

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-

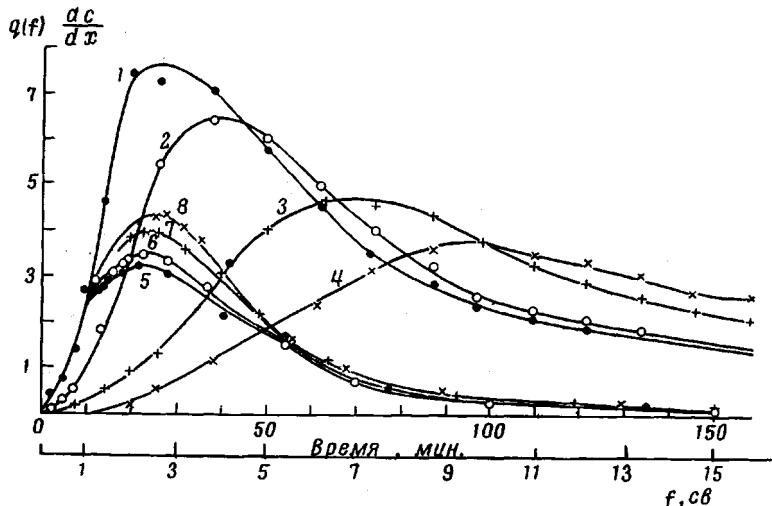


Рис. 1. Развертка по времени (1—4) и распределение по коэффициентам флотации (5—8) для различных фиксированных координат промышленного образца полиэтилена:

$x = 7, 14$ (1, 5), $7, 12$ (2, 6), $7, 05$ (3, 7) и $6, 97$ см (4, 8)

муму этих трудностей одним из нас было предложено заменить развертку по x разверткой по времени, измеряя высоту градиентной или концентрационной кривой при фиксированном значении x_f , выбранном в области кюветы, где все искажения минимальны. Переход от кривой $q_w(x_f(t))$ к $q_w(S)$ производится по той же формуле (1).

Рис. 1 и 2 иллюстрируют применение этого принципа. Определялось МВР промышленного образца полиэтилена. Растворитель а-бромнафталин [2], температура опытов 110° , $v = 40\,000$ об/мин. В этих условиях происходит обратная седиментация (всплытие), что не имеет принципиального значения для суждения о месте, однако, надо помнить, что при этом имеет место не секториальное разбавление [1], а концентрирование, и в (1) координату мениска x_0 следует заменить на координату дна x_b .

Сравнение с данными фракционирования показывает, что метод фиксированной координаты дает реалистическое МВР, тогда как обычный расчет разверткой по x приводит к катастрофическому зауживанию МВР по сравнению с реальным

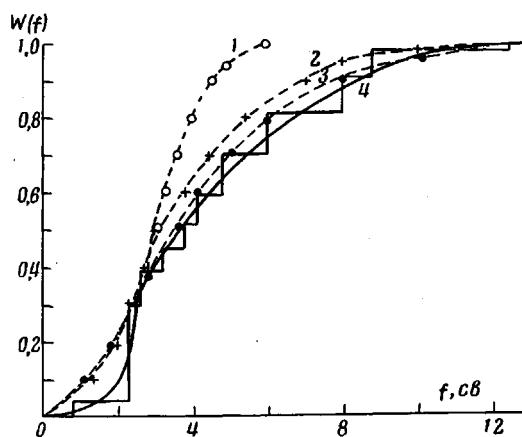


Рис. 2. Интегральные кривые распределения по коэффициентам флотации промышленного образца полиэтилена:

1 — обычный метод расчета, 2, 3 — метод фиксированной координаты ($x = 6,97$ и $7,14$ см); 4 — по результатам фракционирования

(рис. 2). Высота максимума на кривых $q_{w, z_f}(t)$ убывает по мере удаления фиксированной координаты от линии начала седиментации (рис. 1). Метод фиксированной координаты может оказаться удобным и при использовании для регистрации автоматических счетно-решающих устройств.

Выходы

Показано, что при определении молекулярно-весового распределения промышленного полиэтилена скоростной седиментацией в горячих растворителях метод фиксированной координаты дает более точные результаты, чем обычные методы расчета.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
17 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
2. H. W. McCormick, J. Polymer Sci., A1, 103, 1963.

FIXED COORDINATE METHOD IN DETERMINATION OF BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION BY FAST SEDIMENTATION IN HOT SOLVENTS

S. Ya. Frenkel, M. P. Platonov, V. M. Belyaev

Summary

The fixed coordinate method has been proved to be more accurate than the usual calculation technique in the determination of molecular weight distribution of a commercial polyethylene by the fast sedimentation in hot solvents.
