

пересечения P , введенные в уравнения Берлина, дают такую же величину характеристической вязкости. В действительности, как следует из рисунка, эти величины разные. Неточность метода Берлина заключается в том, что он не учитывает влияния $\eta_{\text{отн}}$ на величину характеристической вязкости. Это вызывает неправомерность предложенного им метода.

Медицинская академия
Кафедра физической химии
Польша, г. Познань

Поступила в редакцию
8 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Polacek, J. Polymer Sci., 39, 469, 1959.
2. S. H. Maron, J. Appl. Polymer Sci., 5, 282, 1961.
3. O. F. Solomon, I. Z. Ciuta, J. Appl. Polymer Sci., 6, 683, 1962.
4. A. A. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
5. A. Rezanowich, D. A. I. Gorling, J. Colloid Sci., 15, 452, 1960.

УДК 678.01:53

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ПО «ОДНОЙ ТОЧКЕ»

В. П. Будтова

Вопрос об определении характеристической вязкости $[\eta]$ по измерениям относительной вязкости раствора $\eta_{\text{отн}}$ при некоторой концентрации ставился неоднократно, однако полученные формулы были справедливы только для ограниченного числа систем полимер — растворитель.

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров для любых систем полимер — растворитель выражается семейством пересекающихся кривых $(\eta_{\text{отн}} - 1) / c = f(c)$ (см., например, [1]). Это свидетельствует о том, что для описания концентрационной зависимости $(\eta_{\text{отн}} - 1) / c = f(c)$ недостаточно задать значение функции $(\eta_{\text{отн}} - 1) / c$ на конце интервала $c = 0$ $\left(\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c} (c = 0) = [\eta] \right)$. Необходимо еще задание других параметров, в частности, величины константы Хаггинса k . В теории [2] концентрационной зависимости растворов гибких полимерных цепей, полученной при некоторых предположениях, для описания зависимости $(\eta_{\text{отн}} - 1) / c = f(c)$ необходимо значение параметра межмолекулярного термодинамического взаимодействия γ ($\gamma = 1 - 2k$). Более общее выражение $\eta = f(c)$ в принципе должно включать также параметры, зависящие от степени агрегации частиц, формы, размеров надмолекулярных структур [3]. Таким образом, нахождение характеристической вязкости по значению вязкости раствора при некоторой концентрации может быть произведено только при определенных предположениях относительно k , γ , а также других параметров, описывающих в общем виде кривую $\eta = f(c)$.

Рассмотрим, при каких предположениях получена формула (5а) в работе Берлина [4]. Первое уравнение

$$(\eta_{\text{отн}} - 1) / c = [\eta] + Bc \quad (1)$$

справедливо при $k c [\eta] < 1$. Тогда для $\ln \eta_{\text{отн}}$ получаем

$$\ln \eta_{\text{отн}} / c = [\eta] + \left(B - \frac{1}{2} [\eta]^2 \right) c + \left(\frac{1}{3} [\eta]^3 - [\eta] B \right) c^2 + \dots \quad (2)$$

Решение уравнений (1) и (2) не может дать новой информации относительно $[\eta]$ и B , так как уравнение (2) есть следствие уравнения (1). Однако если в уравнении (2) ограничиться только первыми двумя членами, что равносильно требованию $1/3[\eta]^2 = B$, тогда уже получаем два независимых уравнения, и для характеристической вязкости можно получить

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \frac{\sqrt{\eta_{\text{отн}} - 1 - \ln \eta_{\text{отн}}}}{\sqrt{\eta_{\text{отн}} - 1}} \quad \text{при } B = \frac{1}{3} [\eta]^2. \quad (3)$$

Уравнение (3) является частным случаем формулы (5а) работы [4]. Условие $B = 1/3[\eta]^2$ равносильно требованию $k = 1/3$. Пример, приведенный Болевским [5], относится к случаю $k \neq 1/3$.

Выводы

1. Показана невозможность определения $[\eta]$ по измерениям вязкости раствора при некоторой концентрации для любых систем полимер — растворитель.

