

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541. (64 + 8)

## РАСШИРЕНИЕ ГРАНИЦЫ ПРИ СЕДИМЕНТАЦИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

И. К. Некрасов

Скоростная седиментация является одним из важнейших методов определения молекулярно-весовых распределений (МВР) полимеров [1, 2]. В настоящее время использование практических приемов расчета МВР по седиментационным диаграммам значительно опережает развитие соответствующей теории. В первую очередь это обусловлено трудностью построения теории расширяющейся границы растворов полидисперсных полимеров для конечных концентраций. «Неидеальность» системы и (или) значительные зависимости  $s = s(c)$  ( $s$  — коэффициент седиментации,  $c$  — концентрация) значительно усложняют анализ, поэтому теории [3—5] развиты для седиментации макромолекул в  $\theta$ -растворителе при отсутствии концентрационной зависимости коэффициентов седиментации. С другой стороны, по ряду причин подбор  $\theta$ -растворителей для седиментации оказывается чрезвычайно трудной, подчас неразрешимой задачей, и приходится проводить седиментационные опыты с растворами полимеров в хороших растворителях.

В этом случае важно выявить причины, вызывающие расширение или сжатие границы, что позволит выбрать процедуру для расчета МВР. В качестве первого шага целесообразно исследовать на фракциях полимера расширение границы с течением времени в ходе седиментационного опыта [6, 7].

**Расширение границы при седиментации растворов полимеров.** Для фракций поли-*m*-фениленизофталамида (ПФФ) в диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА) и в ДМФА + 0,25% LiCl и для фракций полиакрилонитрила (ПАН) в ДМФА изучены зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  ( $\bar{\xi}^2$  — стандартное отклонение) от  $\bar{r}^2 t$  ( $\bar{r}$  — средняя координата градиентной кривой,  $t$  — время). Седиментационные опыты проводили на ультрацентрифуге МОМ G-100 с фазоконтрастной пластиинкой при 50 000 об/мин. Концентрацию варьировали в пределах 0,007—0,08 г/дл для ПФФ, а концентрацию ПАН изменяли в пределах 0,1—0,5 г/дл.  $\bar{\xi}^2$  рассчитывали для каждого снимка на ЭЦВМ «Проминь» по 13—16 точкам в соответствии с формулой

$$\bar{\xi}^2 = \int (r - \bar{r})^2 q(r) (r/r_0)^2 dr, \quad (1)$$

где  $r_0$  — координата мениска, множитель  $(r/r_0)^2$  учитывает секториальное разбавление, нормированная функция распределения смещений  $q(r)$  определяется уравнением

$$q(r) = \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{\Delta n} \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right), \quad (2)$$

где  $c$  и  $n$  соответственно концентрация и показатель преломления раствора полимера в ячейке на расстоянии  $r$  от центра вращения,  $\Delta n$  — разность показателей преломления раствора и растворителя.

Типичные зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  представлены на рис. 1, а. Поскольку растворы ПФФ центрифугировали в течение 40—45 мин., и первый снимок выполнялся через несколько минут после достижения 50 000 об/мин, а время разгона составляло 15 мин., возникает необходимость в правильном учете времени разгона.

Простейший способ заключается в прибавлении к времени центрифугирования, отсчитываемому от момента достижения желаемой скорости вращения ротора,  $1/3$  времени разгона. Второй метод заключается в том, что поправка на разгон находится из зависимости  $\ln r_m$  от  $t$  ( $r_m$  — координата максимума градиентной кривой) [1]. Наконец, третий способ [8] состоит в том, что необходимо удовлетворить уравнению Фудзиты [9], в соответствии с которым учитывается влияние гидростатического сжатия на коэффициенты седиментации. При этом зависимости  $\ln (\bar{r}/r_0)/\omega^2 t$  ( $\omega$  — угловая скорость вращения ротора центрифуги) от  $[(\bar{r}/r_0)^2 - 1]$  линейны [10].

