

Температуру в термостате необходимо поддерживать с долговременным отклонением меньше чем $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ °. Быстрое регулярное колебание температуры в ванне в пределах тысячных долей градуса с периодом в несколько секунд при измерении больших времен истечения почти не проявится.

Точность автоматической дозировки растворителя при дозированном объеме от 2 до 3 мл не превышает $\pm 0,2\%$.

Описанная аппаратура работает с 1969 г. В течение нескольких лет эксплуатации она себя вполне оправдала, и использованная степень автоматизации была нами признана оптимальной.

Институт физической химии
и электрохимии им. Я. Гейровского
Прага

Поступила в редакцию
21 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Jones, S. Tally, J. Amer. Chem. Soc., 55, 624, 1933.
2. G. Jones, S. M. Christian, J. Amer. Chem. Soc., 61, 82, 1939.
3. G. Goldfinger, W. Greatbach, Instrum. and Automat., 30, 88, 1957.
4. K. Kirchnet, Chem.-Ingr.-Techn., 31, 525, 1959.
5. M. Кришевский, Б. Палхинский, Высокомолек. соед., 3, 936, 1961.
6. T. Erdey-Gruz, D. Berkay, O. Kaposi, B. Rozsondai, Acta Chim. Hung., 31, 385, 1962.
7. B. J. Steel, J. Scient. Instrum., 42, 751, 1965.
8. J. Leray, Ph. Gramain, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 976, 1965.
9. J. H. Larkins, J. D. Perrings, G. R. Shepherd, B. J. Noland, J. Chem. Educ., 42, 555, 1965.
10. K. G. Lawrence, Chem. Ind., 1966, 1338.
11. Auto-Viscometer, Model 5901A, Hewlett-Packard/F & M Scientific Division, Avondale, Pennsylvania, USA.
12. Viscometer Reader, Rehovoth Instruments Ltd., Rehovoth, Israel, Israel.
13. T. W. Mai, C. E. Foverskov, K. Bak, Acta Chem. Scand., 24, 1307, 1970.
14. Ph. Gramain, R. R. Libeyre, J. Appl. Polymer Sci., 14, 383, 1970.
15. FICA, F-78 Le Mesnil-Saint-Denis, Yvelines, France.
16. B. Matyska, M. Svestka, Чехосл. пат. 141173, 1971.

УДК 541.64:539.107

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДЛИННОЦЕПНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

В. П. Будтов, В. М. Беляев, Г. А. Отрадина

Рассчитаны зависимости параметров разветвленности g и h от числа веток f и от соотношения между длиной ветки и длиной хребта для гребнеобразно разветвленного полимера. Показано, что использование соотношений для g и h , не учитывающих длину веток, приводит к неверной оценке числа веток. Построена nomограмма, позволяющая определить по экспериментально определенным радиусам инерции и коэффициентам поступательного трения число узлов ветвления и отношение длины ветки к длине хребта для гребнеобразных макромолекул.

Определение параметров разветвленности макромолекул и влияние ее на свойства полимеров является одной из нерешенных задач физико-химии полимеров [1]. Обычно длинноцепную разветвленность характеризуют числом веток f в макромолекуле. Однако, как указывалось в работах [2–5], необходимо определять и другие параметры длинноцепной разветвленности: длины и полидисперсность основной и боковых цепей, распределение числа веток по молекулярному весу и т. д. Для некоторых полимеров, таких как поливинилпиперат, были разработаны методы детального определения параметров длинноцепной разветвленности с помощью проведения реакций омыления и реацетилирования и определения молекулярных весов продуктов [4, 5].

В данной работе на основе проведенных расчетов предлагается метод определения числа и длины веток при изучении размеров и поступательного трения гребнеобразных макромолекул.

Разумеется, модель гребневидной макромолекулы не вполне соответствует реальным статистически разветвленным цепям, где «хребет» и «ветви» по существу неотличимы. Однако в условиях слабой разветвленности, как в упомянутых работах с поливинилацетатом [4, 5], гребнеобразная модель является достаточно хорошим приближением для сравнительных оценок.

