

комплексы Z_aS , может сдвинуть равновесие в сторону накопления $Z_a(Z_h \rightleftharpoons Z_a \rightleftharpoons Z_aS)$. Еще в большей степени сместит равновесие в ту же сторону раствор вещества А (схема (4)).

Действительно, обработка ПА-12 насыщенным раствором ФНА в спирте или гептане приводит к значительному (в 10 и 6,6 раза) увеличению последующей растворимости в «сухом» ПА-12. В ПЭ антиоксидант такого действия не проявляет (таблица).

С точки зрения термодинамики среда, окружающая полимер, не должна влиять на равновесие (1), а наблюдаемые эффекты объясняются проникновением растворителя в полимер и перестройкой его структуры под влиянием растворенного вещества, т. е. они связаны с неравновесностью структуры полимера.

Таким образом, рассмотренные выше экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с теорией, дополненной представлениями об участии полярных групп полимера в сорбции полярных добавок [5] и об облегчении перестройки структурных элементов, существующих в полимере, в присутствии низкомолекулярных растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vieth W. R., Tam R. M., Michaels A. S. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 360.
2. Koros W. J., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 17. № 11. P. 1947.
3. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 471.
4. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
5. Марьин А. П., Яценко И. В., Авегисян С. Р., Шляпников Ю. А., Акугин М. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 159.
6. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
7. Громов Б. А., Кордунер Н. Е., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 190. № 6. С. 1381.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.VIII.1988

УДК 541(64+24) : 532.5

ОЦЕНКА МОЛЕКУЛЯРНО-ВЯЗКОСТНЫХ КОНСТАНТ СЛОЖНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР

Каладзе В. А., Грановская Г. Л., Розиноер Я. М.

При определении молекулярных параметров полимеров с помощью физико-химических методов исследования часто используют константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка. Эти константы требуются при расчете средневязкостной ММ, предельного числа вязкости, гидродинамических объемов, фактора разветвленности макромолекул, а также калиброчных параметров в ГПХ-анализе. Гидродинамический объем макромолекулы — важный параметр в ГПХ, так как служит инвариантным параметром для многих полимерных структур.

В работах, посвященных интерпретации данных ГПХ блок-сополимеров, предложено несколько подходов к определению ММР и средних ММ.

Так, в работе [1] для определения ММ предложена зависимость

$$\lg M = p_1' \lg M_1 + p_2' \lg M_2,$$

где M — ММ блок-сополимера; M_1 и M_2 — ММ компонентов; p_1' , p_2' — весовые доли компонентов ($p_1' + p_2' = 1$).

Более точная оценка ММ описана в работе [2].

$$10^{C_1-V/C_2} = M(V) \{ K_1^{\frac{2}{3}} P_1(V)^{2(\alpha_1+1)/3} M(V)^{2\alpha_1/3} + \\ + K_2^{\frac{2}{3}} P_2(V)^{2(\alpha_2+1)/3} M(V)^{2\alpha_2/3} \}^{\frac{1}{2}},$$

где K_1 , α_1 , K_2 , α_2 — константы Марка — Куна — Хаувинка компонентов блок-сополимера; $P(V)$ — функция состава блок-сополимера; C_1 , C_2 — константы универсальной калибровки.

Для получения значений ММ блок-сополимера по данной схеме следует решить трансцендентное уравнение.

Нами предложен подход к определению ММ сополимеров (блок- и статистических) с учетом соотношения

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

Исходя из связи гидродинамического объема сополимера и его компонентов [3]

$$(M[\eta])^{\frac{2}{3}} = (p_1 M_1 [\eta]_1)^{\frac{2}{3}} + (p_2 M_2 [\eta]_2)^{\frac{2}{3}}$$

(M — ММ сополимера; p_1 , p_2 — весовые доли компонентов; $[\eta]$, $[\eta]_1$ и $[\eta]_2$ — предельные числа вязкости сополимера и компонентов). Нахождение констант Марка — Куна — Хаувинка сополимера сводится к решению простой системы уравнений

$$\begin{aligned} \ln K + \alpha \ln M' &= \frac{3}{2} \ln A' \\ \ln K + \alpha \ln M'' &= \frac{3}{2} \ln A'', \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$A = (p_1^{\alpha_1+1} K_1 M^{\alpha_1})^{\frac{2}{3}} + (p_2^{\alpha_2+1} K_2 M^{\alpha_2})^{\frac{2}{3}}$$

Здесь M_1 и M_2 — произвольные ММ из области определения ММР сополимера.

