

8. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. E. Johnson, J. Polymer Sci., C16, 13, 1967.
9. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., B4, 707, 1966.
10. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 987, 1967.
11. C. L. Rohr, J. Polymer Sci., 5, A-2, 547, 1967.
12. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968.
13. T. E. Muller, W. J. Alexander, J. Polymer Sci., C21, 283, 1968.
14. D. J. Harmon, J. Polymer Sci., C8, 243, 1965.
15. J. H. Duerksen, A. E. Hamielec, J. Polymer Sci., C21, 83, 1968.
16. H. W. Osterhoudt, L. N. Ray, J. Polymer Sci., 5, A-2, 569, 1967.
17. L. Segal, J. Polymer Sci., C21, 267, 1968.
18. О. Г. Тараканов, П. А. Окунев, Высокомолек. соед., 4, 683, 1962.
19. П. А. Окунев, О. Г. Тараканов. Химич. волокна, 1963, № 6, 44.
20. Цянь Жэнь-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 172.

**USING GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY TO DETERMINE
THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF SECONDARY CELLULOSE
ACETATES**

P. A. Okunev, C. P. Dorofeev, Z. A. Kudryavtseva, O. G. Tarakanov

Summary

The possibility of using gel permeation chromatography to determine the molecular weight distribution of secondary cellulose acetates is shown. Polystyrene gels were used to fill up the columns. A comparison is made of using tetrahydrofuran and acetone to wash polymer from the column. The increased effectiveness of molecule size separation by using longer columns is shown.

УДК 541.64:532.77

**О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ФЛОРИ — ХАГГИНСА ПО ЭНЕРГИЯМ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ
РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

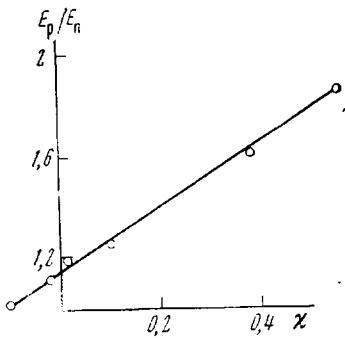
B. P. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская

Параметр взаимодействия Флори — Хаггинса χ определяется на основе различных классических физико-химических методов: осмометрии, измерений упругости пара над растворами, измерений светорассеяния растворами (через второй вириальный коэффициент). Кроме этого, предложено несколько косвенных методов: по равновесному набуханию слегка спущего полимера [1], по характеристической вязкости полимера в данном растворителе и в θ -растворителе [2], по понижению температуры плавления в данном растворителе [3, 4]. Все эти методы более или менее сложны в экспериментальном отношении. Нам представляется, однако, возможным в некоторых случаях оценивать величину χ более простым способом.

Ранее мы обнаружили [5] экстремальный характер зависимости энергии активации вязкого течения растворов поливинилхлорида (ПВХ) в различных пластификаторах от параметра взаимодействия Флори — Хаггинса, и высказали предположение, что одной из существенных причин появления максимума на кривых $\Delta E - \chi$ может быть экстремальный характер зависимости энергии активации вязкого течения самих пластификаторов от параметра χ .

Определенные нами энергии активации вязкого течения пластификаторов, перечисленных в работе [3], и дополнительно дигексилфталата, и были сопоставлены с энергиями активации вязкого течения растворов ПВХ в пластификаторах и с параметром χ .

Представленная на рисунке зависимость отношения энергии активации вязкого течения рас-



Зависимость отношения энергии активации вязкого течения растворов к энергии активации вязкого течения пластификаторов E_p/E_n от параметра взаимодействия χ

тволов к энергии активации вязкого течения пластификаторов от χ не имеет экстремума, что подтверждает высказанное ранее предположение. Простота зависимости и доступность определения величин энергии активации вязкого течения растворов и растворителей дают возможность определить параметр взаимодействия χ сравнительно простым методом, по крайней мере для определенного круга растворителей, в данном случае фталатов.

Выводы

1. Изучена зависимость отношения энергии активации вязкого течения растворов поливинилхлорида к энергии активации вязкого течения пластификаторов от параметра взаимодействия Флори — Хаггинса χ .

2. Простота определения величин энергии активации вязкого течения растворов и растворителей дает возможность определить χ .

Поступила в редакцию
29 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Doty, H. S. Lable, J. Polymer Sci., 1, 90, 1946.
2. G. M. Bristow, W. F. Watson, Trans. Faraday Soc., 54, 1742, 1958.
3. C. E. Anagnostopoulos, A. J. Coran, H. K. Jamrath, J. Appl. Polymer Sci., 4, 181, 1960.
4. B. Jasse, Rev. gén. caoutchouc, 5, 393, 1968.
5. Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская, Высокомолек. соед., 11, 412, 1969.

ON THE POSSIBILITY OF DETERMINING THE PARAMETER OF FLORY—HUGGINS INTERACTION FROM THE ACTIVATION ENERGIES OF THE VISCOS Flow OF POLYVINYLCHLORIDE SOLUTIONS

B. P. Shtarkman, T. L. Yatsyintina, V. L. Balakirskaya

Summary

The dependence of the ratio of activation energies of the viscous flow of polyvinylchloride solutions to the activation energies of the viscous flow of plasticizers on χ was studied. The easiness of determining the activation energies of the viscous flow of solutions and solvents makes it possible to determine the interaction parameter χ .

УДК 541.64:539.37/38

О ТЕПЛОВОМ ИЗЛУЧЕНИИ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ

П. Ю. Бутягин, В. В. Гаранин

Энергетическая и энтропийная составляющие напряжения в деформируемом полимере характеризуются различными по знаку и величине тепловыми эффектами и временами релаксации. Эти параметры можно измерить простым, чувствительным и малоинерционным методом регистрации теплового излучения. Установка состоит из приспособления для одностороннего растяжения пленок, приемника инфракрасного излучения — болометра БМК-3, усилителя сигнала и регистрирующего устройства. Чувствительность $\sim 10^{-3}$ град/мм шкалы, постоянная времени при регистрации сигнала осциллографом -10^{-2} сек., а электронным самопищущим потенциометром ~ 1 сек.

Серия кривых изменения температуры пленки капрона при быстром нагружении, выдержке под нагрузкой и последующей разгрузке показана на рисунке, а. Образец сначала всегда охлаждается (участок АБ, $t \sim 1$ сек.), что связано с преобладанием энергетической составляющей напряжения в момент приложения нагрузки. Дальнейшее повышение температуры (участок ВВ) отражает изменение природы действующего напряжения: постепенное увеличение энтропийной составляющей; параллельно часть подведенной энергии превращается в тепло. На участке ВГ скорость теплообмена с окружающей средой больше скорости тепловыделения, и температура образца постепенно возвращается к комнатной.

Стрелкой на всех графиках отмечен момент разгрузки. Пока напряжение и время выдержки пленки под нагрузкой малы, т. е. пока энтропийная составляющая