

© 1992 г. А. А. Савицкий, И. И. Скороходов

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ
НЕЛИНЕЙНО-ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
МАССЫ ПО КОНФОРМАЦИОННО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ
ХАРАКТЕРИСТИКАМ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Предложен способ расчета коэффициентов нелинейно-логарифмической (параболической) зависимости характеристической вязкости от ММ по конформационно-термодинамическим параметрам полимеров, которые подчиняются принципу универсальной калибровки, основанный на использовании новития квази-θ-состояния. Рассчитаны коэффициенты параболической зависимости для систем ПММА-ТГФ, ПВА-ТГФ, ПВХ-ТГФ и ПДМС-толуол. Полученная параболическая зависимость для системы ПДМС-толуол использована для анализа имеющегося набора уравнений Марка - Куна - Хаувиника.

Анализ [1-3] нелинейной логарифмической зависимости характеристической вязкости от ММ параболического вида

$$\lg [\eta] = A + B \lg M + C \lg^2 M, \quad (1)$$

хорошо аппроксимирующей экспериментальные данные для гибкоцепных полимеров, показал, что коэффициенты этого уравнения выражаются через параметры квази-θ-состояния — K_e' , который совпадает со значением коэффициента K_e' в уравнении Марка - Куна - Хаувиника для истинных θ-условий и гидродинамический объем V_e' полимера в квази-θ-состоянии, а также введенный в работе [3] критерий эксклюзионного подобия полимеров E_s , а именно

$$C' = \frac{9/16}{E_s + \lg V_e'}, \quad (2)$$

$$B' = 0,5 - 4/3C' \lg (V_e'/K_e'), \quad (3)$$

$$A' = \lg K_e' + 4/9C' \lg^2 (V_e'/K_e'), \quad (4)$$

(штрих в обозначении величин указывает на то, что они относятся к рассматриваемому полимеру).

В работе [3] было найдено, что гидродинамические объемы эксклюзионноподобных полимеров, т. е. полимеров, подчиняющихся в данном растворителе принципу универсальной калибровки [4] и соответственно $(E_s)' = (E_s)''$, связаны между собой соотношением

$$\lg V_e' \approx \lg V_e'' - \frac{3}{\left(1 + \frac{1,303}{E_s + \lg V_e''}\right)} \lg (A_e''/A_e'), \quad (5)$$

где A_e — размер сегмента Куна, а двумя штрихами обозначены величины, относящиеся к полимеру, выбранному в качестве стандартного.

Из рассмотрения выражений (2) – (5) следует, что для любого полимера, входящего в данную группу эксклюзионноподобных полимеров, могут быть рассчитаны значения коэффициентов уравнения (1) при условии, что для этого полимера известны параметр K_e и величина сегмента Куна, а для одного из полимеров, входящих в группу, определена нели-

Таблица I

Конформационные параметры и полученные на их основе коэффициенты нелинейно-логарифмической зависимости (1) для различных систем полимер – растворитель

Система	$K_0 \cdot 10^4$, дл/г	$A_s \cdot 10^4$, см	Фактор Бенуа		Коэффициенты зависимости (1)		
			эксперимент	расчет	A	B	C
ПММА – ТГФ	59,2 [6]	15,1 [9]	1,10	1,21	-2,728	0,170	0,0547
ПВА – ТГФ	93,0 [6]	17,4 [9]	0,96	0,92	-2,547	0,177	0,0538
ПВХ – ТГФ	156 [7]	29,6 [9]	0,60	0,72	-2,266	0,168	0,0508
ПДМС – толуол	76,0 [8]	9,5 [10]	0,95	0,93	-2,764	0,231	0,0508

нейно-логарифмическая зависимость характеристической вязкости от ММ и известен размер сегмента Куна.

При этом условии, выбрав полимер, для которого имеется зависимость (1), в качестве стандартного, можно сразу же найти гидродинамический объем стандартного полимера в квази-θ-состоянии V_0'' и определить величину критерия эксклюзационного подобия E_s характеризующего термодинамическое качество растворителя. После по соотношению (5) следует вычислить гидродинамический объем в квази-θ-состоянии интересующего полимера, а затем из системы уравнений (2) – (4) найти коэффициенты C' , B' и A' .