Если для фракций ПФФ поправку на разгон определять первыми двумя способами, то зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $r_m^2 t$  будут типа, представленного на рис. 1, а, а зависимости  $\ln(r_m / r_0) / \omega^2 t$  от  $[(r_m / r_0)^2 - 1]$  будут нелинейны. Если поправку ввести по зависимости  $\ln \bar{r}$  (а не  $\ln r_m$ ) от  $t$  или третьим способом, то зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  фракций ПФФ будут линейны (рис. 1, б). Аналогично линейными будут зависимости  $\ln(\bar{r} / r_0) / \omega^2 t$  от  $[(\bar{r} / r_0)^2 - 1]$ .

Безусловно, во всех случаях определять поправку на разгон по зависимости  $\ln \bar{r}$  от  $t$  более правильно, однако для фракций ПФФ это совершенно необходимо ввиду значительной полидисперсности фракций, в среднем  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,4$  [11].

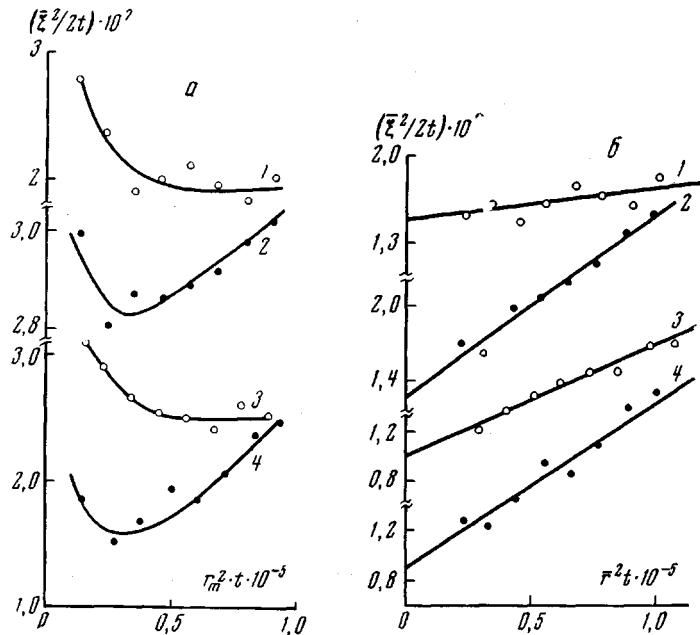


Рис. 1. Зависимость  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $r_m^2 t$  и  $\bar{r}^2 t$  фракций ПФФ в ДМАА  
(1); ДМФА + 0,25 LiCl (2); ДМФА (3, 4); концентрация, г/дл:  
1, 3 — 0,03; 2, 4 — 0,02;

а — поправка на разгон составляет  $1/3$  времени разгона; б — поправка определена по зависимости  $\ln \bar{r}$  от  $t$

Как видно из рис. 1, правильный учет поправки на разгон приводит к исчезновению кривизны зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $r_m^2 t$  при малых значениях  $r_m^2 t$ . Временная поправка (разница между различными способами составляет  $\sim 100$  сек.) оказывает столь большое влияние на характер зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $r_m^2 t / (\bar{r}^2 t)$  не только вследствие относительной длительности разгона, но и вследствие сильной (квадратичной) зависимости  $\bar{\xi}^2$  от  $t$ .

Результирующие прямые рис. 1, б соответствуют уравнению Бреслера и Френкеля [1, 12], полученному также независимо в работе [13]

$$\frac{\bar{\xi}^2}{2t} = \bar{D} + \frac{\omega^4 p^2 \bar{r}^2 t}{2} \quad (3)$$

Уравнение (3) выведено при допущении о независимости расширений седиментирующей границы за счет диффузии ( $\bar{D}$  — средневесовой коэффициент диффузии) и полидисперсности ( $p^2$  — дисперсия распределения  $q(s)$ ) и позволяет по интерцепту зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  определить  $\bar{D}$ , а по наклону — величину  $p$ .

В большинстве случаев седиментация фракций ПФФ не осложнялась концентрационной зависимостью коэффициентов седиментации и можно было оценить величины  $\bar{D}$  и  $p$  фракций в соответствии с формулой (3).

