

**Относительные калибровочные коэффициенты
для олигомеров этиленимина**

Внутренний стандарт	Значение R в анализируемом олигомере $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ >\text{NR} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Относительный калибровочный коэффициент
β -Пиколин	H	1,0
»	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,0
Хинолин	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,4
»	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	1,4
»	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,4

ции таких многокомпонентных смесей образуется полимер сильно разветвленного строения. Возможность ГЖХ определения в полимерных смесях структурно-изомерных олигомеров, показанная в настоящей работе, позволяет исследовать процесс разветвления цепей при полимеризации этиленамина, начиная с самых ранних стадий.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
14 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтленимины, «Наука», 1972.
2. Сб. Синтез, свойства и практическое использование полиэтленимина, под ред. Д. С. Жука, П. А. Гембицкого, Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева, 1974.
3. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Химич. пром-сть, 1972, № 7, 502.
4. G. R. Dick, G. E. Hart, J. Macromolec. Sci., A4, 1301, 1970.
5. Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, Г. А. Мартазаева, Europ. Polymer J., 9, 559, 1973; Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, В. сб. Синтез, свойства и практическое использование полиэтленимина, Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева, 1974, стр. 19.

УДК 541(64+18.043.5)

ДИСПЕРСИЯ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ ГРАНИЦЫ

П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Э. У. Уринов

Исследовано расширение седиментационной границы во времени в растворах ряда разнообразных по химическому строению полимеров в зависимости от концентрации и угловой скорости вращения ротора. Показано сильное влияние этих параметров на дисперсию седиментационной границы в растворах как гибкоцепных, так и в особенностях жесткоцепных полимеров. Из экспериментальных данных получено аналитическое выражение, связывающее дисперсию седиментационной границы Δ^2 со временем, коэффициентом диффузии, дисперсией по константам седиментации, скоростью вращения ротора и концентрационным параметром $\Delta S = S_0 - S$. Из этого выражения вытекает, что удобным путем исключения влияния концентрации является экстраполяция значений Δ к $\Delta S = 0$, которая представляется линейной при небольших ΔS и при любых соотношениях диффузионного и полидисперсного расплывания седиментационной границы. В случае больших значений ΔS экстраполяционными параметрами предлагаются $(\Delta S)^{1.5}$ для диффузионного и $(\Delta S)^2$ для полидисперсного расширения седиментационной границы. Одновременно исключается искажающее влияние центробежного поля на определяемые параметры полидисперсности полимерных образцов.

Расширение седиментационной границы (изменение ее дисперсии по смещениям) во времени является источником информации о полидисперсности полимерных образцов. Известно, что на дисперсию седиментационной границы (ДСГ) существенное влияние оказывают также диффузия, концентрационные эффекты и величина центробежного поля, которые при изучении полидисперсности должны быть учтены [1-7]. Диффузионное расплывание седиментационной концентрационной границы исключается экстраполяцией к бесконечному времени. Общей же теории, учитывающей влияние концентрации и скорости вращения ротора на ДСГ, нет. Исключение влияния этих эффектов многоточечной экстраполяцией данных к нулевой концентрации требует большого числа седиментограмм, полученных при различных достаточно малых концентрациях. Ситуация усугубляется тем, что на ДСГ концентрация

Гидродинамические характеристики и параметры полидисперсности исследованных полимерных образцов

Образец №	Полимер	Фракция, №	Растворитель	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$D_0 \cdot 10^7$	k_s	$\sigma_s \cdot 10^{13}$	σ_s / S_0	$1 - b$	M_w / M_n
1	ПС	1	МЭК	2,1	35,0	1,5	3,5	5,2	0,15	0,50	1,09
2		2		0,41	15,5	3,5	0,8	1,3	≤0,09	0,50	≤1,03
3	ПФ+БС	1	ЦГ	2,3	16,0	1,66	3,1	2,3	0,14	0,40	1,13
4		2		0,17	5,3	2,3	0,16	0,55	0,10	0,40	1,06
5	ПХФС	1	Бензол	1,6	24,0	0,85	4,2	9,1	0,38	0,39	1,94
6	ПЕМИ	3	Бутилацетат	2,2	20,0	0,6	4,8	4,7	0,24	0,41	1,33
7	ПАЦН	1	Бензол	1,14	20,3	1,36	1,6	4,7	0,23	0,44	1,28
8	ТКЦ	1	Этилацетат	2,4	26,0	0,7	9,5	20,0	0,80	0,38	—
9		2		1,3	16,3	0,8	3,1	16,3	0,65	0,38	—

