабляется, становится более пологой. Аналогичная зависимость $f = f(c)$ была получена в работах [24, 25] в более узкой области концентраций ($c[\eta] < 3$).

Для сопоставления экспериментальных данных, полученных для растворов гибких полимерных цепей, с теоретическими результатами необходимо представить зависимость f от объемной доли. Если считать, что коэффициент поступательного трения полимерной цепи при $c = 0$ равен [1, 2]

$$f_0 = 6\pi a\eta_0 = 5,11\eta_0 h^{2/3}, \quad (14)$$

то объемная доля $\Phi = \frac{4\pi}{3} a^3 n_0$, равна

$$\Phi = 0,24c[\eta] = 4,45 \left(\frac{\eta_0 S}{1 - \bar{\nu}\rho} [\eta]^{1/2} \right)^{3/2} = 6,25 \cdot 10^{-4} \left(\frac{M(1 - \bar{\nu}\rho)}{\eta_0 S N_A} \right) \quad (15)$$

На рис. 3 приведены зависимости $S_0 / S = f(\Phi) / f_0$ для ПМС в толуоле, а также данные для фракций полизобутилена (ПИБ) в циклогексане [23]. Данные для ПМС и ПИБ (кривая 7, рис. 3), выраженные в виде $f(\Phi) / f_0$, практически совпадают. В области $\Phi < 0,2$ экспериментальные данные описываются теоретическими кривыми со значениями $\gamma_f = 0,3 - 0,4$, так же как и данные по изучению седиментации латексов.

В области больших значений Φ ($\Phi > 0,2$) экспериментальные кривые идут ниже теоретических. Это, возможно, является следствием того, что при больших концентрациях наблюдается образование агрегатов макромолекул, что должно привести к уменьшению коэффициента трения.

Для исследованной нами системы ПМС — толуол произведение $c[\eta]$ достигает девяты, и выведенное определение объемной доли Φ (уравнение (15)) будет неверным. В этой области седimentирующие полимерные цепи образуют единое «облако» [8], а растворитель «профильтровывается» сквозь полимерную сетку.

Надо отметить следующее обстоятельство, осложняющее интерпретацию полученных данных в области больших концентраций. В работах [4—6] было показано, что в «хороших» растворителях с ростом концентрации должно наблюдаться «сжатие» полимерных цепей. Этот вопрос подробно был изучен в явлениях вязкости и двойного лучепреломления [26—28] в растворах полимеров. Было показано, что учет концентрационного сжатия полимерных цепей позволяет описать имеющийся экспериментальный материал.

В явлениях поступательного трения сжатие полимерных цепей также должно играть определенную роль. Однако нельзя автоматически переносить результаты, полученные для вращательного трения на процессы поступательного движения макромолекул. Мы ограничимся только тем, что оценим влияние сжатия полимерных цепей в концентрированных растворах на поступательное трение макромолекул по данным вязкости растворов полимеров, что приведет к переоценке этого влияния. Экспериментальные кривые преобразуются в кривую b (рис. 3) (вводится новое значение $\Phi^* = \Phi / (1 + 0,33 c[\eta])$ [26—28]). Полученная таким образом кривая приближается к теоретической в более широкой области концентрации. Однако для более четкого выяснения влияния сжатия полимерных цепей с ростом концентрации на коэффициент поступательного трения необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования.

Таким образом, сопоставление теоретических и экспериментальных значений коэффициентов поступательного трения (или коэффициентов седimentации) позволяет прийти к выводу о том, что гидродинамическое взаимодействие в концентрированных растворах полимеров и латексов распространяется на расстояние $b, \sim (2-3)R$. В области больших концентраций ($\Phi > 0,2$ или $c[\eta] > 1$) экспериментальные кривые $f(\Phi)$ идут ниже теоретических, что, по-видимому, связано с образованием агрегатов (или сетки) полимерных цепей.