Уравнение (3) получено суммированием дисперсий распределений за счет полидисперсности и диффузии. Воспользовавшись выводами теорий [4, 5], можно непосредственно рассчитать стандартное отклонение седиментационной границы. Фудзита [5] получил асимптотическое решение уравнения расширения границы при седиментации полидисперсного вещества для случая

$$s \cdot D = \text{const} = K \quad (s = S_{t=\infty}), \quad (4)$$

которое имеет следующий вид:

$$q^*(S, t) = q(s) - \frac{1}{4\tau} \frac{d}{ds} \left[ \frac{q(s)}{s^2} - \frac{q'(s)}{s} \right] - \frac{3}{16\tau^2} \frac{d}{ds} \left[ \frac{4q(s)}{s^5} - \frac{3q'(s)}{s^4} + \frac{q''(s)}{s^3} - \frac{q'''(s)}{6s^2} \right] + O\left(\frac{1}{\tau^3}\right), \quad (5)$$

причем

$$\tau = \omega^4 r_0^2 t / 4K \quad (5a)$$

Переходя к новой переменной  $x = r - r_0$ , из уравнения  $r = r_0 e^{\omega^2 S t}$ , получаем

$$x \cong \omega^2 r_0 t S, \quad (6)$$

а кажущееся распределение по  $S$  в момент времени  $t$   $q^*(S, t)$  связано с распределением  $q(x)$  соотношением

$$q^*(S, t) = \omega^2 r_0 t q(x) \quad (7)$$

Учитывая совместно уравнения (1), (5) – (7), отбросив в уравнении (5) член  $O(1/\tau^3)$  и допуская, что седиментирующий полимер не содержит заметного количества низкомолекулярных фракций, т. е. справедливы условия  $q(0) = 0$ ,  $q'(0) = 0$ , получим

$$\bar{\xi}^2 = 2t\bar{D} + \omega^4 r_0^2 p^2 t^2 \quad (8)$$

Уравнение Гостинга [3], выведенное при допущении, что для всех фракций полимера  $D = \text{const}$ , имеет следующий вид:

$$q^*(S, t) = \left[ q(s) - \frac{4D\sigma_3}{\omega^2 r^2} q'(s) \right] + \frac{D}{\omega^4} \left( \frac{\sigma_1}{r^2 t} \right) \left[ q''(s) - \frac{4D\sigma_5}{\omega^2 r^2} q'''(s) \right] + \dots \quad (9)$$

$$\sigma_1 = 1 + (s\omega^2 t) + \frac{2}{3}(s\omega^2 t)^2 + \dots$$

$$\sigma_3 = 1 + \frac{5}{6}(s\omega^2 t) + \frac{1}{2}(s\omega^2 t)^2 + \dots$$

$$\sigma_5 = 1 + \frac{2}{3}(s\omega^2 t) + \dots \quad (9a)$$

Вторые члены в квадратных скобках уравнения (9) составляют не более нескольких процентов от первых, поэтому ими можно пренебречь. Взяв  $\sigma_1 = 1 + s\omega^2 t$  и поступив в остальном аналогично предыдущему случаю, получим

$$\bar{\xi}^2 = \frac{2Dt}{1 + s\omega^2 t} + \omega^4 r_0^2 p^2 t^2 \quad (10)$$

При  $s\omega^2 t \ll 1$  формула (10) идентична формуле (8) и оба соотношения практически эквивалентны уравнению (3). Некоторое различие ( $\bar{\xi}^2$  и  $r_0^2 t$ ), возможно, связано с использованием приближенного соотношения (6).

На рис. 2 представлены зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  фракций ПАН в ДМФА. Седиментация ПАН в ДМФА характеризуется сильной концентрационной зависимостью коэффициентов седиментации  $s = s(c)$  [14]. При значительном гидродинамическом взаимодействии эффект автосжатия является главным и происходит сужение границы с течением времени (кривые 5 и 6). При уменьшении гидродинамического взаимодействия сжатие становится меньше (кривая 4). Наконец, при незначительном гидродинамическом взаимодействии преобладает расширение границы за счет полидисперсности и диффузии (прямые 1–3), так что зависимости  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  имеют положительный наклон.