оказывает в несколько раз более сильное влияние, чем на коэффициент седиментации, и это влияние не может быть устранено работой в предельно разбавленных растворах, так как чувствительность даже интерференционных оптических систем для этой цели недостаточна. Знание характера концентрационной и скоростной зависимостей ДСГ значительно облегчило бы решение этой задачи и увеличило точность определения параметров полидисперсности. Имеющиеся в литературе [5, 6] общие выражения для ДСГ, однако, не всегда оправдываются на практике [7].

В данной работе предпринята попытка установления аналитического выражения взаимосвязи ДСГ с концентрацией и величиной центробежного поля из обширных экспериментальных данных (в гауссовом приближении) для уточнения путей определения истинных значений параметров полидисперсности полимерных образцов по данным скоростной седиментации.

Исследованы ДСГ в растворах ряда надежно охарактеризованных полимеров разнообразной химической структуры, макромолекулы которых имеют цепное, лестничное, частично лестничное или гребнеобразное строение. В частности, исследованы два стандартных образца (1, 2, таблица) полистирола (фирмы «Waters Associates Incorporation», Standard No. 61970 и 25166 соответственно) в метилэтилкетоне (МЭК), образцы 3, 4 полифенилизобутилсилексиоксана (ПФ+БС) [8] в циклогексане (ЦГ), образец 5 полихлорфенилсилексиоксана (ПХФС) [9] в бензole, образец 6 поли-N-изобутилмалеинимида (ПЕМИ) [10] в бутилацетате, образец 7 полиациенафтилена (ПАЦН) [11] в бензоле, образцы 8, 9 трикарбанилата целлюлозы [12] в этилацетате и некоторые другие полимеры.

Работа выполнена на аналитических ультрацентрифугах G-120, F-3130 и F-3170 («МОМ», Венгрия) при 20–25° и различных скоростях вращения ротора n . Использование ячеек с вкладышами такой толщины ($h=2-18 \text{ мкм}$), чтобы $ch=\text{const}$, повысило точность обработки диаграмм. Площадь под седиментационной кривой при различных значениях c в этом случае постоянна (при неизменных приборных параметрах), и на диаграммах непосредственно наблюдается влияние концентрации на ширину седиментационной границы (рис. 1). Применение поляризационно-интерферометрической приставки Цветкова [13] увеличило надежность обработки седиментограмм предельно разбавленных растворов.

Унимодальные седиментационные кривые аппроксимировали гауссовыми кривыми

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\Delta \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x-x_m)^2}{2\Delta^2} \right]$$

с дисперсией по смещениям $\bar{\Delta}^2 = \bar{x}^2 - (\bar{x})^2$.

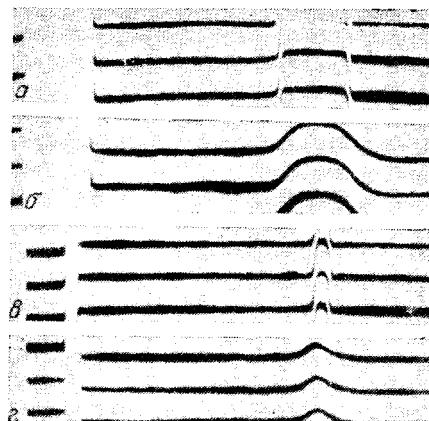


Рис. 1. Влияние концентрации на ширину седиментационной кривой образца ПММА в этилацетате с $M=23 \cdot 10^6$

Седиментационные диаграммы получены с помощью поляризационного интерферометра при величинах двояния шпатов 1,03 мкм (а, б) и 0,20 мкм (в, г) для растворов с концентрациями $c=0,3$ (а, в) и $0,05 \text{ г/дл}$ (б, г)

