

На рис. 2, а представлена зависимость объема от температуры, полученная на линейном высокомолекулярном ПЭ с узким ММР, масса образца ~ 1 г. Температуры превращения из орторомбической фазы в высокобарическую T_1 и плавления высокобарической фазы $T_{\text{пл}}$ хорошо согласуются с этими же температурами, полученными ранее нами методом ДТА [6]. Разработанный метод пригоден также для изучения кинетики изотермической кристаллизации при высоких давлениях (рис. 2, б). По нашим оценкам точность измерения температуры по дилатометрической кривой не ниже $\pm 1^\circ$, изменения объема $\pm 2\%$.

Авторы выражают благодарность Ю. А. Зубову за постановку задачи, внимание и интерес к работе, а также сотруднику группы высоких давлений Института кристаллографии АН СССР В. А. Иванову за консультации при разработке дилатометра.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Макаренко, В. А. Иванов, С. М. Стишов, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 3, 202.
2. В. А. Сокольский, Н. М. Котов, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Ф. Я. Фролов, О. С. Веселов, Высокомолек. соед., А16, 1420, 1974.
3. В. А. Иванов, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, В. И. Федосимов, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 6, 195.
4. M. L. McDaniel, S. E. Babb, Jr., G. J. Scott, J. Chem. Phys., 37, 822, 1962.
5. В. П. Бутузов, М. Г. Гоникберг, С. П. Смирнов, Докл. АН СССР, 89, 651, 1953.
6. Н. М. Котов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, А. Л. Ефремов, Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская, А. Н. Озерин, В. И. Селихова, В. А. Сокольский, В. С. Ширец, Высокомолек. соед., А17, 1141, 1975.

УДК 541.64:539.199

О ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ИНВАРИАНТАХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИМЕРОВ

В. П. Будтое

Проведен расчет гидродинамических инвариантов для негауссовых, полидисперсных гауссовых образцов полимеров. Показано значительное влияние полидисперсности образца на величины инвариантов и незначительное – негауссовости макромолекул.

Хорошо известно, что определенные сочетания таких гидродинамических величин, как характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты седиментации S и диффузии D , а также молекулярной массы M могут давать инвариант A для растворов высокомолекулярных цепных молекул, не зависящий от качества растворителя и химического строения мономерного звена

$$A = \frac{\eta_0 S [\eta]^{1/2}}{(1 - \bar{v} \rho) M^{2/3}} = \frac{D \eta_0 ([\eta] M)^{1/2}}{k T}, \quad (1)$$

где η_0 , ρ – вязкость и плотность растворителя, \bar{v} – удельный парциальный объем, k – постоянная Больцмана, T – температура, $^{\circ}\text{К}$. Более того, экспериментально было показано, что A сохраняет свою величину (в пределах экспериментального разброса) для низкомолекулярных гибкоцепных [1] и для жесткоцепных макромолекул [2], что противоречило ранним теоретическим работам [3].

На рис. 1 приведены расчетные значения A для цепных молекул как функции контурной длины L от олигомеров до высокомолекулярных цепей, т. е. конформация цепи изменялась от жесткого стержня до гауссова клубка. Расчет проводился по формулам, приведенным в работах [4–6] для цепей с величиной статистического сегмента Куна $A_k=2$ и 200 a , где a – гидродинамический поправочный ($[\eta]$ была выражена в dl/g). Здесь же приведена зависимость A как функция отношения P осей эллипсоида [1].

Величина A для шара равна $0,98 \cdot 10^7$, для гауссовой цепной макромолекулы – $1,26 \cdot 10^7$, а для эллипсоидов A растет с увеличением P . Для достаточно «толстой» цепи ($A_k=2 a$) A монотонно возрастает от $0,98 \cdot 10^7$ до $1,27 \cdot 10^7$. Для «тонкой» цепи ($A_k=200 a$) A сложным образом зависит от L : вначале зависимость $A |L|$ близка к та-ковой для эллипсоидов, затем A через максимум стремится к величине, характерной

для гауссовой цепи. В то же время наблюдаемые изменения A с L при различных A_k (≈ 2 а) невелики — $\pm(10-15)\%$, что находится в пределах экспериментального разброса. Таким образом, инвариант A фактически не зависит от конформации цепи — ее изменения от жесткого стержня до гауссовой цепи.