Учет диффузионного расширения границы при скоростной седиментации ПФФ в диметилформамиде — 0,25 г/дл LiCl. В работе предлагается способ учета диффузионного расширения границы при скоростной седиментации растворов ПФФ в ДМФА — 0,25 г/дл LiCl, позволяющий получить истинное распределение  $q(s)$  коэффициентов седиментации  $s$  по одному снимку, не прибегая к громоздкой процедуре экстраполяции кажущихся распределений  $q^*(S, t)$  или  $Q^*(S, t)$  ( $Q$  — интегральное распределение) к бесконечному времени.

Поскольку инкремент показателя преломления полимера в этом растворителе равен 0,303 мл/г, оказалось возможным проводить седиментационные опыты с нефракционированными образцами ПФФ при  $c = 0,05$  г/дл, угол фазоконтрастной пластиинки  $45^\circ$ .

Обычный метод [1, 2] устранения диффузионного расширения границы, практически достаточно проверенный, заключается в экстраполяции каждого распределения  $Q^*(S, t)$  к бесконечному времени  $1/t \rightarrow 0$ . Находя на графике значения коэффициентов седиментации  $S$  при постоянном  $Q^*$  в зависимости от  $1/t$ , по интерполяции находим значения  $s = S_{t=0}$  и в итоге получаем истинное распределение  $Q(s)$  коэффициентов седиментации. В качестве примера на рис. 3 изображены зависимости  $S$  от  $1/t$  для образца Б ПФФ в ДМФА — 0,25 г/дл LiCl,  $c = 0,05$  г/дл. Пря-

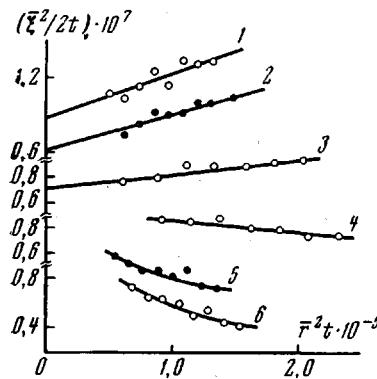


Рис. 2

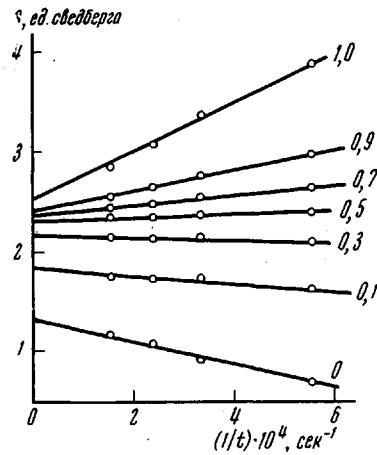


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\bar{\xi}^2 / 2t$  от  $r^2 t$  фракций поликарбонитрила в ДМФА.  $M \cdot 10^4 = 6,5$  (1, 2); 11, 2 (3, 4) и 20, 9 (5, 6); концентрация, г/дл: 1 — 0,099; 2 — 0,309; 3, 5 — 0,2; 4, 6 — 0,1

Рис. 3. Зависимость коэффициентов седиментации  $S$  при постоянном  $Q^*$  от  $1/t$  образца Б ПФФ в ДМФА + 0,25% LiCl,  $c = 0,05$  г/дл. Цифры у прямых — значения  $Q^*$