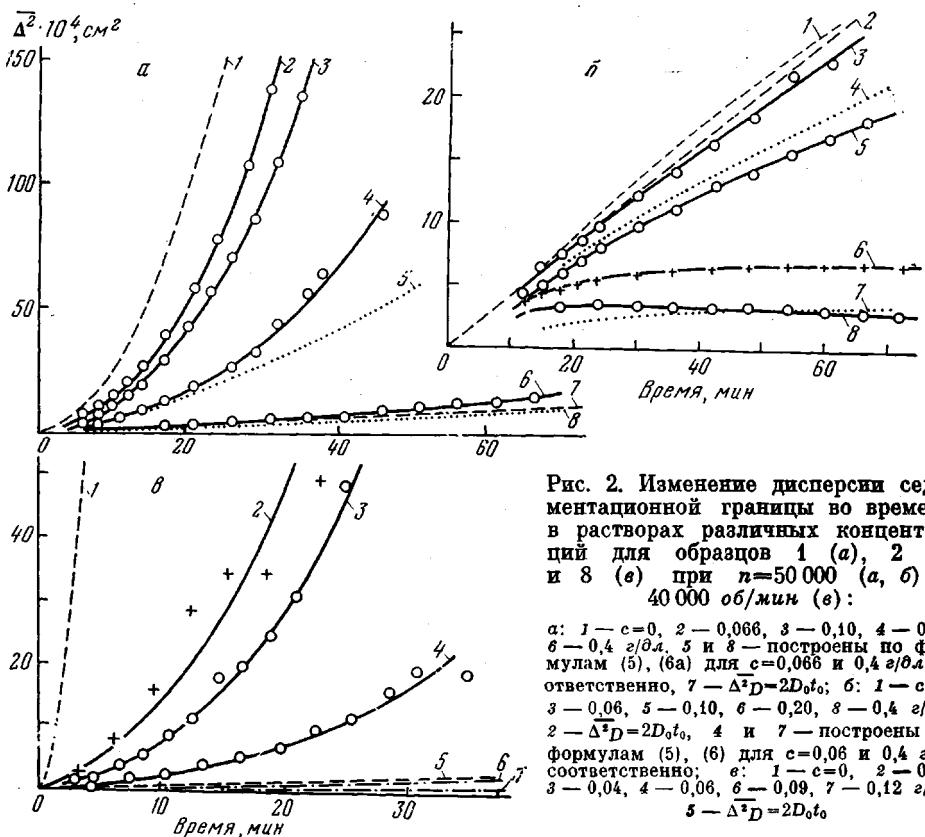


Рис. 2. Изменение дисперсии седиментационной границы во времени в растворах различных концентраций для образцов 1 (а), 2 (б) и 8 (в) при $n=50\,000$ (а, б) и $40\,000$ об/мин (в):

а: 1 — $c=0$, 2 — 0,066, 3 — 0,10, 4 — 0,20,
6 — 0,4 $\text{g}/\text{дл}$, 5 и 8 — построены по формулам (5), (6а) для $c=0,066$ и 0,4 $\text{g}/\text{дл}$ соответственно, 7 — $\Delta^2 D = 2D_0 t_0$; б: 1 — $c=0$,
3 — 0,06, 5 — 0,10, 6 — 0,20, 8 — 0,4 $\text{g}/\text{дл}$;
2 — $\Delta^2 D = 2D_0 t_0$, 4 и 7 — построены по формулам (5), (6) для $c=0,06$ и 0,4 $\text{g}/\text{дл}$ соответственно; в: 1 — $c=0$, 2 — 0,03,
3 — 0,04, 4 — 0,06, 6 — 0,09, 7 — 0,12 $\text{g}/\text{дл}$,
5 — $\Delta^2 D = 2D_0 t_0$.

