

## ДИСКУССИИ

УДК 541(24+64)

© 1991 г. П. Н. Лавренко

О ПОПРАВКЕ НА ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ В УРАВНЕНИЯХ  
КУНА — МАРКА — ХАУВИНКА — САКУРАДЫ*Комментарии к публикации Р. Е. Барейса [1]*

Недавняя дискуссионная публикация Барейса [1] по поводу введения поправок на полидисперсность при обработке гидродинамических данных представляется недостаточной и в некоторых положениях спорной.

Анализируя несколько работ, содержащих определение численных коэффициентов в уравнениях Куна — Марка — Хаувинка — Сакурады (КМХС), в частности

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

Барейс пишет, что «...для получения точных значений  $K$  и  $a$  экспериментально определенная средневесовая характеристическая вязкость... должна быть скоррелирована со средневязкостной ММ  $\bar{M}_\eta$ . Если вместо  $\bar{M}_\eta$  ... использовать  $\bar{M}_w$ , то для получения правильных значений  $K$  и  $a$  можно использовать поправочный фактор полимолекулярности или... оценить ошибку, внесенную при их определении» (выделено мною. П. Л.).

Вопрос в том, что считать правильными значениями  $K$  и  $a$ . Идеальный путь установления уравнения (1) подразумевает измерение  $[\eta]$  для набора монодисперсных фракций (полимер-гомологического ряда) и их ММ любым абсолютным методом. Только таким способом рассчитанные  $K$  и  $a$  будут единными для выбранной системы полимер — растворитель — температура и потому могут считаться точными и правильными. Тип усреднения  $M$  при этом не имеет значения.

Практически чаще экспериментатор, получив реальные фракции нового полимера, измеряет их  $[\eta]$ , ММ  $M_i$  и устанавливает уравнение КМХС

$$[\eta] = K_\eta M_i^a \quad (2)$$

Существенно, что при этом указывается метод определения  $M_i$  и характеризуется полидисперсность фракций. Конечно,  $K_\eta \neq K$ , чем и объясняется приведение в обзорах уравнений КМХС с различными  $K_\eta$  и  $a$  для одной и той же полимерной системы (например, работа [2]).

Для чего вообще устанавливаются уравнения КМХС? Чаще всего — для практического их использования при расчете ММ по экспериментальным значениям  $[\eta]$ . Очевидно, что при повторении метода синтеза (и, следовательно, близких ММР) подстановка в выражение (2) экспериментального значения  $[\eta]$  приведет к получению  $M_\eta$ , по типу усреднения близкой к  $M_i$ , что в большинстве случаев и достаточно. Наоборот, использование для этой цели уравнения (1) требует введения поправки  $q_i$  на полидисперсность

$$[\eta] = K q_i M^a$$

Расчет поправочных коэффициентов  $q_i$  проводится по формулам, приведенным в работах [1, 3] и включающим параметры ММР образца.

Таким образом, коэффициенты  $K$  и  $a$  в формуле (1) могут отвечать свойствам реальных, полидисперсных образцов, если кроме  $[\eta]$  экспериментатору известно ММР образца, что бывает довольно редко. Поэтому для расчета ММ надежнее использовать выражение (2), а не (1), тем более, что практически формула (1) установлена для гораздо меньшего числа полимеров, чем выражение (2). В силу сказанного нет оснований называть коэффициенты в уравнении (2) ошибочными. Единственное, что требуется при установлении (2) — это, повторим, указание на метод расчета  $M$  и параметры полидисперсности образцов (что и принято в работе [2]).

Иная ситуация — при сопоставлении экспериментальных данных с результатами теорий, оперирующих такими понятиями, как длина макромолекулы и приложимых поэтому лишь к характеристикам гомогенных образцов полимеров. В применении, например, к построению Бурхарда [4] зависимости  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  пренебрежение полидисперсностью реальных образцов приводит к занижению невозмущенных

размеров макромолекул (и ошибочной характеристике гибкости цепи), чего можно избежать введением поправочного фактора полидисперсности [1].

Наконец, несколько слов о «показателях степени Рула» [1, с. 174]. Речь идет, очевидно, о так называемом правиле показателей степени (или правиле экспонент). Установлено это правило не Рулом (имя, неизвестное в литературе). К данному правилу скорее можно прийти, обратившись к результатам Валле [5, 6], который первым показал инвариантность произведения  $(M[\eta])^{1/2} D\eta_0$  (где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\eta_0$  – вязкость растворителя), его нечувствительность к изменению ММ.

Воспользуемся уравнениями КМХС  $[\eta] \sim M^a$  и  $D \sim M^{-b}$ . Получаем

$$D(M[\eta])^{1/2} \sim M^{-b} M^{(1+a)/2} = M^{\frac{a+1}{3}-b}$$

Согласно экспериментальным данным Валле  $D(M[\eta])^{1/2} \neq f(M)$ , откуда  $\frac{a+1}{3} - b = 0$

или

$$b = \frac{a+1}{3} \quad (3)$$

Видно, что выражение (3), составляющее суть правила показателей степени в уравнениях КМХС, есть прямое следствие инварианта Валле и с неменьшим основанием может называться правилом экспонент Валле.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барейс Р. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 171.
2. Kurata M., Tsunashima Y., Iwama M., Kamada K. // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975. Pt. IV. P. 1.
3. Bareiss R. E. // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975. Pt. IV. P. 115.
4. Burchard W. // Makromolek. Chem. 1961. B. 50. № 1. S. 20.
5. Vallet G. // J. Chim. Phys. 1950. V. 47. № 7/8. P. 649.
6. Vallet G. // C. r. Acad. Sci. 1950. V. 230. № 14. P. 1353.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16.05.90