Рис. 4. Зависимости  $Y(s)$  от  $Q$  для образцов А и Б ПФФ

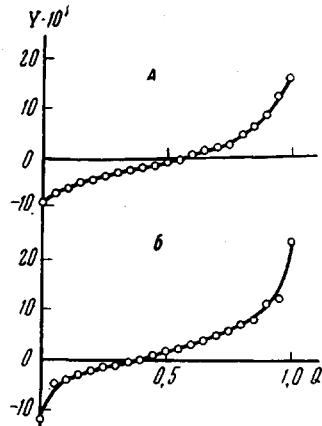


Рис. 4

мопаренность графиков дает некоторое основание для применения выводов теории Фудзиты [5] к этой системе. Интегрированием уравнения (5) по  $s$  получаем

$$Q^*(S, t) = Q(s) - \frac{1}{4\tau} \left[ \frac{q(s)}{s^2} - \frac{q'(s)}{s} \right] - \frac{3}{16\tau^2} \left[ \frac{4q(s)}{s^5} - \frac{3q'(s)}{s^4} + \frac{q''(s)}{s^3} \right], \quad (11)$$

где  $\tau$  определяется соотношением (5а).

Зависимость коэффициентов седиментации от времени при постоянном  $Q^*$  определяется уравнением

$$S = a_0 + a_1 / \tau + \dots, \quad (12)$$

где

$$a_0 = s, \quad a_1 = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{s^2} - \frac{q'(s)}{sq(s)} \right] \quad (12a)$$

Для гауссова распределения  $q(s)$  формула (12) примет вид

$$S = s + \frac{1}{4\tau} \left( \frac{1}{s^2} + \frac{s - s_m}{sp^2} \right), \quad (13)$$

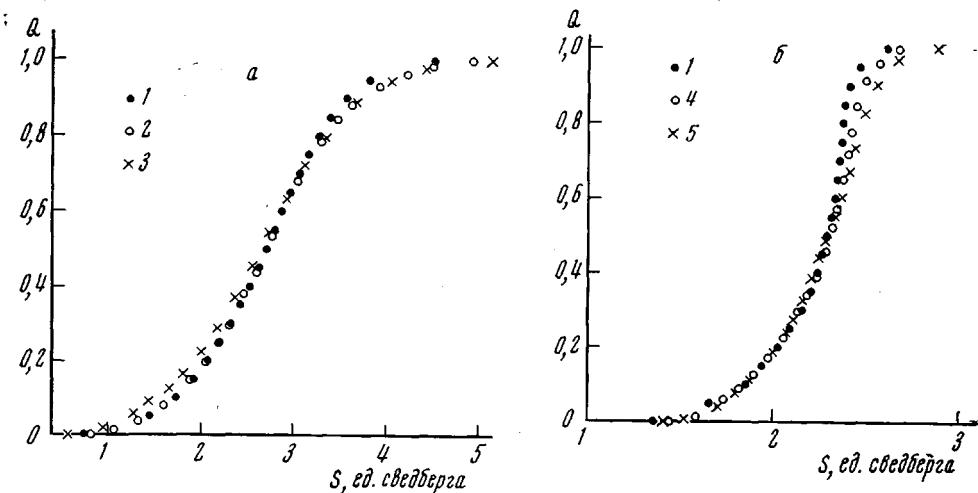


Рис. 5. Интегральные распределения  $Q(s)$  ПФФ для образцов А (а) и Б (б):  
1 — получено экстраполяционным методом, рассчитано из кажущихся распределений  $Q^*(S, t)$ ;  
2 — 3060, 3 — 3900, 4 — 4200 и 5 — 6600 сек.

где  $s_m$  — коэффициент седиментации в максимуме кривой,  $p$  — дисперсия гауссова распределения.

Очевидно, для хорошего растворителя соотношение (4) следует рассматривать как приближенное, т. е.

$$K \approx s \cdot D \quad (4a)$$

Фудзита [5] предложил находить  $K$  следующим образом. В соответствии с уравнениями (12) и (12a) наклон зависимости  $S$  от  $1/t Y(s)$  равен

$$Y(s) = - \left[ \frac{K}{\omega^4 r_0^2 q(s)} \right] \frac{d}{ds} \left[ \frac{q(s)}{s} \right] \quad (14)$$

Учитывая, что  $dQ = q(s) ds$ , получим

$$\int_{Q_0}^1 Y(s) dQ = Z = \frac{K}{\omega^4 r_0^2} \left[ \frac{q(s_0)}{s_0} \right], \quad (15)$$

