

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIII

# СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 11

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.(64 + 183)

### ОБ ОЦЕНКЕ ТОЛЩИНЫ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ, АДСОРБИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЕМ

*М. Н. Рафиков, В. В. Гузев, Г. П. Малышева*

Известно, что плотность упаковки полимерных молекул около поверхности наполнителя, т. е. в адсорбированном слое, меньше, чем вдали от него [1]. Толщину этого слоя оценивают разными методами [2, 3]. Мы предлагаем метод, излагаемый ниже, основанный на изучении плотности наполненных полимеров.

На рисунке показана зависимость средней плотности полимерной части  $\rho_c$  наполненных образцов от объемной доли наполнителя  $\varphi_n$  — аэросила.  $\rho_c$  рассчитывали, исходя из аддитивности объема полимерной части и объема наполнителя

$$\rho = \varphi_c \rho_c + \varphi_n \rho_n = (1 - \varphi_n) \rho_c + \varphi_n \rho_n,$$

откуда

$$\rho_c = \frac{\rho - \varphi_n \rho_n}{1 - \varphi_n}, \quad (1)$$

где  $\rho_n$  — плотность наполнителя;  $\rho$  — плотность наполненного образца;  $\varphi_c$  — объемная доля полимерной части.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации наполнителя  $\rho_c$  сначала уменьшается, а затем остается постоянной. Такую зависимость мы объясняем следующим образом. Так как плотность адсорбированного наполнителем слоя полимера меньше, чем плотность вдали от наполнителя, то  $\rho_c$  наполненного образца будет меньше плотности ненаполненного. С увеличением концентрации наполнителя увеличивается доля адсорбированного слоя, и поэтому  $\rho_c$  уменьшается. Начиная с некоторой концентрации наполнителя, когда весь полимер перейдет в состояние адсорбированного слоя, вся полимерная часть образцов, независимо от концентрации наполнителя, будет иметь одинаковую плотность, равную плотности адсорбированного слоя полимера  $\rho_a$ .

Зная концентрацию наполнителя в точке  $A$ , можно оценить толщину адсорбированного слоя  $\delta$  из соотношения

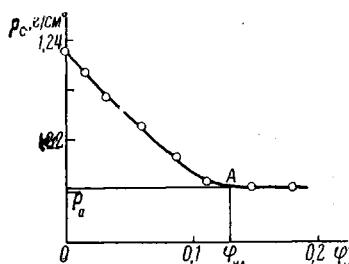
$$\frac{\bar{\varphi}}{\varphi_n} = \frac{\bar{v}/V}{v_n/V} = \frac{1/\pi D^3 n}{1/\pi d^3 n} = \left( \frac{D}{d} \right)^3, \quad (2)$$

где  $\bar{\varphi}$  — объемная доля наполнителя с адсорбированным слоем полимера;  $D$  — диаметр частицы наполнителя вместе с адсорбированным слоем полимера;  $d$  — диаметр частицы наполнителя (для аэросила  $d = 20 \text{ мк}$ );  $V$  — объем образца;  $\bar{v}$  — объем, занятый наполнителем вместе с адсорбированным слоем;  $v_n$  — объем, занятый наполнителем;  $n$  — число частиц наполнителя. Из (2) имеем

$$\frac{D}{d} = \sqrt[3]{\bar{\varphi}/\varphi_n} \quad \text{и} \quad D = d \sqrt[3]{\bar{\varphi}/\varphi_n} \quad (3)$$

Можно считать, что при концентрации наполнителя в точке  $A$  (рисунок) весь полимер переходит в состояние адсорбированного слоя, поэтому  $\bar{\varphi}_A = 1$ . Подставляя в (3) значения  $\bar{\varphi}_A$ ,  $\varphi_{nA}$ ,  $d$ , получим  $D = 20 \sqrt[3]{1/0,12} = 40 \text{ мк}$ . Отсюда

$$\delta = \frac{D - d}{2} = \frac{40 - 20}{2} = 10 \text{ мк}$$



Зависимость средней плотности полимерной части наполненных образцов от объемной доли наполнителя

## Выводы

1. Предложен метод оценки плотности и толщины адсорбированного наполнителем слоя полимера, основанный на изучении зависимости плотности наполненных образцов от концентрации наполнителя.

2. Выведено соотношение, позволяющее оценить толщину адсорбированного слоя полимера, в частности рассчитана толщина слоя пластифицированного поливинилхлорида, адсорбированного частицей аэросила, равная  $\sim 10 \text{ мк}$ .

Поступила в редакцию  
13 IV 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Коллоидн. ж., 24, 121, 1962.
3. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Симпозиум «Поверхностные явления в полимерах», Киев, 1969.

## DETERMINATION OF THE THICKNESS OF A POLYMER LAYER ADSORBED BY FILLER

*M. N. Rafikov, V. V. Guzeev, G. P. Malysheva*

### Summary

A method is proposed for estimation of the density and thickness of a polymer layer adsorbed by filler. The method is based on the examination of the dependence of the density of filled samples on the filler concentration. With increasing filler concentration, the mean density of the polymer part of filled samples, calculated according to the additive scheme, at first diminishes, but beginning with a certain concentration remains constant. The maximum density corresponds to the density of the adsorbed polymer layer and to the state when the packing of spheres-particles of filler together with adsorbed polymer layer is densest. A formula has been deduced for evaluation of the density of an adsorbed polymer layer. The density of a layer of plasticized poly(vinyl chloride) adsorbed by an aerosil particle has been calculated and found equal to  $\sim 10 \text{ m}\mu$ .

УДК 541.64 : 539.107

## МЕТОД ФИКСИРОВАННОЙ КООРДИНАТЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ ШИРОКИХ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИЕЙ В ГОРЯЧИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев*

Известно, что для перехода от седиментационных диаграмм к распределениям по седиментационным коэффициентам используют общее соотношение

$$q_w(S) = q_w(x) \left( \frac{x}{x_0} \right)^2 x \omega^2 t \quad (1)$$

Обычно для расчета используют «развертку по радиусу» ( $x$ ), т. е. из нескольких седиментационных диаграмм исключают время, согласно [1]. В случае очень широких молекуллярно-весовых распределений (МВР) (с  $M_w/M_n$  порядка 10 и выше) возникают чисто технические трудности, связанные с размазыванием гравиентных кривых, искажением базисной линии и потерей тяжелых фракций. Эти трудности усугубляются при седиментации плохо растворимых полимеров в горячих растворителях из-за искажений вблизи мениска и дна. Для сведения к мини-