

[10]. При 298 К для неполярных растворителей $\gamma \approx 2$ [8]. Если принять это значение для ПП, то коэффициент диффузии озона $D = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Экстраполированные к этой температуре литературные данные для диффузии O_2 в ПП дают следующие значения: $34 \cdot 10^{-12}$ [9], $4,8 \cdot 10^{-12}$ [11] и $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [12]. Заметим, что две последние величины определены экстраполяцией весьма неточно из-за слишком большого различия температур. Полученное значение D для O_3 в ПП в 2–6 раз меньше значения D для диффузии O_2 в ПЭ [9, 10] и близко к значению D для диффузии CO_2 в ПП и ПЭ [13], а также к значению D для диффузии в ПЭ таких молекул, как CO , N_2 , CH_4 [14] и CH_2Cl_2 [15]. Таким образом, полученное значение γD для диффузии озона в ПП согласуется с литературными данными для диффузии других газов в полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
2. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Грива А. П., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 2, с. 400.
3. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1366.
4. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1510.
5. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 329.
6. Tschmel A. E., Vettegren V. I., Zolotarev V. M. J. Macromolec. Sci. B, 1982, v. 21, № 2, p. 243.
7. Крисюк Б. Э., Полианчик Е. В., Попов А. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 558.
8. Тарунин Б. И. Автореферат дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1974.
9. Кирюшкин С. Г., Громов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1715.
10. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 413.
11. Кирюшкин С. Г., Филиппенко В. П., Гончарская В. Т., Ловачев Л. А., Шляпников Ю. А. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1971, с. 90.
12. Денисов Е. Т., Шилов Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1196.
13. Савин А. Г., Шапошникова Т. К., Карпов В. Л., Соголова Т. И., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1584.
14. Peterlin A., McCrackin F. L. J. Polymer Sci., 1981, v. 19, № 6, p. 1003.
15. Williams J. L., Peterlin A. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 8, p. 1483.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
2.I.1984

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРОВ ФТОРАНГИДРИДА ПЕРФОРМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

Юсупбекова Ф. З., Асамов М. К., Кузаев А. И.

Молекулярно-массовые характеристики полимера, характер и степень их изменения в процессе переработки и эксплуатации — важные параметры, определяющие свойства полимерных материалов.

В настоящей работе изучено влияние состава сополимеров на молекулярно-массовые характеристики двойных сополимеров фторангидрида перфторметакриловой кислоты (ФПМК) с винилиденфторидом (ВДФ) и тройных сополимеров ФПМК с ВДФ и тетрафторэтиленом (ТФЭ). В литературе отсутствует информация о молекулярных характеристиках этих сополимеров.

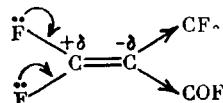
Сополимеры синтезировали в массе в присутствии дизопропилпероксидикарбоната при 298 К [1]. Молекулярно-массовые характеристики определяли на жидкостном гель-хроматографе ГПХ-200 фирмы «Уотерс», снабженном стирогелевыми колонками с пористостью $3 \cdot 10^5$, $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^3$ Å; растворитель – ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, 298 К. Для установления универсальной калибровочной зависимости [2] были использованы монодисперсные ПС-стандарты фирмы «Уотерс». Калибровочную зависимость для сополимеров с параметрами в уравнении $V_R = -D_1 L^{-D_2} V_R$ ($D_1 = 3.9 \cdot 10^9$ и $D_2 = 0.564$) устанавливали методом итерации на ЭВМ с таким расчетом, чтобы величина $\lg ([\eta] \bar{M}_n)$ для них ложилась на универсальную зависимость $V_R = C_1 - C_2 \lg M$, где V_R – удерживаемый объем, C_1 и C_2 – константы.

Средневесовая \bar{M}_w , среднечисленная \bar{M}_n , средняя \bar{M}_z , молекулярные массы и коэффициенты полидисперсности $k = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ определяли по специально составленной

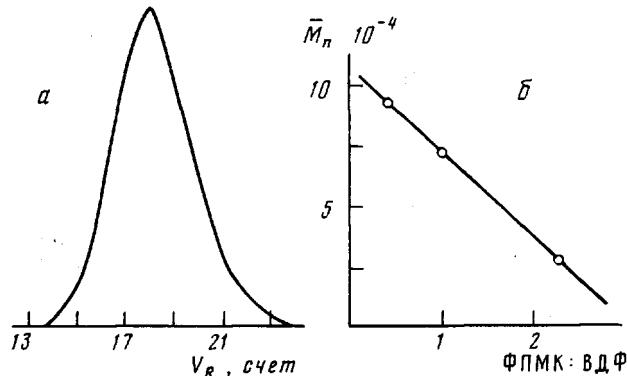
Молекулярно-массовые характеристики двойных и тройных сополимеров ФПМК