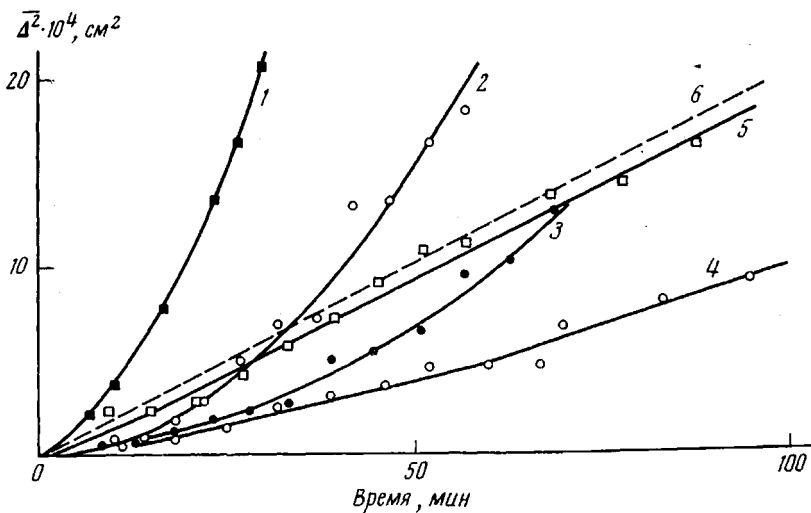


Рис. 3. Изменение дисперсии седиментационной границы во времени в различных центробежных полях для образца 1 при $c=0,27 \text{ g}/\text{дл}$;
 $n=50\,000$ (1), $40\,000$ (2), $30\,000$ (3), $20\,000$ (4), $8\,000$ (5) и 0 об/мин (6)

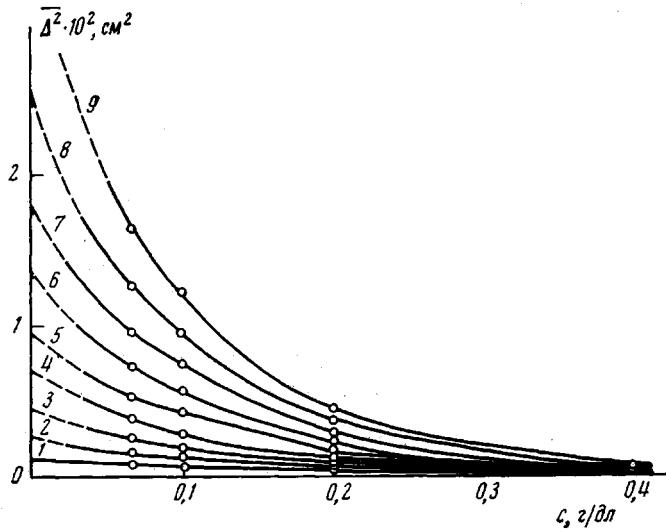


Рис. 4. Исключение концентрационного влияния на дисперсию седиментационной границы экстраполяцией к $c=0$ для образца 1; $n=50\,000$ об/мин, кривые 1–9 соответствуют моментам времени $t_0=400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000$ сек.

ДСГ вычисляли методом моментов: $\bar{\Delta}^2 = (m_2/m_1) - (m_1/m_0)^2$, где $m_i = \int_0^\infty x^i (\partial c / \partial x) dx$,

по площади под кривой Q и максимальной ординате H : $\bar{\Delta}^2 = 1/2\pi(Q/H)^2$, или по полуширине γ : $\bar{\Delta}^2 = 0,18\gamma^2$.

На рис. 2, 3 представлены изменения ДСГ во времени для некоторых образцов полимеров при различных концентрациях и скоростях вращения ротора. Искающее влияние обоих факторов должно быть исключено при расчете параметров полидисперсности. Однако учет его экстраполяцией к $c=0$ оказывается затруднительным, так как концентрационная зависимость ДСГ весьма нелинейна (рис. 4), и для надежной экстраполяции требуется достаточно большое число диаграмм, полученных при предельных разбавлениях.