где  $Z$  — площадь под кривой зависимости  $Y$  от  $Q$ , величины  $Q_0$ ,  $q(s_0)$ ,  $s_0$  соответствуют  $Y(s_0) = 0$ . Таким образом, по экспериментально определенным величинам  $Z$ ,  $q(s_0)$  и  $s_0$  по уравнению (15) можно рассчитать  $K$ . На рис. 4 представлены зависимости  $Y$  от  $Q$  для двух образцов ПФФ. Площадь под кривыми от 0 до 1 равна  $2Z$ . По результатам для трех нефракционированных образцов ПФФ получили  $K = (0,95 \pm 0,09) \cdot 10^{-19}$  и в дальнейшем это значение использовали в расчетах.

Заменяем распределение  $Q^*(S, t)$  или  $q^*(S, t)$ , характеризующееся средним коэффициентом  $\bar{S}$  и дисперсией  $p^*$

$$(p^*)^2 = \int_0^\infty (S - \bar{S})^2 q^*(S, t) dS, \quad (16)$$

на эквивалентное гауссово распределение с параметрами  $s_m = \bar{S}$  и  $p = p^*$ . В этом случае соотношение (13) несколько видоизменяется

$$S = s + \frac{1}{4\tau} \left( \frac{1}{s^2} + \frac{s - \bar{S}}{s(p^*)^2} \right) \quad (13a)$$

Используя ЭЦВМ «Проминь», по уравнению (13a), исходя из значений  $S$  кажущихся распределений  $Q^*(S)$ , рассчитывали коэффициенты седиментации  $s$  и находили истинное распределение  $Q(s)$ . На рис. 5 проведено сравнение интегральных распределений по коэффициентам седиментации, полученных экстраполяционным способом, с распределениями, вычисленными одноточечным методом из кажущихся распределений  $Q^*(S, t)$  по формуле (13a). В таблице даны некоторые характеристики сравниваемых кривых.

**Характеристики распределений  $Q^*(S)$  и  $Q(s)$  образцов А и Б ПФФ**

Образец	$t$ , сек	$p^*$ , ед. сведберга	$p$ , ед. сведберга	Ошибка, %	Образец	$t$ , сек	$p^*$ , ед. сведберга	$p$ , ед. сведберга	Ошибка, %
А	3060	0,889	0,754	5,2	Б	4200	0,352	0,238	2,4
	3900	0,812		1,8		6600	0,315		1,5

Как видно из рис. 5 и данных таблицы, с течением времени улучшается совпадение между «одноточечными» распределениями и экстраполяционной кривой. При мерно через 1 час после начала опыта расхождение не превышает 2—3%, что, по-видимому, вполне достаточно для практических целей.

Поскольку приблизительность, неточность исходных допущений для одноточечного метода кажется самоочевидной, то успех этого способа при учете диффузионного расширения границы растворов ПФФ в ДМФА — 0,25 г/дл LiCl нуждается в дополнительных пояснениях.

Как уже указывалось, теория Фудзиты [5] относится к седimentации не слишком полидисперсных полимеров в  $\theta$ -растворителях при отсутствии концентрационной зависимости коэффициентов седиментации, при этом  $K = \text{const}$ . Исследованные образцы ПФФ были не слишком дисперсны: распределения лежат в пределах ( $0 < s < 6$ ) ед. сведберга; их средневесовые молекулярные веса равны  $(80-180) \cdot 10^3$ ; для всех образцов  $p < 1$  ед. сведберга, а седиментационные опыты проводили с достаточно разбавленными растворами при  $c = 0,05$  г/дл, так что постоянство  $K$  для этих образцов, видимо, нельзя считать случайным.

Как видно из таблицы,  $p^*$  для образца Б значительно отличается от  $p$ , однако «одноточечные» распределения хорошо совпадают с экстраполяционным распределением. Здесь существенно то обстоятельство, что второй член в правой части уравнений (13) и (13а) является поправкой, и ошибка в величине  $p$  (заменена на  $p^*$ ) в меньшей степени отражается на значениях  $s$ . Очевидно, чем больше продолжительность центрифугирования, тем меньше разности между  $S$  и  $s$ ,  $p$  и  $p^*$  и тем большее оснований воспользоваться одноточечным приближением для учета диффузионного расширения границы.

