

УДК 541(64+24):539.199

ФРАКТАЛЬНЫЙ ВАРИАНТ УРАВНЕНИЯ МАРКА–КУНА–ХАУВИНКА

© 2002 г. Г. В. Козлов, И. В. Долбин

Кабардино-Балкарский государственный университет
360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Поступила в редакцию 25.12.2000 г.

Принята в печать 26.06.2001 г.

Показана возможность теоретического вывода уравнения Марка–Куна–Хаувинка исходя из представлений фрактального анализа. Константа K_η в указанном уравнении зависит от фрактальной размерности D , характеризующей структуру макромолекулярного клубка, и ММ мономерной единицы, характеризующей химическое строение полимера.

Уравнение Марка–Куна–Хаувинка, выведенное на основе анализа большого экспериментального материала, получило широкое распространение для определения M_η по измеренным величинам характеристической вязкости $[\eta]$ растворов полимеров [1]. Это уравнение имеет вид

$$[\eta] = K_\eta M_\eta^{a_\eta}, \quad (1)$$

где K_η и a_η – константы для полимера в выбранном растворителе при данной температуре в определенном интервале ММ.

При анализе экспериментального материала оказалось [2], что для многих гибкоцепных полимеров в хороших растворителях наблюдается корреляция между константами K_η и a_η в уравнении (1). Было получено соотношение

$$[\eta] \sim \frac{21}{m_0} \left(\frac{4 \times 10^{-4} M}{m_0} \right)^{a_\eta} \quad (2)$$

(m_0 – ММ мономерного звена).

В некоторых случаях использование подобных эмпирических соотношений позволяет оценить ММ без проведения детального исследования образцов. Более точное соотношение для K_η предложил Будтов [1]:

$$K_\eta = \frac{0.46 A^2 l \times 10^{24}}{m_0 (7.3 S m_0)^{a_\eta}} \quad (3)$$

Здесь A – длина сегмента Куна, l – длина мономерного звена, S – число мономерных звеньев в сегменте.

Для полимеров с одинаковой жесткостью цепи соотношение (3) очень близко к эмпирическому – формуле (2). Как отмечено [1], соотношения (1)–(3) весьма полезны при исследовании единичных образцов полимеров, неохарактеризованных в требуемом для анализа растворителе, но с известными структурными параметрами.

Применение фрактального анализа продемонстрировало [3], что константа a_η не является эмпирической, а служит характеристикой размеров макромолекулярного клубка в растворе и связана с фрактальной размерностью D клубка простым соотношением

$$a_\eta = \frac{3-D}{D} \quad (4)$$

Последнее обстоятельство позволяет получить фрактальный вариант уравнения Марка–Куна–Хаувинка с использованием хорошо известных соотношений между $[\eta]$, ММ и радиусом инерции R_g макромолекулярного клубка, что является целью настоящей работы.

В качестве экспериментальных данных использованы величины a_η и K_η для растворов серии полиарилатов в трех растворителях (1,1,4,4-тетрахлорэтане, тетрагидрофуране и 1,4-диоксане), приведенные в работе [4]. Кроме того, использована зависимость $[\eta]$ от параметра растворимости δ_r растворителя для растворов полиарилата на основе изофталево́й кислоты и фенолфталеина (**Ф-1**) в разных растворителях [5].

E-mail: i_dolbin@mail.ru, iv_dolbin@hotmail.com (Долбин Игорь Викторович).

В качестве исходного соотношения для вывода фрактального варианта уравнения Марка–Куна–Хаувинка использована хорошо известная формула [1]

$$[\eta] = 6^{1/2} \Phi(\alpha) \frac{\langle R_g^3 \rangle}{M}, \quad (5)$$

(Φ – форм-фактор макромолекулярного клубка в условиях вращательного трения, α – коэффициент набухания клубка).

Для удобства α принимается равным вязкостному коэффициенту набухания α_η , определяемому как [1]

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0 \quad (6)$$

Здесь $[\eta]$ и $[\eta]_0$ – характеристические вязкости полимера в произвольном и θ -растворителе соответственно.