ДСГ аддитивно складывается из дисперсий, обусловленных диффузией и полидисперсностью [14]

$$\bar{\Delta}^2 = \bar{\Delta}_D^2 + \bar{\Delta}_s^2 = 2D_0 t_0 + x_m^2 \omega^4 \sigma_s^2 t_0^2, \quad (1)$$

где x_m – абсцисса максимума седиментационной кривой, $\omega = 2\pi n / 60$ – угловая скорость вращения ротора ультракентрифуги (n – число оборотов ротора в минуту),

$\sigma_s^2 = \bar{S}_0^2 - (\bar{S}_0)^2$ – дисперсия по константам седиментации, t_0 – истинное время седиментации. При наблюдении скоростной седиментации в кювете с искусственной концентрационной границей в ДСГ входит также нулевая дисперсия $\Delta_0^2 \geq 0$: $\bar{\Delta}^2 = \Delta_0^2 + \bar{\Delta}_D^2 + \bar{\Delta}_s^2$, характеризующая качество наслаждания.

Идеальные условия, для которых справедливо уравнение (1), усложняются обычно концентрационными эффектами [1, 4]. Случай монодисперсного вещества, т. е. чисто диффузионного расширения седиментационной границы ($\bar{\Delta}^2 = \bar{\Delta}_D^2$) и концентрационной зависимости коэффициента седиментации $S(c)$ типа $S = S_0(1 - k_s c)$, рассмотренный Фуджитой [4, 15] и упрощенный в некотором приближении Ван Холлом [16], имеет вид

$$\left(\frac{1}{\bar{\Delta}_D} \right)^* = \frac{1}{\bar{\Delta}_D} \left(1 - \frac{\omega^2 St}{2} \right) + \frac{\sqrt{2\pi} x_0 \omega^2 S}{4D} \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) \left(\frac{k_s c}{1 - k_s c} \right) \left\{ 1 - \frac{\omega^2 St}{2} \right\}^2 + O(\omega^2 St^{1/2}) \quad (2)$$

При условии $\omega^2 St / 2 \ll 1$ оно преобразуется, и экспериментально фиксируемая ДСГ

$$(\bar{\Delta}^2)^* = \bar{\Delta}_D^2 / (1 + 0,32 x_0 \omega^2 \Delta S D^{-1/2} t^{1/2})^2; \quad \Delta S = S_0 - S \quad (3)$$

Из анализа кривых 4, 7 (рис. 2, б), построенных по уравнению (3), следует, что уравнение (3) Фуджиты – Ван Холда качественно удовлетворительно описывает влияние ω и ω^2 на ДСГ в случае монодисперсных полимерных образцов.

Более простое выражение точного решения Фуджиты получено Кавахарой [17].

$$(\overline{\Delta_D^2})^* = \overline{\Delta_D^2}(1-z)(1+S\omega^2t), \quad z=0,8x_0\omega^2\Delta St\Delta^{-1}, \quad (4)$$

условием применимости которого является $0 < z < 0,16$, или $\Delta > 5x_0\omega^2\Delta St$, т. е. оно применимо лишь при малых отличиях кажущегося $(\overline{\Delta_D^2})^*$ и истинного $\overline{\Delta_D^2}$ значений ДСГ, и в интересующем нас случае больших различий этих значений несправедливо.

По аналогии с уравнениями (3), (4) делались попытки учесть влияние концентрационных эффектов и величины центробежного поля на ДСГ и в случае полидисперсных образцов введением функций f и φ

$$(\overline{\Delta^2})^* = (\overline{\Delta_D^2})^* + (\overline{\Delta_s^2})^* = \overline{\Delta_D^2}/f(\omega, D, \Delta S) + \overline{\Delta_s^2}/\varphi(\omega, \Delta S, \sigma_s) \quad (5)$$

Исходя из решения Фуджиты – Ван Холда, были сделаны предположения, что [5]

$$\varphi=1, \quad f=(1+0,32x_0\omega^2\Delta SD^{-1}t^{1/2})^2 \quad (6)$$

или [6]

$$\varphi=f=(1+0,32x_0\omega^2\Delta SD^{-1}t^{1/2})^2 \quad (6a)$$

Положение кривых 5, 8 (рис. 2, а), построенных по уравнениям (5), (6а), показывает, однако, что предположение (6а) не согласуется с экспериментальными данными, что отмечалось и ранее в работе [7].

Для определения аналитического вида функций f и φ в уравнении (5) можно воспользоваться методом разделения переменных, который в нашем случае заключался в исследовании практических гомогенных образцов (случай чистой диффузии, $\Delta^2=\overline{\Delta_D^2}$), с одной стороны, и высокомолекулярных полидисперсных образцов с малым влиянием диффузии ($\Delta^2 \approx \overline{\Delta_s^2}$) – с другой.

