

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:532.77:536.63

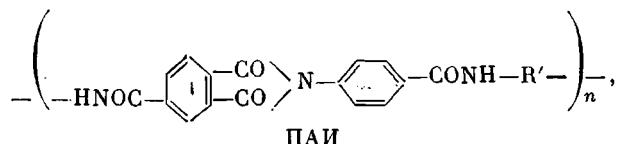
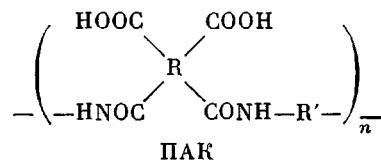
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИАМИДОИМИДОВ
В РАСТВОРЕ

Киппер А.И., Эскин В.Е., Склизкова В.Н.,
Гусинская В.А., Кудрявцев В.В., Котон М.М.,
Светличный В.М.

В работах [1, 2] мы сообщали о методике и результатах измерения теплоемкости ряда карбоцепных (и некоторых других) полимеров в растворе с помощью дифференциального микрокалориметра. В данном сообщении приведены результаты определения тем же способом теплоемкости полимеров более сложной структуры: полиамидокислот и полиамидоимидов. Сведения о синтезе и молекулярных свойствах исследованных полиамидокислот в растворе можно найти в работах [3–6].

Теплоемкость макромолекул полиамидокислот (промежуточных продуктов при получении полиимидов), являясь их важной физико-технической характеристикой, представляет значительный интерес с точки зрения технологии формполимеров и эксплуатации конечных продуктов.

Радикалы диангидридной R и диаминной R' компонент изученных полиамидокислот (ПАК) и полиамидоимидов (ПАИ), имеющих структуры



представлены в табл. 1.

Результаты измерений теплоемкости полимеров приведены в табл. 2.

Из данных, содержащихся в работе [2], следует, что наибольшей удельной теплоемкостью обладают макромолекулы, цепи которых не имеют боковых заместителей (полиэтилен, полиоксиэтилен). Действительно, теплоемкости макромолекул, столь сложных по химическому строению цепи, какими являются ПАК и ПАИ, исследованные в данной работе, заключены в интервале от 1,38 Дж/г·град для ПАК (I-4) и 1,59 Дж/г·град для ПАИ-6 и ПАК (III-1).

Мольные же значения теплоемкостей, как это видно во втором столбце табл. 2, для ПАК и ПАИ различной структуры отличаются весьма значительно.

Таблица 1

Радикалы диангидридов R и диаминов R' в исследованных ПАК и ПАИ

R		R'	
Обозначение	Формула	Обозначение	Формула
I		1	--
II		2	--
III		3	--
		4	--
		5	--
		6	--

Таблица 2

Теплоемкость ПАК и ПАИ в растворе при 30°

Полимер	C_p , Дж/г·град	C_p , Дж/моль·град	Полимер	C_p , Дж/г·град	C_p , Дж/моль·град
ПАК (I-1)	1,55	505,7	ПАК (III-4)	1,42	1044,1
ПАК (I-2)	1,47	590,0	ПАИ-3	1,51	713,1
ПАК (II-1)	1,55	620,5		1,51 *	723,2 *
ПАК (III-4)	1,59 *	657,4 *	ПАИ-5	1,55	765,1
ПАК (I-3)	1,46	620,5	ПАИ-6	1,59	825,0
ПАК (I-4)	1,38	885,3			

* Использовали переосажденный полимер. В остальных случаях для измерений был взят исходный полимер в полимеризационной среде («лак»). Растворителем для ПАК служил ДМФ, для ПАИ N,N'-метилпирролидон.

Таблица 3

Групповые вклады в мольную теплоемкость при 30°

Группа	C_i , Дж/моль·град
	423,6
	423,6
	536,3
	578,6
	525,4
	59,9

Проведенные измерения позволяют рассчитать вклады C_i в полную теплоемкость C_p отдельных фрагментов, составляющих молекулы ПАК и ПАИ. При этом во всех случаях должно быть выполнено условие

$$C_p = \sum_i n_i C_i \quad (n_i - \text{число фрагментов типа } i).$$

Значения инкрементов теплоемкости C_i для отдельных фрагментов исследованных полимеров приведены в табл. 3. С помощью этих инкрементов, а также данных, содержащихся в работе [2], можно прогнозировать величины мольной теплоемкости C_p для намеченных к синтезу новых полимеров со структурой, включающей соответствующие фрагменты цепи в различных комбинациях.

Следует отметить, что принцип аддитивности вкладов отдельных атомов, групп атомов или атомных связей нашел применение также в работах [7, 8] при исследовании температур переходов (температура стеклования и температура плавления) различных полимеров, в том числе полиамидов и полиимидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киппер А. И., Котельников Г. В., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1173.
2. Эскин В. Е., Киппер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 12, с. 883.
3. Котон М. М., Кудрявцев В. П., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький Б. Г., Колегов В. И. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 2, с. 387.
4. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2362.
5. Birshtein T. M., Zubkov V. A., Milevskaya I. S., Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Koton M. M., Kudryavtzev V. V., Sklizkova V. P. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 5, p. 375.
6. Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Koton M. M., Kudryavtzev V. V., Sklizkova V. P. Z. Polymerforsch., 1977, B, 28, № 11/12, S. 617.
7. Виноградова С. В., Слонимский Г. А., Выгодский Я. С., Аскадский А. А., Мжельский А. И., Чурочкина Н. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2725.
8. Кузнецов Н. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1979.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1981

УДК 541.64:532.72

ПОВЕДЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ДНК В ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ ТЕЧЕНИЯ

Несын Г. В., Шаховская Л. И., Шибаев В. П.

Изучение эффекта снижения гидродинамического сопротивления растворов полимеров (эффект Томса) — один из интересных аспектов реологии разбавленных растворов полимеров. Хотя это явление широко применяется на практике, теоретическая интерпретация его до сих пор отсутствует. В последнее время усилия многих авторов направлены на изучение взаимосвязи молекулярных параметров макромолекул с их способностью снижать гидродинамическое сопротивление растворов в турбулентном режиме течения. Большое внимание уделяется исследованию влияния конформации макромолекул на турбулентное течение растворов. Было установлено, что для синтетических полиэлектролитов наиболее благоприятной конформацией, способствующей снижению гидродинамического сопротивления, является развернутая конформация набухшего полигона. Есть такие данные, позволяющие говорить о существенной роли упорядоченной