Рассмотрим влияние полидисперсности образцов на величину A . Этот вопрос является чрезвычайно важным, так как в практике физико-химических лабораторий вычисления молекулярных масс часто проводят по величине инварианта A и по экспериментальным величинам S , $[\eta]$ и D , $[\eta]$. Величина A может быть составлена

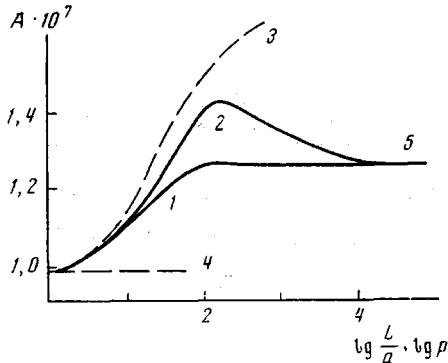


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость A от L и P для монодисперсного полимера:

1 — $A_k=2$ а, 2 — 200 а, 3 — для эллипсоидов, 4 — для сферы, 5 — для гауссовой цепи

Рис. 2. Зависимость отношения $A_{\text{пол}}/A$ от M_w/M_n для γ -распределения. Числа у кривых — номера в таблице; 7 — $b=0,5$; 8 — 0,6

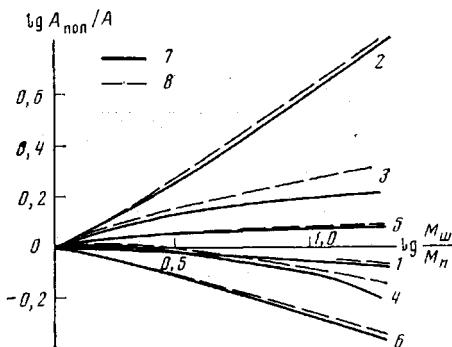


Рис. 2

из усредненных по массе значений S_w , $[\eta]_w$, D_w , M_w усредненных по числу значений S_n , $[\eta]_n$, M_n и значений D_A (см. уравнение (1)).

Для логарифмически нормального ММР отношение между $A_{\text{пол}}$ и A для полидисперсного и монодисперсного образцов соответственно связано с отношением M_w и M_n

$$\lg \frac{A_{\text{пол}}}{A} = \xi \lg \frac{M_w}{M_n}, \quad (2)$$

где ξ — численный коэффициент.

В таблице даны значения ξ для определенного сочетания усредняемых величин. Полидисперсность образца не оказывается на величине A при D_w , $[\eta]_w$, M_n ($\xi=0$). Небольшая зависимость A от полидисперсности наблюдается и для S_w , $[\eta]_w$, M_w

Величины ξ в уравнении (2)

№, п/п	Усредняемые величины	Коэффициент в соотношении $D - M_n^{-b}$		
		0,5 *	0,6 *	0,5—0,6 **
1	S_w , $[\eta]_w$, M_w	-0,166	-0,147	-0,06
2	S_w , $[\eta]_w$, M_n	0,5	0,520	0,63
3	D_w , $[\eta]_w$, M_w	0,333	0,453	—
4	D_w , $[\eta]_w$, M_n	0	0,12	—
5	D_A , $[\eta]_w$, M_w	0,146	0,183	0,04
6	D_A , $[\eta]_w$, M_n	-0,187	-0,15	-0,29

* Логарифмическое нормальное распределение; ** γ -распределение.

и для D_A , $[\eta]_w$, M_w . Наибольшая зависимость $A_{\text{пол}}/A$ от M_w/M_n при сочетании S_w , $[\eta]_w$, M_n при $M_w/M_n=10$ отношение $A_{\text{пол}}/A$ равно 3,16, т. е. наблюдается значительное различие между $A_{\text{пол}}$ и A .

Соотношение между $A_{\text{пол}}/A$ и M_w/M_n зависит от качества растворителя ($b=0,5$ — идеальный, $b=0,6$ — хороший растворитель).

Аналогичный расчет был проведен и для γ -распределения (распределение Шульца) (рис. 2). В этом случае уравнение (2) выполняется только приближенно (таблица).

Таким образом, гидродинамический инвариант фактически не зависит от конформации и структуры цепи, но, к сожалению, может значительно изменяться для полидисперсных образцов. Это указывает на ограниченную область его использования в практике физико-химических лабораторий.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Rossi, E. Bianchi, E. Pedemonte, J. Polymer Sci., C 16, 2693, 1967.
2. B. Н. Цвятков, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A16, 566, 1974.
3. B. Н. Цвятков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
4. B. П. Будтоев, Ф. П. Фоканов, Н. К. Яновская, Ж. физ. химии, 48, 265, 1974.
5. B. П. Будтоев, Ж. физ. химии, 48, 2805, 1974.
6. B. П. Будтоев, В. В. Арефьев, Высокомолек. соед., A17, 1353, 1976.