Определение вида функции f . Образцы 2 и 4 можно считать практически монодисперсными ($\overline{\Delta_D^2} \gg \overline{\Delta_s^2}$). Экспериментально наблюдаемая в этом случае зависимость кажущейся ДСГ $(\overline{\Delta^2})^* = (\overline{\Delta_D^2})^* = \overline{\Delta_D^2}/f(\omega, D, \Delta S)$ от времени t_0 при разных концентрациях представлена на рис. 2, б. Если искать f в виде $f=(1+K\omega^\alpha\Delta S^\beta t^\gamma)^2$, то, сравнивая значения $(\overline{\Delta_D^2})^*$ и $\overline{\Delta_D^2}$ при фиксированных t_0 и различных значениях ΔS , получаем для обоих образцов показатель степени при ΔS $\beta=1,5 \pm 0,2$. Соответственно зависимость $(\overline{\Delta_D^2})^*$ от t_0 при фиксированных ΔS приводит к $\gamma=0,8 \pm 0,1$. Анализ зависимости ДСГ от времени при различных n для тех же образцов приводит к аналогичной зависимости от t_0 ($\gamma=0,8$) и $\alpha=2,0 \pm 0,2$ (Δ^{-1} линейно зависит от n^2). Вводя в уравнение для определения f коэффициент диффузии D в том виде, как он присутствует в уравнении (3), получаем для образцов 2 и 4

$$f=(1+K_1'D^{-1/2}\omega^2\Delta S^{1.5}t_0^{0.8})^2, \quad (7)$$

где $K_1'=3,8 \cdot 10^5$. Показатель степени $\gamma=0,8$, близкий к 0,5, соответствует уже отмеченному выше факту удовлетворительного описания зависимости $(\overline{\Delta_D^2})^*$ от t_0 решением уравнения (3). В то же время зависимость кажущихся значений ДСГ от ΔS оказывается более сильной ($\beta=1,5$).

Определение вида функции φ . Расплывание седиментационной границы в растворах образцов 1, 5 и 8 во времени обусловлено в основном их полидисперсностью (диффузия мала). ДСГ образца 1, временные зависимости которой при различных ω и n представлены на рис. 2, а и 3, также подвержена сильной концентрационной и скоростной зависимостям. Первая из них такова, что значение Δ^{-1} линейно зависит от $(\Delta S)^2$, причем из наклона прямой следует, что зависимость φ типа $\varphi=(1+K_2\omega^2\Delta S^2 t_0^k)^2$ во времени описывается членом $t_0^{0.3}$. Если из суммарной дисперсии $(\overline{\Delta^2})^*$ вычесть $(\overline{\Delta_D^2})^*$, рассчитанную по уравнениям (5), (7), то скоростная зависимость ДСГ $(\overline{\Delta^2})^*$ от t_0 и n (рис. 3) приводит к члену $t_0^{0.3}$ и зависимости ω^2 . Таким образом, для образца 1 получаем функцию φ

$$\varphi=(1+K_2\omega^2\Delta S^2 t_0^{0.3})^2 \quad (8)$$

Аналогичный вид функции φ был получен для образцов 5–9. Возможно, в K_2 входит σ_s : $K_2=K_3\sigma_s$ с коэффициентом $K_3 (1-10) \cdot 10^{28}$ для образцов 1,5–9.

Определенный характер зависимости f и φ от параметров ΔS , ω и t_0 подтверждается также данными для других исследованных полимерных образцов: полифенилсилексиоксана [18] с $M=7,5 \cdot 10^5$, полиметилакрилата [19] с $M=2,4 \cdot 10^6$, полиметилметакрилата с $M=23 \cdot 10^6$, полицетилакрилата [20] с $M=2,5 \cdot 10^6$ и политритиилоксиэтилметакрилата [21] с $M=(5,2-0,16) \cdot 10^6$. При этом в ряде случаев установленный выше характер функции f также использовали для исключения диф-