2. Показано, что уравнение (3), а также результаты Берлина [4] справедливы только для $k = 1/3$.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А9, 765, 1967.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
4. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
5. К. Болевский, Высокомолек. соед., А9, 2747, 1967.

О ПОВЫШЕНИИ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ПИПЕРАЗИНА ПОСЛЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, А. А. Берлин

В работе Брука [1] приведены интересные экспериментальные данные. Показано, что УФ-облученные пиперазиновые полиамиды обладают повышенной термической стабильностью по сравнению с исходными. При этом автором установлено, что наблюдаемый эффект стабилизации не связан с молекулярным весом полимера.

На основе анализа экспериментальных данных Брук приходит к выводу, что повышение термической стабильности полимера после УФ-облучения связано с образованием гель-фракции, и объясняет стабилизирующий эффект наличием межмолекулярных связей С—С.

Однако увеличение энергии активации термического разложения за счет образования поперечных связей возможно только для гель-фракции. Растворимая фракция облученного полимера должна разлагаться с такой же энергией активации, как и исходный полимер. Так как гель-фракция по данным Брука составляет всего около 18%, облученный полимер, если дело только в образовании поперечных связей, должен разлагаться с эффективной энергией активации, близкой к энергии активации исходного полимера. Таким образом, наблюдаемое увеличение энергии активации с 53 до 76 ккал/моль нельзя объяснить на основании рассуждений автора. Вместе с тем наблюдаемые Бруком закономерности находят объяснение с позиций развиемых представлений об эффекте локальной активации [2], нашедших полное подтверждение при исследовании нами влияния УФ-облучения на термическую, термоокислительную и фотоокислительную стабильность ряда гетероцептных ароматических полимеров (полиуретаны, полимочевины, полиамиды) [3]. В этих работах на примере полиуретанов нами показано, что при УФ-облучении указанных типов полимеров вследствие деструктивного дегидрирования и последующих полиреакций реализуется образование в полимерной цепи участков с развитой системой сопряженных связей. При этом процесс сопровождается батохромным сдвигом в электронных спектрах поглощения и накоплением, вследствие специфических свойств полисопряженных систем, парамагнитных продуктов, дающих в спектре ЭПР симметричный узкий синглет с шириной 8–12 э. Образование парамагнитных центров и комплексно связанных с ними диамагнитных молекул, содержащих в своей цепи полисопряженные блоки, обусловливают способность таких систем акцептировать и инактивировать свободные радикалы, ответственные за развитие деструктивных процессов, подобно тому, как это имеет место в полимерах с системой сопряженных связей [4].

Предполагая, что аналогичные процессы протекали и у автора [1], мы исследовали полиамид на основе пиперазина и изофталевого хлорангидрида, синтезированный* по методике, применяемой Бруком и описанной в работе [5]. Как и следовало ожидать, по мере облучения симбатно со сдвигом в спектрах поглощения в длинноволновую область в полимере возрастают участки полисопряжения, что сопровождается появлением в спектрах электронного парамагнитного резонанса характерного для полисопряженных систем узкого синглета с шириной $\Delta H \approx 10$ э (скорость накопления парамагнитных частиц $v \approx 10^{15}$ частиц/с·час.). Таким образом, у нас не вызывает сомнения тот факт, что наблюдаемые Бруком эффекты связаны с возникновением при фотолизе полисопряженных парамагнитных систем и обусловлены эффектом локальной активации.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Vgansk, Polymer, 7, 321, 1966.
2. А. А. Берлин, А. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, № 9, 1720; А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А9, 1677, 1967.
3. О. Г. Тараканов, Л. В. Невский, В. К. Беляков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966, препринт, стр 53; В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, Л. В. Невский, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Тезисы докладов по химии полиуретанов, Киев, 1966.
4. А. А. Берлин, С. И. Басс, Теоретич и экспериментальная химия, 1, 151 1965.
5. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, Polymer Sci., A2, 181, 1964.

* Авторы выражают благодарность В. А. Савинову за синтез полиамида на основе пиперазина.