По-видимому, рассмотренный метод целесообразнее всего применять к не высокомолекулярным и не слишком полидисперсным полимерам, когда диффузионным расширением границы нельзя пренебречь. Безусловно, особый интерес представляет применение этого способа для  $\theta$ -растворителей: в этом случае справедлива формула (4) и отсутствуют условия, связанные с использованием соотношения (4а) для полимеров в хороших растворителях.

#### Выводы

1. Исследованы зависимости  $\xi^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  фракций поли-*m*-фениленизофталамида в диметилформамиде (ДМФА), ДМФА + 0,25% LiCl и диметилацетамиде. Если для сравнительно коротких опытов продолжительностью 40—45 мин. поправку на разгон вводить прибавлением к основному времени  $1/3$  времени разгона, зависимости  $\xi^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  получаются вогнутыми к оси абсцисс. Если брать поправку по зависимости  $\ln \bar{r}$  от  $t$  или подгонкой в уравнении Фудзиты, получаются прямолинейные зависимости  $\xi^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$ , подчиняющиеся уравнению Бреслера — Френкеля.

2. Для полимеров, характеризующихся произвольной функцией распределения по коэффициентам седиментации  $q(s)$ , но не обладающих заметным количеством низкомолекулярных фракций, используя уравнения Фудзиты и Гостинга, получены соотношения для  $\xi^2$ , практически совпавшие с формулой Бреслера — Френкеля.

3. Функции  $\xi^2 / 2t$  от  $\bar{r}^2 t$  для фракций поликарилонитрила в ДМФА характеризуются либо отрицательным, либо положительным наклоном в зависимости от интенсивности гидродинамического взаимодействия.

4. Путем замены кажущегося распределения по коэффициентам седиментации  $Q^*(S, t)$  на эквивалентное гауссово распределение на основании теории Фудзиты предложено учитывать диффузионное расширение границы по одному снимку.

5. Применение этого метода для учета диффузионного расширения границы при седиментации нефракционированных образцов поли-*m*-фениленизофталамида в диметилформамиде — 0,25 г/дл LiCl,  $c = 0,05$  г/дл привело к совпадению одноточечных распределений с распределениями, полученными обычным экстраполяционным способом, в пределах погрешности 2—3% уже примерно через 1 час седиментации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 421.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 133.
3. L. J. Gosting, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1548, 1952.
4. T. Nomura, H. Fujita, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1701, 1965.
5. H. Fujita, Biopolymers, 7, 59, 1969.
6. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 175, 396, 1967; J. Polymer Sci., C23, 393, 1968.
7. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Совещание по седиментационному и гель-хроматографическому методам анализа МВР полимеров, НПО «Пласт-полимер», 1970, стр. 1.
8. J. E. Blair, J. W. Williams, J. Phys. Chem., 68, 161, 1964.
9. H. Fujita, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3598, 1956.
10. T. Kotaka, N. Donkai, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1457, 1968.
11. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A13, 1707, 1971.
12. С. Е Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 24, 2169, 1954.
13. J. W. Williams, R. L. Baldwin, W. M. Saunders, P. G. Squire, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1542, 1952.
14. J. Bisschops, J. Polymer Sci., 7, 81, 1955.

---

## BOUNDARY SPREADING DURING SEDIMENTATION OF POLYMER SOLUTIONS

I. K. Nekrasov

### Summary

The boundary spreading during sedimentation of polymer solutions has been studied both experimentally and theoretically. In the absence of appreciable hydrodynamic interaction, the boundary spreading obeys the Bresler — Frenkel' equation. A method of taking account of the diffusion boundary spreading from one picture has been elaborated on the basis of Fudjita's theory and checked for poly(*m*-phenylene) isophthalamide solutions in dimethylformamide-0,25 g/dl LiCl.

---