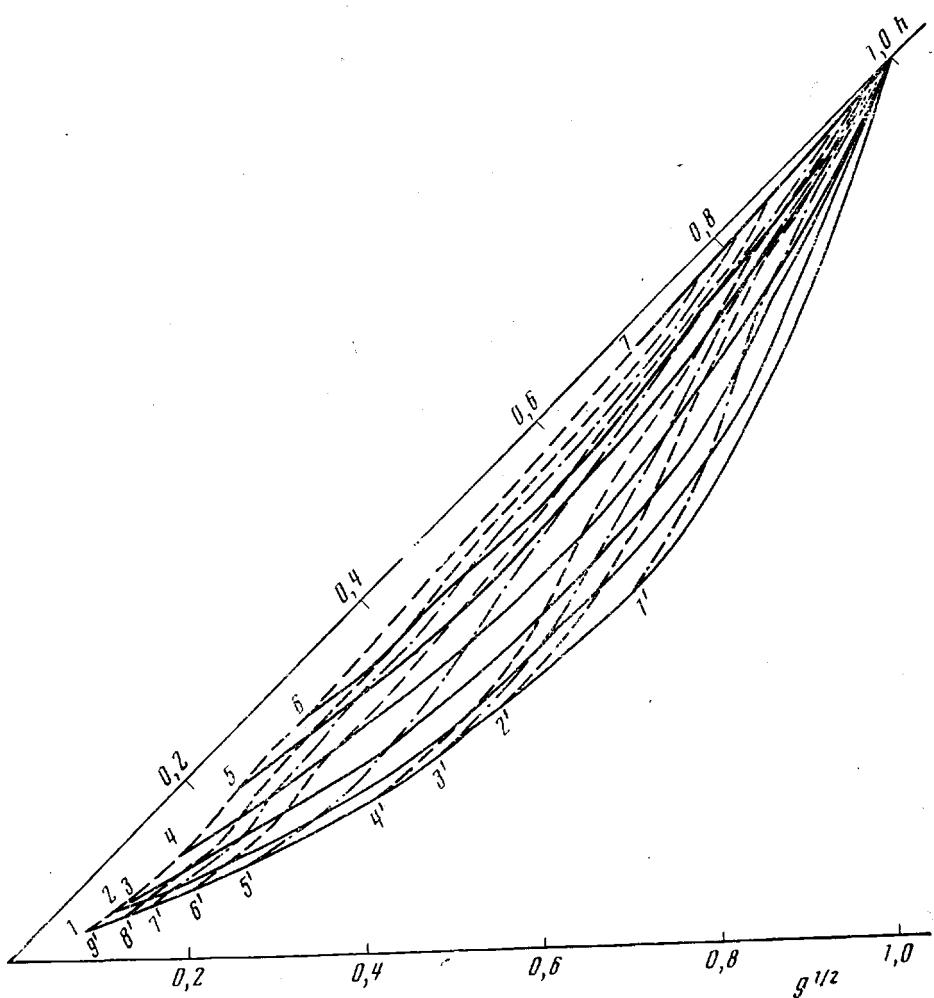


Рис. 1. Зависимость фактора $g^{1/2}$ от h в косоугольной системе координат. Сплошные кривые – постоянные значения γ , пунктирные – постоянные значения f
 $\gamma=10^{-3}$ (1), 10^{-2} (2), $2 \cdot 10^{-2}$ (3), $5 \cdot 10^{-2}$ (4), 10^{-1} (5), $2 \cdot 10^{-1}$ (6), 1 (7), $f=10$ (1'), 20 (2'), 30 (3'), 50 (4'), 100 (5'), 200 (6'), 300 (7'), 500 (8') и 1000 (9')

Для характеристики длинноцепной разветвленности можно ввести величины g и h

$$g = \frac{R_p^2}{R_\lambda^2}, \quad h = \frac{F_p}{F_\lambda}, \quad (1)$$

где R_p^2 , F_p и R_λ^2 , F_λ – квадраты радиусов инерции и коэффициенты поступательного трения разветвленных и линейных макромолекул одного молекулярного веса соответственно. Для монодисперсных образцов эти величины зависят от числа и длины боковых цепей. Мы не рассматриваем изменение термодинамической жесткости при вариации параметров разветвленности, хотя эти эффекты могут быть значительными [6].