Выходы

1. Проведен анализ теорий концентрационных зависимостей коэффициента поступательного трения макрочастиц.
2. Построена модельная теория коэффициента поступательного трения f в концентрированных растворах, описывающая зависимость $f(\Phi)$ в широкой области объемных концентраций Φ .
3. Сопоставление концентрационных зависимостей коэффициентов поступательного трения седimentации и вращательного трения (вязкости) в рамках одной модели приводит к выводу о различном ходе концентрационных зависимостей различного вида движений макрочастиц.
4. Проведено экспериментальное исследование коэффициентов седimentации и вязкости растворов фракций поливинилтолуола в циклогексане и сopolимера стирола с α -метилстиролом в бензole. Получены уравнения, связывающие значения коэффициентов седimentации, характеристической вязкости и молекулярного веса.
5. Проведено экспериментальное исследование концентрационной зависимости коэффициентов седimentации растворов поли- α -метилстирола в широкой области концентраций ($c[\eta] > 9$).

6. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов по исследованию концентрационных зависимостей коэффициентов поступательного трения приводит к выводу, что гидродинамические взаимодействия в концентрированных растворах полимеров и латексов распространяются на расстояние, в два — три раза превышающее расстояние между макрочастицами.

7. В области больших значений концентрации ($c[\eta] > 1$) теоретические кривые идут выше экспериментальных, что связывается с образованием агрегатов (или сетки) полимерных цепей.

Физический институт Ленинградского
государственного университета
Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
2 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schachman. *Ultracentrifugation in Biochemistry*, New York — London, 1959.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, изд-во «Наука», 1964.
3. J. J. Hermans, J. Polymer Sci., C12, 51, 1966.
4. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
5. Ю. Г. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
6. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 34, 1360, 1961.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
8. J. Burgers, Proc. Ned. Acad. wet., 44, 1045, 1077, 1941; 45, 9, 126, 1942.
9. C. Ryupin, M. Fixman, J. Chem. Phys., 41, 937, 1964.
10. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 36, 2995, 1962.
11. R. Cheng, H. Schachman, J. Polymer Sci., 16, 19, 1955.
12. Г. Ламб, Гидродинамика, ОГИЗ, 1947.
13. С. Озен. *Neuge Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik*, Leipzig, 1927.
14. L. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
15. Д. Кирквуд, Д. Райзман. Сб. Геология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962.
16. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A10, 776, 1968.
17. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1969, № 4, 78.
18. М. Ван-Дейк, Методы возмущений в механике жидкости, изд-во «Мир», 1967.
19. R. Simha, J. Appl. Phys., 23, 1020, 1952.
20. R. Munk, J. Polymer Sci., 5, A-2, 685, 1967.
21. Г. Фриш, Р. Симха, Сб. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962.
22. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1969, № 16, 58.
23. M. Wales, K. van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
24. S. Newman, F. Eirich, J. Colloid. Sci., 5, 541, 1950.
25. L. Mandelkern, W. Krigbaum, H. Scharaga, P. Flory, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1967.
26. В. П. Будтов. Высокомолек. соед., A9, 765, 1967.
27. В. П. Будтов. Высокомолек. соед., A9, 1511, 1967.
28. В. П. Будтов. Высокомолек. соед., A9, 2681, 1967.

CONCENTRATION DEPENDENCE OF TRANSLATIONAL FRICTION COEFFICIENT IN POLYMER SOLUTIONS

V. P. Budtov, V. M. Belyaev

Summary

Theory of concentrational dependence of translational friction of macroparticles has been developed under the assumption that hydrodynamic interaction act in the limited space. Concentrational dependence of the diffusion coefficients of fraction of polyvinyltoluene, copolymer of styrene with α -methylstyrene and poly- α -methylstyrene has been studied. In the region of low concentrations ($c[\eta] > 1$) the experimental and theoretical results coincide. At the higher concentrations the deviations are observed.