Такой подход позволяет определить ММР сополимера в предположении линейности его структуры. Для полимеров более сложного строения предлагается следующий способ оценки ММР, основанный также на использовании констант Марка — Куна — Хаувинка и соотношения (1).

Используя зависимость $[\eta]$ от числа атомов углерода в основной полимерной цепочке [4], можно выразить константы Марка — Куна — Хаувинка через углеродные постоянные, определяемые из равенства

$$c = \varphi m,$$

где c — количество атомов углерода в звене мономера полимерной цепочки; φ — углеродная постоянная мономера, моль/г; m — масса мономера.

Для каждого типа полимера с учетом характера полимеризации можно определить соответствующие значения φ (в индексах «б» — бутадиен, «и» — изопрен, «с» — стирол).

Поскольку $m_b = 54,09$; $m_i = 68,12$; $m_c = 104,15$, то $\varphi_b^2 = 0,0369754$, $\varphi_i^2 = 0,0739508$, $\varphi_i^4 = 0,0293599$, $\varphi_i^6 = 0,0587199$ и $\varphi_c^2 = 0,0192030$ моль/г, где верхний индекс у φ равен c .

Наличие двух значений φ для бутадиена и изопрена объясняется тем, что в зависимости от условий полимеризации этих мономеров в полимерную цепочку могут входить либо два, либо четыре атома углерода.

Для полимерной цепочки гомополимера справедливы равенства

$$C = \varphi M, \quad M = nm, \quad (3)$$

где C — количество атомов углерода в макромолекуле полимера; M — ММ полимера, г/моль; n — средняя степень полимеризации.

Для сополимера (блок или статистического), состоящего из двух компонентов, соотношение для C имеет вид [4]

$$C^2 = [p_1\varphi_1 + p_2\varphi_2]M \quad (4)$$

Если количество компонентов в сополимере равно k , то

$$C^k = \sum_{i=1}^k p_i\varphi_i M \quad (5)$$

Величина $[\eta]$ выражается через C следующим образом:

$$[\eta] = AC^\alpha, \quad (6)$$

где A – постоянная величина для данного гомологического ряда; α – константа Марка – Куна – Хаувиника.

Тогда легко прийти к соотношению (1), подставляя в формулу (6) выражения для C из формул (3), (4) и (5). При этом константа K в уравнении (1) примет вид

$$\begin{aligned} K &= A[p\varphi]^\alpha \text{ (для гомополимеров)} \\ K &= A[p_1\varphi_1 + p_2\varphi_2]^\alpha \text{ (для дисополимеров)} \end{aligned} \quad (7)$$

$$K = A \left[\sum_{i=1}^k p_i\varphi_i \right]^\alpha \text{ (для } k\text{-сополимеров)}$$

Поскольку константы определяли с учетом $[\eta]$, то в величину K автоматически входит фактор разветвленности. Это означает, что любая нелинейность структуры, в том числе и сшивка, будет отражена в найденных значениях констант Марка – Куна – Хаувиника.

Развитие подхода, основанного на использовании формул (3)–(7), позволяет получить оценки средних значений K и $[\eta]$ для образца в целом, а формулы (2) – для любых, сколько угодно узких фракций полимера.

Приведем результаты расчетов констант Марка – Куна – Хаувиника полимера со структурой «звезды», полученного сшивкой на основе двублочного сополимера ПС с полибутадиеном: $K=0,001598$, $\alpha=0,557$.

Полимерные образцы были исследованы на приборе ХЖ-1303 в ТГФ при 25° .

С использованием в универсальной калибровке Бенуа K и α «звезды» были рассчитаны значения \bar{M}_n , которые приводятся в сравнении с M_n^* , полученными абсолютным методом на мембранным осмотре «Кнауэр» типа 01.000.

$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	115	96	96	140	104
$\bar{M}_n^* \cdot 10^{-3}$	138	96	93	169	110

ЛИТЕРАТУРА

- Runyon J. R., Barnes D. E., Rudd J. F., Tung L. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. № 11. P. 2359.
- Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Туркова Л. Д., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2320.
- Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. С. 51.
- Kruse R. L., Padwa A. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1251.

Воронежский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1.IX.1988