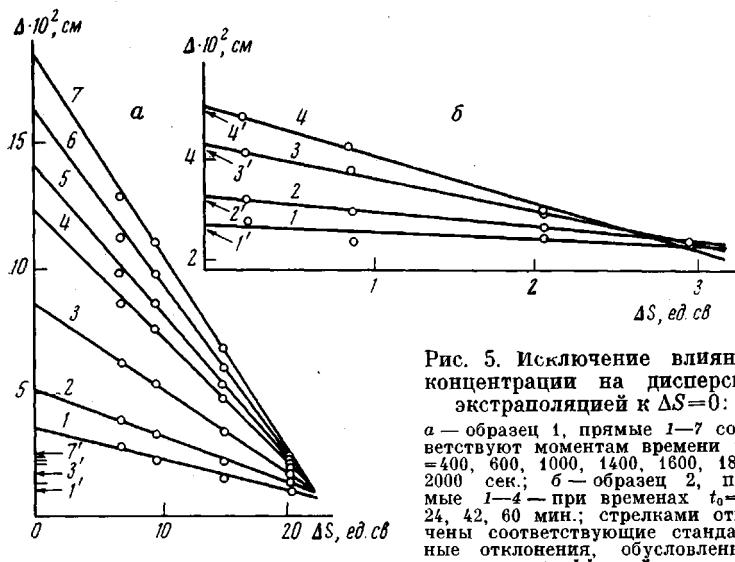


Рис. 5. Исключение влияния концентрации на дисперсию экстраполяций к $\Delta S=0$:

а — образец 1, прямые 1—7 соответствуют моментам времени $t_0=400, 600, 1000, 1400, 1600, 1800, 2000$ сек.; б — образец 2, прямые 1—4 — при временах $t_0=15, 24, 42, 60$ мин.; стрелками отмечены соответствующие стандартные отклонения, обусловленные диффузией

фузионной дисперсии $(\overline{\Delta^2})^*$ для изучения функции φ . Во всех случаях вид f и φ сохранялся. Наблюдавшийся больший разброс экспериментальных точек для ТКЦ (образцы 8, 9), не противоречащих, однако, выражениям (7) и (8), объясняется, возможно, не только их полимолекулярностью, но и полидисперсностью по степеням замещения образцов данного эфира целлюлозы. Эта неоднородность характеризуется иной концентрационной зависимостью $S(c)$, что может служить причиной отмеченного разброса. По этой же причине переход от σ_s/S_0 к параметру полимолекулярности M_z/M_w в данном случае представляется необоснованным.

Таким образом, поиски общего выражения ДСГ в виде уравнения (5) приводят к уравнению

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta^2})^* = & 2D_0 t_0 / (1 + K_1 \omega^2 \Delta S^{1.5} t_0^{0.8})^2 + \\ & + x_m^2 \omega^4 \sigma_s^2 t_0^2 / (1 + K_2 \omega^2 \Delta S^2 t_0^{0.3})^2 \end{aligned} \quad (9)$$

В соответствии с выражением (9) в случае чисто диффузионного процесса линейной является зависимость $(\Delta^*)^{-1}$ от $(\Delta S)^{1.5}$, в случае пренебрежимо малой диффузии — $(\Delta^*)^{-1}$ от $(\Delta S)^2$. Заметим, что в области $0 < x < 1.5$ функции $1/(1+x)^2$ и $1/(1+x)^{1.5}$ близки к функции $(1-kx)$, т. е. малое отличие показателей степени 1.5 и 2 при ΔS (уравнения (7), (8)) приводит к тому, что близкой к линейной должна быть зависимость стандартного отклонения Δ^* от параметра ΔS при любом соотношении членов уравнения (1), что и выполняется на практике (рис. 5) в большинстве экспериментов в растворах не слишком больших концентраций.

