

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ВЯЗКОСТНЫМИ КОНСТАНТАМИ
УРАВНЕНИЙ ХАГГИНСА И МАРКА – КУНА – ХАУВИНКА
И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ**

Виленчик Л. З., Будтов В. П., Нестеров В. В.,
Красиков В. Д., Бельникович Н. Г., Беленький Б. Г.

Свойства полимеров и изделий из них во многом определяется молекулярно-массовыми характеристиками. Для их получения используют ряд методов, среди которых в первую очередь следует назвать жидкостную хроматографию и вискозиметрию. Существенную роль в интерпретации экспериментальных данных, полученных этими методами, играют вязкостные константы K_x , K_n и a , входящие в уравнение Хаггинса

$$(\eta - \eta_0) \eta_0 \cdot C = [\eta] + K_x [\eta]^2 C + \dots \quad (1)$$

и Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K_n M^a, \quad (2)$$

где C – концентрация раствора; η – его вязкость; η_0 – вязкость растворителя; M – молекулярная масса полимера; $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера в данном растворителе.

Константа K_x характеризует межмолекулярные и гидродинамические взаимодействия макромолекул при сдвиговом течении. Ее значение зависит от взаимодействий полимера с растворителем и для линейных гибкоцепных полимеров варьируется в пределах от 0,2 в хорошем растворителе до 0,5 в плохом. Эта вариация неплохо описывается следующим эмпирическим соотношением [1]:

$$K_x = 0,5 - 0,3 (\alpha^3 - 1) / \alpha^3, \quad (3)$$

где α – коэффициент объемного набухания макромолекул, изменяющийся с качеством растворителя по закону [2]

$$\alpha \approx N^{\epsilon/2} (1 + 5/6\epsilon + 1/6\epsilon^2)^{1/2} \quad (4)$$

Здесь N – число статистических сегментов в полимерной цепочке; ϵ – параметр исключенного объема, характеризующий качество растворителя (в θ -условиях $\epsilon=0$, с улучшением качества растворителя ϵ возрастает до значений 0,2, но не исключены и значения $\epsilon=0,33$).

Константы K_n и a тесно связаны с размерами и формой макромолекул в растворах. С улучшением качества растворителя величина a для линейных гибкоцепных полимеров возрастает от 0,5 до 1,0, K_n при этом уменьшается до значения $\sim 10^{-3}$ дл/г. Для непротекаемых макромолекулярных клубков справедливо [3, 4]

$$a = (1 + 3\epsilon) / 2 \quad (5)$$

$$K_n = (\lambda/M_0)^{a+1} A^{2-a} (6 + 5\epsilon + \epsilon^2)^{3/2} 2,84 \cdot 10^{21} (1 - 2,63\epsilon + 2,86\epsilon^2), \quad (6)$$

где A – длина статистического сегмента; M_0 – масса повторяющегося звена в полимерной цепочке; λ – проекция звена на направление цепи.

Выражения (3)–(6) свидетельствуют о взаимной корреляции величин трех вязкостных констант a , K_n , K_x . В частности, с ростом значения a величины K_x и K_n уменьшаются (что бывает при улучшении качества растворителя). Существование корреляций такого рода известно давно [5], но их количественной оценки сделано не было. Между тем, выражения (3)–(5) показывают, что сумма величин K_x и a близка к постоянной величине вне зависимости от качества растворителя. Действительно,

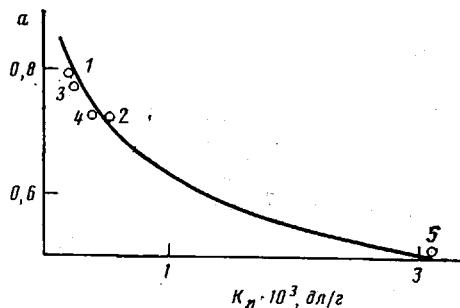
$$K_x + a = 1 + (1,5\epsilon - 0,3\alpha^3 - 1/\alpha^3) \quad (7)$$

Константы уравнений Хаггинса и Марка – Куна – Хаувиника для ряда
исследованных в настоящей работе полимеров

