

ДИСКУССИИ

УДК 539.107 : 541.64

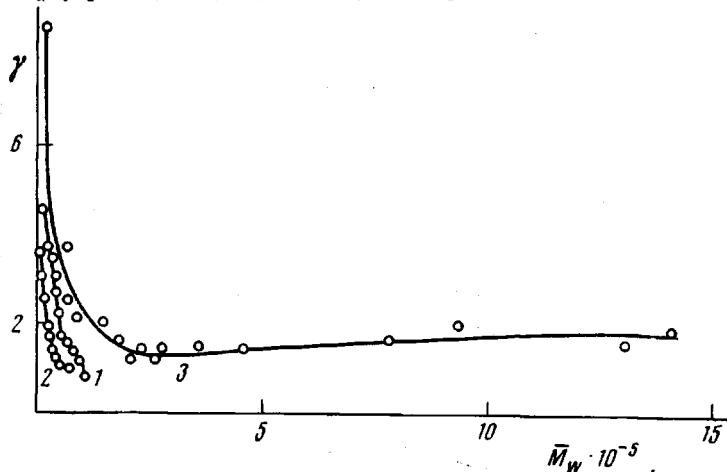
**К ОЦЕНКЕ ПРОТЕКАЕМОСТИ ПОЛИИМИДОВ
ПО КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕДИМЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева

Предпринята попытка оценить степень протекаемости макромолекулярных клубков полииimidов в растворе по величине $\gamma = K_s / [\eta]$ и ее зависимости от молекулярного веса.

В работах [1, 2] показано, что для большого класса гибких полимеров, макромолекулы которых в хороших растворителях имеют конформацию непротекаемого гауссова клубка, $\gamma = K_s / [\eta] \approx 1,7$, независимо от молекулярного веса.

Авторы работы [3] считают, что величина γ и ее зависимость от M характеризуют степень протекаемости макромолекул. Предложенный авторами [3] метод мы применили к следующим системам: полииамилоэфир на основе пиromеллитового диангидрида и анилинфталеина (ПАЭ) в ДМФА; полииimid, полученный из указанного ПАЭ (ПИ) в ДМФА, и полииimid на основе диангидрида тетракарбоксидифенилоксида и анилинфлуорена (ПФИ) в DMAA при 25° (рисунок).



Зависимость γ от M_w для ПАЭ (1), ПИ (2) и ПФИ (3)

Оказалось, что для ПАЭ и ПИ в исследуемом диапазоне M наблюдается тенденция, обратная указанной в [3]: с ростом M значения γ уменьшаются, причем для низкомолекулярных фракций $\gamma > 1,7$, а для высокомолекулярных ≈ 1 . В то же время нами установлено, что эти полимеры обладают частичной протекаемостью, а ДМФА для них – хороший растворитель.

У ПФИ при увеличении M от $20 \cdot 10^3$ до $210 \cdot 10^3$ γ уменьшается, а при дальнейшем возрастании M γ увеличивается. Как показано ранее [4], начиная с $M = (200-400) \cdot 10^3$ макромолекулы ПФИ образуют в растворе непротекаемые гауссовые клубки.

Таким образом, вывод авторов [3] о том, что зависимость γ от M может служить количественной характеристикой протекаемости макромолекул, требует дополнительной проверки на других полимерах, в частности на полимерах циклического строения.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wales, K. E. Van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
2. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 11, 2995, 1962.
3. В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Высокомолек. соед., A15, 213, 1973.
4. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973.

УДК 541.64 : 539.2 : 532

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНИМОСТИ ФОРМУЛЫ МОЗЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

И. И. Перепечко

Проведен критический анализ работ, в которых делается попытка использовать формулу Мозли для определения среднего угла дезориентации в кристаллических полимерах. Показано, что формула Мозли не может использоваться не только в случае кристаллических, но и в случае высокоориентированных аморфных полимеров.

В статье Утевского и Верховец «О применимости формулы Мозли для определения среднемолекулярной ориентации кристаллических полимеров» [1] содержатся ошибки физического характера.

Утевский и Верховец [1] рекомендуют применять формулу Мозли, несмотря на то, что теоретически и экспериментально было показано [2-4], что она не применима к определению ориентации в кристаллических полимерах. Пытаясь отстоять право пользоваться этой формулой, авторы не замечают, что она имеет весьма ограниченное применение даже в случае аморфных полимеров. Действительно, при высокой степени ориентации α , когда $\alpha \rightarrow 1$, из формулы Мозли следует, что скорость звука должна стремиться к бесконечности

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1-\alpha}{C_{02}^2}, \quad (1)$$

где C – скорость звука в ориентированном, а C_{02} – в изотропном полимере, и очевидно, что при $\alpha \rightarrow 1$, $C \rightarrow \infty$. В то же время известно, что в предельно ориентированном полимере скорость звука имеет конечное значение и может быть вычислена теоретически [5].

Кроме того ряд выводов, сделанных авторами обсуждаемой статьи, базируется на ошибочном экспериментальном материале и произвольных допущениях. Авторы, например, приводят полученное ими значение скорости продольной ультразвуковой волны в полиэтилене низкого давления (ПЭНД) при 20° , которое на частоте 100 кГц оказывается равным 607 м/сек . Между тем известно, что скорость звука ПЭНД при этих условиях, как минимум, вдвое больше [4]. Например, наши измерения, проведенные на частоте 200 гц , приводят к значению скорости звука в ПЭНД $C=1360 \text{ м/сек}$, а согласно [6], на частоте 10^3 гц $C=1700 \text{ м/сек}$. Скорость продольных волн в тонком стержне ПЭНД на частоте 5 $M\text{гц}$ [7] составляет 1880 м/сек . Не меньшее удивление вызывает утверждение авторов, что скорость звука в кристаллитах не зависит от температуры. Между тем хорошо известно, что даже в идеальных кристаллах скорость звука зависит от температуры, а температурный коэффициент скорости звука определенным образом связан с коэффициентом линейного расширения.

Недоумение вызывает утверждение о том, что скорость звука в кристаллитах следует рассчитывать по формуле

$$C = \sqrt{\frac{E_k}{\rho_k}} \cdot g, \quad (2)$$

где E_k – модуль упругости, ρ_k – плотность кристаллита, g – ускорение силы тяжести. При этом Утевский и Верховец ссылаются на работу [3], в то время как в этой статье такой формулы нет. Действительно, даже с точки зрения размерности физических величин, входящих в формулу (2), видна ее некорректность, так как размерность скорости звука оказывается неверной.

Не менее решительное возражение вызывает утверждение о том, что «молекулярная подвижность приводит к расширению спектра релаксации упругого импульса в сторону больших времен».