Последний вывод имеет, очевидно, важное практическое значение. Не возмущенные концентрацией значения стандартного отклонения $\Delta(t_i)$ отсекаются на оси ординат линейной зависимости Δ^* от ΔS . Соответствующие фиксированным моментам времени значения $\Delta_D(t_i)$ (стрелки на рис. 5) могут быть получены из седиментационного опыта при малой скорости вращения ротора (когда $\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_D^2} = 2D_0$). Истинное значение дисперсии по константам седиментации σ_s^2 получают из наклона зависимости $(\overline{\Delta^2} - \overline{\Delta_D^2})^{1/2}$ от $(x_m t_0)$, так как $(\overline{\Delta^2} - \overline{\Delta_D^2})^{1/2} = \omega^2 \sigma_s x_m t_0$. Для полимолекулярных веществ значение σ_s^2 связано с дисперсией по молекулярным массам σ_M^2 :

$$\begin{aligned} (\sigma_s/S_0)^2 &= (1-b)^2 (\sigma_M/M)^2 = \\ &= (1-b)^2 [(M_z/M_w) - 1], \end{aligned}$$

где $(1-b)$ — показатель степени в соотношении $S_0 = k_s M^{1-b}$. Предложенный путь определения σ_s^2 применим при любом соотношении $(\overline{\Delta^2})^*$ и $\overline{\Delta_D^2}$ в уравнении (5) в отличие от предложенного ранее в работе [7] учета эффекта автосжатия и исключения его влияния на определяемые характеристики полидисперсности экстраполяций σ_s^* к $c=0$, который ограничен условием $(\overline{\Delta^2})^* > \overline{\Delta_D^2}$.

Зависимость ДСГ от угловой скорости вращения ротора (уравнение (9)) для полидисперсных образцов представляется достаточно сложной (рис. 3). Однако зависимость эта становится слабой при малых концентрациях (из-за параметра ΔS^2) и исключается полностью при экстраполяции к $c=0$.

Получение уравнения (9) на основе исследования широкого набора разнообразных по структуре полимеров позволяет надеяться, что это уравнение имеет достаточно общий характер, равно как и вытекающие из него приемы определения истинных значений параметров полидисперсности полимерных образцов.

Отметим, что исключение искажающего влияния на ДСГ концентрации становится особенно важным при определении полидисперсности образцов жесткоцепных полимеров, коэффициенты седиментации которых менее чувствительны к изменению молекулярной массы. Соответственно немалая дисперсия по ММ приводит к значительно меньшей (для образца 5, например, почти в 2 раза) дисперсии по S_0 , чем в случае гибкоцепного полимера. Выявляются же концентрационными эффектами эта дисперсия (рис. 2, e) не в меньшей степени, чем у гибкоцепных полимеров (рис. 2, a), в силу того что (при равных ММ) значение концентрационного параметра k_s зависимости $1/S = (1/S_0)(1+k_s c)$ для жесткоцепных полимеров не меньше его значения для гибкоцепных (таблица).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. N. W. Pirie, Biol. Revs, 15, 377, 1940.
2. H. K. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, New York – London, 1959.
3. J. Johnston, A. Ogston, Trans. Faraday Soc., 42, 789, 1946.
4. H. Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, New York – London, 1962.
5. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 175, 396, 1967.
6. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б10, 491, 1968.
7. П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А15, 2787, 1973.
8. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, А. И. Григорьев, Высокомолек. соед., Б17, 319, 1975.
9. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, С. В. Бушин, Н. Н. Макарова, Р. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б17, 593, 1975.
10. В. Н. Цветков, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штениникова, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., А10, 903, 1968.
11. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. Н. Захарова, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Высокомолек. соед., А18, 2532, 1971.
12. H. Dautzenberg, K.-J. Linow, B. Philipp, Faserforsch. und Textiltechn., 23, 141, 1972.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; А9, 1249, 1967; В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А13, 2251, 1971.
14. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1502, 1953.
15. H. Fujita, J. Chem. Phys., 24, 1084, 1956; 31, 5, 1959.
16. K. E. van Holde, J. Phys. Chem., 10, 1952, 1960.
17. K. Kawahara, Biochem., 8, 2551, 1969.
18. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., А15, 2110, 1973.
19. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диценко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б15, 209, 1973.
20. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А13, 2226, 1971.
21. П. Н. Лавренко, Г. М. Павлов, Я. Отоупалова, Е. В. Корнеева, А. Е. Пороцкий, Высокомолек. соед., А17, 1522, 1975.