В настоящей работе изложенная процедура применена для расчета коэффициентов параболических зависимостей для ПММА, ПВА и ПВХ в ТГФ, ПДМС в толуоле. Использованные для этих полимеров значения параметра K_0 и величины сегмента Куна приведены в табл. 1. Там же представлены полученные результаты. В качестве стандартного полимера был взят ПС, для которого зависимость (1) в ТГФ была определена в работе [1], в толуоле в работе [11], а величина сегмента Куна ПС принималась 20 А [9]. В первом случае использовали значения $\lg V_0'' = 1,63$ [2] и $E_s = 8,98$ [3], во втором – $\lg V_0'' = 1,72$ [2] и $E_s = 10,22$ [3].

Полученные параболические зависимости позволяют рассчитывать характеристические вязкости полимеров практически во всем доступном интервале ММ от 10^3 до 10^7 .

В табл. 1 приведены также экспериментальные [12] и рассчитанные по уравнению, выведенному в работе [3], значения фактора Бенуа – $\bar{B}(K_0'')/K_0'''$ (ПС) = $86 \cdot 10^{-5}$ дл/г [11]).

$$\bar{B} = (K_0''/K_0''')^{3/2} [1 - 1,727f - 0,384(E_s + \lg V_0'' - 4,056)f^2],$$

где параметр

$$f \approx \frac{3 \lg (A_s''/A_s')}{(E_s + \lg V_0'' + 1,303)}.$$

Ранее [1] уже отмечалось, что между параболической зависимостью (1) и уравнениями Марка – Куна – Хаувинка для той же системы полимер – растворитель должно иметься определенное соответствие, а именно линейные уравнения Марка – Куна – Хаувинка на заданном интервале ММ должны представлять собой корреляционные уравнения по отношению к параболической зависимости, которая таким образом выступает в роли обобщающего уравнения, причем связь между коэффициентами параболического и корреляционного по отношению к нему линейного

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения параметров уравнения
Марка – Куна – Хаувинка для системы ПДМС – толуол при 25°

Уравнение	$(M_1 - M_2) \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^5$		a		$(10^{\bar{a}} - 1) \cdot 100\%$
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
1 [13]	2,5–150	20,0	20,7	0,66	0,666	10
2 [14]	20–1300	21,5	7,45	0,65	0,76	34
3 [15]	76–1600	42,0	4,81	0,59	0,794	61
4 [16]	165–4600	30,0	2,83	0,62	0,834	84
5 [17]	19–120	2,43	13,4	0,84	0,706	32
6 [18]	53–1860	7,5	5,14	0,73	0,789	46
7 [19]	100–1000	8,28	5,05	0,72	0,789	48
8 [20]	147–564	1,1	5,28	0,92	0,785	14
9 [21]	1,9–53,5	19,9	27,0	0,661	0,637	10
10 [22]	18–1000	2,0	8,18	0,865	0,751	16
11 [22]	78–780	6,15	5,79	0,78	0,778	8
12 [22]	56–430	2,65	7,42	0,85	0,758	9

уравнения Марка – Куна – Хаувинка выражается следующими соотношениями:

$$a = B + C \lg(M_1 M_2) \quad (6)$$

$$\lg K = A - C \left[\frac{1}{4} \lg^2(M_1 M_2) - \frac{1}{12} \lg^2(M_2/M_1) \right], \quad (7)$$

где K и a – параметры уравнения Марка – Куна – Хаувинка, а M_1 и M_2 – нижний и верхний пределы интервала ММ, на котором определено уравнение Марка – Куна – Хаувинка.