В работах [2, 3] были получены соотношения между g и h и f , γ (γ – отношение длины ветви к длине хребта) для гребнеобразных макромолекул с одинаковыми

ветвями и случайным расположением веток вдоль хребта при неизменной термодинамической жесткости

$$g = (1+f\gamma)^{-3} \{1+2f\gamma + (2f+f^2)\gamma^2 + (3f^2-2f)\gamma^3\} \quad (2)$$

$$h^{-1} = (1+f\gamma)^{-3/2} \left\{ 1 - f\gamma^{3/2} + \frac{4}{5} f T_0(\gamma) + \frac{4}{35} f(f-1) [T_1(2\gamma) - 2T_1(\gamma)] \right\}, \quad (3)$$

$$\text{где } T_m(x) = (1+x)^{m+5/2} - \left(1 + \frac{7m}{2} x^{1/2} + x^{m+\frac{5}{2}} \right), \quad m=0; 1; x=\gamma; 2\gamma.$$

С помощью ЭВМ «Минск-22» и ИВЦ НПО «Пластополимер» были рассчитаны величины g и h при изменении f от 1 до 10^3 и γ от 1 до 10^{-3} по соотношениям (2) и (3). Из рис. 1 видно, что эти зависимости описывают сложными поверхностями. Сечение полученных поверхностей $h(f, \gamma)$ и $g(f, \gamma)$ плоскостями $h=\text{const}$, $g=\text{const}$ дает кривые, устанавливающие связь между g и h от f и γ . Это означает, что вычисление числа веток f^* по соотношениям, приведенным в работе [7], не учитывающим длину веток, может давать неверную информацию о длинноцепной разветвленности. Так, например, одно и то же число f^* могут иметь образцы с существенно различными значениями g и h . Соотношения, полученные в работе [7], подразумевают, что с изменением числа веток изменяется и их длина. На рис. 2 нанесены зависимости h и g от f по соотношениям, данным в работе [7] с $\gamma = 1/(1+f)$. Эти кривые лежат на полученных поверхностях.

Поскольку g и h зависят различным образом от f и γ , это дает возможность по экспериментально определенным значениям g и h определять f и γ . Однако в аналитическом виде невозможно представить зависимости $f(g, h)$ и $\gamma(g, h)$. Поэтому на рис. 1 приведена зависимость $g^{1/h}$ от h в коосугоальной системе координат при заданных параметрах f и γ . Таким образом, nomogramma

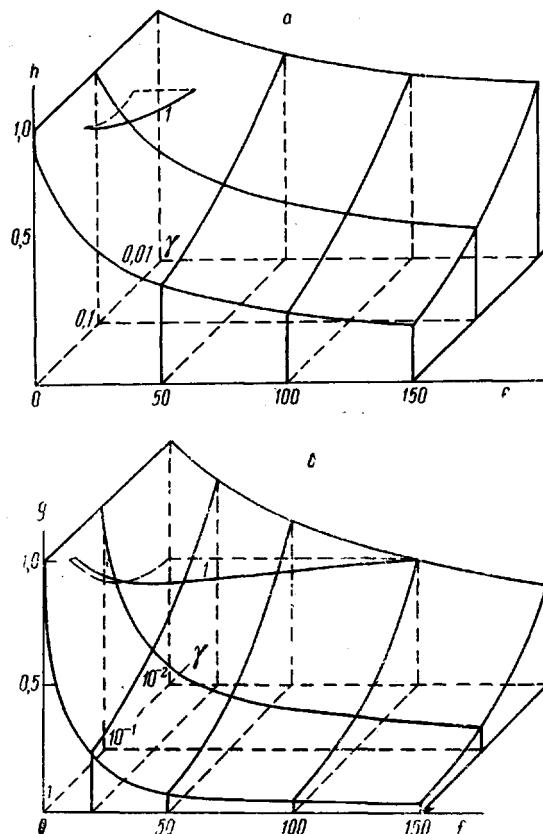


Рис. 2. Зависимость факторов h (а) и g (б) от параметров разветвленности f и γ . Кривая I построена по данным работы [7]

(рис. 2) по экспериментально определенным радиусу инерции, коэффициенту диффузии или седиментации монодисперсного образца позволяет определить число и длину веток гребнеобразного полимера.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
23 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Berry, E. F. Cassasa, Polymer Preprints, 13, 2, 1971.
2. E. F. Cassasa, G. C. Berry, J. Polymer Sci., 4, A-2, 881, 1966.
3. G. C. Bergg, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1551, 1968.
4. Н. М. Домарева, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б13, 506, 1971.
5. В. П. Будтов, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., Б15, 604, 1973.
6. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Высокомолек. соед., А13, 2011, 1971; Т. Кадыров, А. Н. Черкасов, И. А. Барановская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А9, 2094, 1967; В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., А10, 943, 1968.
7. M. Kurata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934, 1964.