Исходный состав мономеров, мол. %	Состав сополимера, мол. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_z / \bar{M}_w
ФПМК:ВДФ	ФПМК:ВДФ					
20 : 80	5,8 : 94,2	90,3	195,0	2,15	345,0	1,60
30 : 70	15,0 : 85,0	93,0	184,0	1,98	402,0	2,19
50 : 50	27,0 : 73,0	72,0	144,0	2,00	278,0	1,92
70 : 30	28,7 : 71,3	28,0	57,0	2,03	96,0	1,68
ФПМК:ВДФ:ТФЭ	ФПМК:ВДФ:ТФЭ					
4,8 : 47,6 : 47,6	0,6 : 42,5 : 56,9	246,0	580,0	2,36	1000,0	1,72
20,0 : 40,0 : 40,0	3,6 : 41,2 : 55,2	200,0	500,0	2,50	800,0	1,60
33,3 : 33,3 : 33,3	5,3 : 40,5 : 54,2	98,0	220,0	2,24	400,0	1,81

программе на ЭВМ. Расчет хроматограмм с учетом приборного уширения проводили по ранее описанной методике [3]. Результаты представлены в таблице. Видно, что коэффициент полидисперсности изменяется в пределах 1,9–2,5. С увеличением содержания ФПМК в сополимере ММ уменьшается. Это обусловлено малой реакционной способностью ФПМК, который не гомополимеризуется в присутствии радикальных инициаторов и под действием γ -облучения, что, видимо, связано со стерическими препятствиями, вызванными наличием в его молекуле больших по размеру групп CF_3 и COF и положительным мезомерным эффектом β -атомов фтора, приводящим к резкой поляризации двойной связи ФПМК



Типичная хроматограмма для сополимера ФПМК с ВДФ, показанная на рисунке, а, носит унимодальный характер, свидетельствующий об одно-



Гель-хроматограмма ММР сополимера ФПМК с ВДФ, содержащего 5,8 мол. % ФПМК (а), и зависимость \bar{M}_n сополимера от содержания ФПМК (б)

центровом механизме процесса сополимеризации. На рисунке, б представлена зависимость ММ от соотношения компонентов в реакционной смеси. По мере роста отношения ФПМК : ВДФ величина \bar{M}_n падает линейно.

Таким образом, исследование ММ двойных и тройных сополимеров ФПМК показало, что тройные сополимеры ФПМК с ВДФ и ТФЭ имеют более высокие ММ (от 98 000 до 246 000) и индекс полидисперсности (2,2–2,5) по сравнению с двойными сополимерами.

ЛИТЕРАТУРА

- Ходжаев С. Г., Юсупбекова Ф. З., Юльчибаев А. А. В кн.: Синтез новых фторполимеров. Ташкент: ТашГУ, 1981, № 667, с. 34.
- Crubisic Z., Rempp P., Benoit H. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 9, p. 753.
- Кузав А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1147.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
14.I.1984

УДК 541.64:532.77

ВЯЗКОСТНАЯ ГРАНИЦА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Самарин А. Ф., Штаркман Б. П.

При изучении разбавленного раствора полимера важно убедиться, действительно ли исследуемый раствор является разбавленным. В настоящее время разбавленными растворами полимеров принято считать растворы, удовлетворяющие условию [1]¹

$$[\eta]c < 1, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, c — концентрация.

Неудобство условия (1) в том, что только в конце эксперимента, найдя $[\eta]$ по четырем концентрациям или после достаточно сложного расчета $[\eta]$ по одной концентрации, можно узнать, был ли исходный раствор разбавленным, т. е. можно ли было производить измерения.

Цель настоящей работы — получение нового, более удобного критерия, позволяющего установить вязкостную границу разбавленного раствора, что дает возможность уже по исходной относительной вязкости $\eta_{отн}$ определить, является раствор разбавленным или нет.

Считается, что при определении $[\eta]$ нижняя граница относительной вязкости $\eta_{отн, н} = 1,2$ [3], верхняя — $\eta_{отн, в} = 1,5$ [4] — 2,5 [5], причем ее величина обосновывается только математической причиной [3] или вовсе не обосновывается [4, 5], а анализ физических причин отсутствует.

На границе разбавленных и умеренно концентрированных растворов полимеров характер концентрационной зависимости вязкости изменяется [6]. Следовательно, даже наилучшее уравнение, пригодное для определения $[\eta]$, справедливо только в области разбавленных растворов. Определив их границу, мы тем самым найдем значение $\eta_{отн}$, выше которого уравнение не выполняется.

Воспользовавшись условием (1), а также уравнениями (2) — (7), применимыми для определения $[\eta]$ (уравнение (7) предлагается впервые), найдем вязкостную границу разбавленных растворов.

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k_2[\eta]^2c \quad [7] \quad (2)$$

¹ Иногда встречаются другие коэффициенты [1, 2].