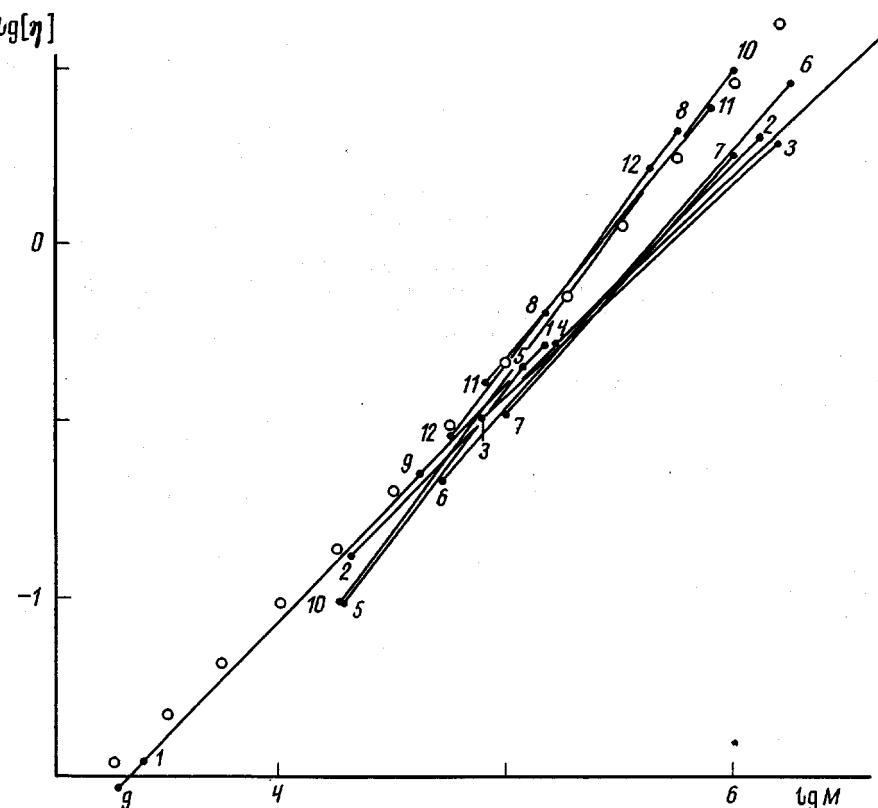
Поэтому сопоставление параболической зависимости с набором линейных уравнений, имеющихся для данной системы полимер – растворитель, может позволить оценить надежность как параболической зависимости, так и имеющегося набора.

Для системы ПДМС – толуол такое сопоставление проведено в табл. 2, где также указаны значения погрешностей, которые показывают степень соответствия между экспериментальными уравнениями Марка – Куна – Хаувинка и уравнениями, полученными расчетным путем по соотношениям (6) и (7). Значения погрешностей вычисляли по выражению для среднеквадратичной ошибки на данном интервале ММ

$$(\bar{s})^2 = \frac{\int_{\lg M_1}^{\lg M_2} (\lg[\eta]_{\text{эксп}} - \lg[\eta]_{\text{расч}})^2 d \lg M}{\lg M_2 - \lg M_1}$$

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что приводимые в литературе уравнения Марка – Куна – Хаувинка для системы ПДМС – толуол распадаются на две группы. Одна группа экспериментальных уравнений согласуется с расчетными с погрешностью до 15%, вторая группа – с погрешностью выше 30%.

На рисунке показано положение экспериментальных уравнений Марка – Куна – Хаувинка относительно параболической зависимости для системы ПДМС – толуол. Видно, что эти уравнения располагаются в довольно широкой области с максимальным разбросом значений характеристической вязкости, достигающим 80%. Те из экспериментальных уравнений, которые находятся в удовлетворительном согласии с расчет-



Графики экспериментальных уравнений Марка – Куна – Хаувинка и параболической зависимости для системы ПДМС – толуол. Пояснения в тексте

ными, занимают положения, близкие к положению корреляционных прямых параболической зависимости. А уравнения Марка – Куна – Хаувинка, указанные в табл. 2 под номерами 1, 9 и 11, можно считать наиболее точными и совершенно корреляционными, так как их экспериментально определенные параметры практически совпадают с расчетными. Вторая группа экспериментальных уравнений располагается значительно ниже параболы, не имеет с ней общих точек и в качестве корреляционных рассматриваться не может.