Полимер	Растворитель	a	K_x	$a + K_x$
ПС	ДМФА	0,50	0,60	1,10
ПММА	ТГФ, 25°	0,65	0,55	1,20
	CHCl ₃ , 25°	0,80	0,40	1,20
	Толуол, 25°	0,70	0,50	1,20
Полиизопрен	CHCl ₃	0,70	0,50	1,20
ПАН	ДМФА	0,80	0,30	1,10
Поливинилпирролидон	ДМФА	0,65	0,45	1,10
Поливиниловый спирт	Вода, 25°	0,70	0,50	1,20
Полиакриловая кислота	Вода с NaOH	0,55	0,60	1,15
	Метанол со щавелевой кислотой	0,70	0,35	1,05
4,4'-Дихлордикарбонилди-фенилентерефталат	Трифторуксусная кислота	0,45	0,65	1,10
Пиромеллитамидокислота ($M \leq 6 \cdot 10^4$)	ДМФА, 25°	0,40	0,80	1,20
Пиромеллитамидокислота ($M > 6 \cdot 10^4$)	ДМФА, 25°	0,45	0,75	1,20

Расчеты с использованием формулы (4) показывают, что при изменении ϵ от нуля до значения 0,2, выражение в круглых скобках варьируется от 0 до 0,1 в широком диапазоне значений N . Этот результат подтверждается экспериментальными данными, полученными с помощью методов вискозиметрии и эксклюзионной жидкостной хроматографии. Из таблицы, где

Связь между константами уравнения Марка – Куна – Хаувиника для макромолекул ПАК-ПМ в ДМФА при $M_w \leq 6 \cdot 10^4$ (1), в ДМФ при $M_w \geq 6 \cdot 10^4$ (2), в Н-МП (3), в ДМАА (4) и в ДМФ (переосажденный образец) (5)



они приведены, видно, что сумма констант a и K_x в пределах погрешностей их определения для всех исследованных в работе пар полимер – растворитель остается приблизительно постоянной

$$a + K_x \approx 1,1 \pm 0,1 \quad (8)$$

Этот факт позволяет получать приближенные значения параметра a по величине K_x , найденной из вискозиметрических экспериментов. Затем, зная структурные характеристики исследуемых макромолекул, нетрудно по формуле (6) рассчитать константу K_n и найти средневязкостную M_n . Используя константы a и K_n в распределении макромолекул по размерам и располагая данными эксклюзионной хроматографии, можно получить ММР и средние ММ анализируемых полимерных образцов.

Такой метод незаменим при исследовании единичных образцов полимеров, не охарактеризованных в требуемом для анализа растворителе, но с известными структурными параметрами. Он использован, в частности, для анализа промышленных образцов полиамидокислот, содержащих в

исходных мономерных продуктах различные низкомолекулярные примеси, оказывающие в числе прочего влияние на величины констант a и K_n . Критерием правильности найденных таким образом значений K_n и a , а также ММР и различных средних ММ служило согласование характеристических вязкостей, измеренных на вискозиметре и полученных из данных эксклюзивной жидкостной хроматографии с использованием этих значений K_n и a .

Таким образом, было охарактеризовано 12 промышленных образцов полиамидокислот. В 11 случаях расхождение в значениях характеристических вязкостей, измеренных и рассчитанных из хроматограмм с использованием соотношения (8), не превышало 10%. В одном случае это расхождение составляло 30%. Рассчитанная для полиамидокислот зависимость (6) представлена на рисунке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ицкович Л. А., Кабо В. Я., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 6.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
3. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 3. С. 1863.
4. Виленчик Л. З., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г., Френкель С. Я. // Acta Polymetica. 1985. V. 36. № 3. P. 125.
5. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.V.1988

УДК 541.64:542.943.5

ОЗОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИАМИДОИМИДОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Леднева О. А., Попов А. А., Ромашкова К. А.,
Гусинская В. А., Заиков Г. Е.

Полиамидоимиды (ПАИ) — перспективные конструкционные материалы, широко используемые в электротехнике, авиационной промышленности и электронике. Установлено, что химическое строение полиамидов оказывает значительное влияние на окислительную стойкость этих полимеров [1]. Вопросы озонной стойкости этих материалов исследованы крайне мало, хотя и представляют несомненный практический интерес. В работе [2] было показано, что ПАИ как содержащие группы CH_2 , так и не содержащие их, озонируются сходным образом, причем поглощение озона сопровождается симбатным расходованием групп NH , а группы CH_2 при этом не расходуются.

В настоящей работе изучено озонирование полиамидоимидных сополимеров на основе дихлорангидрида