Таким образом, взамен имеющегося набора уравнений Марка – Куна – Хаувинка для данной системы полимер – растворитель можно предложить одну нелинейную – логарифмическую зависимость, коэффициенты которой, в частности, могут быть определены изложенным в настоящей работе способом. Зависимость (1) позволяет не только определять характеристическую вязкость полимеров в широком интервале ММ, но и рассчитывать параметр набухания α и фактор Z по соотношениям, которые приведены в работах [1] и [2] соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий А. А., Скорогодов И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 669.
2. Савицкий А. А., Скорогодов И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 613.
3. Савицкий А. А., Скорогодов И. И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3.
4. Grubisic Z., Rempp R., Benoit H. // J. Polymer Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
5. Chinai S. N., Bondurant C. W. // J. Polymer Sci. 1956. V. 22. № 102. P. 555.
6. Matsumoto M., Ohyanagi Y. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. P. 1.

7. Sata M., Koshiishi Y., Asahina M. // J. Polymer Sci. B. 1963. V. 1. № 5. P. 233.
8. Schulz G. V., Haug A. // Z. phys. Chem. 1962. B. 34. S. 328.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 286.
10. Твердохлебова И. И., Сугкевич О. И., Поляков Ю. П., Гусельников Л. Е., Матвеев-чев И. М., Башкирова С. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 362.
11. Wagner H. L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1101.
12. Busnel J. P. // Polymer. 1982. V. 23. № 1. P. 137.
13. Barry A. J. // J. Appl. Phys. 1946. V. 17. P. 1020.
14. Королев А. Я., Андрианов К. А., Угешева Л. С., Введенская Т. Е. // Докл. АН ССР. 1953. Т. 89. № 1. С. 65.
15. Цветков В. Н., Чандер Р. К. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 607.
16. Сказка В. С., Шалтыко М. Г. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 4. С. 572.
17. Takimoto H., Forbes C., Landenbach R. // J. Appl. Polymer Sci. 1961. V. 5. P. 153.
18. Карагашев Г. Г., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 693.
19. Haug A., Meyerhoff G. // Makromolek. Chem. 1962. B. 53. S. 91.
20. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Перцова Н. В., Темниковский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1816.
21. Bianchi U., Dalpiaz M., Patrone E. // Makromolek. Chem. 1964. B. 80. S. 112.
22. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Кургинян П. А., Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Миронов Е. А., Новиков Ю. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 208.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений,
Москва

Поступила в редакцию
22.08.91

УДК 541.64 : 539.199

© 1992 г. А. Г. Дементьев, А. И. Демина, И. Р. Метлякова,
Т. К. Хлысталова, Г. А. Гладковский

СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ С ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИМИ ЯЧЕИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ

Исследованы структура и некоторые физические свойства жесткого открытопористого пенополиуретана, получаемого по двухстадийному предполимерному способу. Обнаружено образование взаимопроникающих ячеистых структур четырех уровней. Оценены параметры распределения макро- и микроячеек и объемная доля наполнения по среднему расстоянию между внешними поверхностями ячеек. Исследованы закономерности сорбции паров воды пенополиуретаном с взаимопроникающими ячеистыми структурами. Определены интервалы активности паров воды для различных ее состояний: связанного, кластеризованного, свободного. Полиуретан обладает повышенным влагоглощением, обусловленным химической природой полимера и большой величиной удельной поверхности пенопласта на его основе.

При изучении структуры и физических свойств пенополиуретанов (ППУ) основное внимание обычно уделяют влиянию всепеняющего агента на поведение пенопласта [1–5]. Модификация макроструктуры на различных уровнях с образованием взаимопроникающих ячеистых структур (ВПЯС) также может привести к значительному изменению их макроскопических свойств [6–12]. Поэтому получение и изучение свойств пенопластов с ВПЯС является актуальной задачей. Настоящая работа по-