Наиболее простое соотношение между Φ и α имеет вид [1]

$$\Phi(\alpha) = \Phi_0 \left(0.753 + \frac{0.247}{\alpha^3} \right), \quad (7)$$

где $\Phi_0 = \Phi(1)$.

Соотношение между R_g и ММ можно выразить аппроксимационным соотношением [6]

$$R_g = BN^{1/D} = \left(\frac{M}{m_0} \right)^{1/D}, \quad (8)$$

(B – коэффициент пропорциональности, N – степень полимеризации). Величину B можно определить следующим достаточно простым способом. Для раствора полиарилата Ф-2 в 1,1,4,4-тетрахло-рэтане уравнение Марка–Куна–Хаувинка имеет вид [4]

$$[\eta] = 2.421 \times 10^{-4} M^{0.696} \quad (9)$$

Полагая значение ММ произвольно равным 8×10^4 , определяем из уравнения (9) величину $[\eta]$ для Ф-2, оказавшуюся равной 0.626 дл/г. Далее, из уравнения (5), при указанных значениях ММ и $[\eta]$ и принимая $\Phi(\alpha) = 2 \times 10^{23}$ [1], находим $R_g \approx 234 \text{ \AA}$. И наконец, при $m_0 = 440$ из уравнения (8) определяем величину B , которая оказалась равной 12.4 \AA . Аналогично получаем величину B для других полиарилатов.

Сочетание уравнений (5)–(8) позволяет установить соотношение между $[\eta]$ и ММ, аналогичное уравнению Марка–Куна–Хаувинка

$$[\eta] = c(\alpha) \frac{M^{(3-D)/D}}{m_0^{3/D}}, \quad (10)$$

где c – некоторая константа, зависящая от α , поскольку в нее в качестве составной части входит параметр $\Phi(\alpha)$. Это обстоятельство позволяет оценить коэффициент $c(\alpha)$ при изменении α , согласно уравнению (7). Сама величина $\alpha = \alpha_\eta$ может быть оценена из уравнений (1), (2) и (6), если $[\eta]_0$ определяется при $\alpha_\eta = 0.5$ (или $D = 2.0$) [7].

Как известно [8], отношение $[\eta]/[\eta]_0$ является однозначной функцией D , что следует из уравнения

$$D = \frac{5([\eta]/[\eta]_0) - 3}{3([\eta]/[\eta]_0) - 2} \quad (11)$$

Таким образом, из выражения (10) вытекает, что коэффициент пропорциональности K_η зависит только от двух параметров: D и m_0 . Аналогичная эмпирическая зависимость $[\eta]$ от ММ получена в работе [9]. Окончательно уравнение для оценки K_η принимает вид

$$K_\eta = \frac{8.1(0.753 + 0.247/\alpha^3)}{m_0^{3/D}} \quad (12)$$

Коэффициент K_η в уравнении (12) корректен для размерностей $[\eta]$ в дл/г и m_0 – в г/моль. Величина 8.1 в этом уравнении выбрана из соображений наилучшего соответствия теории и эксперимента, поскольку для разных полиарилатов возможна вариация B .

На рис. 1 приведено сравнение теоретических значений $K_\eta(K_\eta^T)$, рассчитанных по уравнению (12), и соответствующих экспериментальных величин K_η^3 согласно данным [4] для полиарилатов. Как следует из рис. 1, между K_η^T и K_η^3 наблюдается хорошее соответствие. В данном случае величины D рассчитаны по уравнению (4).

Известно [10], что величина D определяется взаимодействиями элементов макромолекулярного клубка между собой и взаимодействиями полимер–растворитель. Отсутствие теории регулярных растворов усложняет точное определение второй группы взаимодействий, поэтому для нахождения D используем приближенное выражение [11]

$$D \approx 1.5 + 0.35(\Delta\delta_f)^{2/(1+\delta_f)}, \quad (13)$$

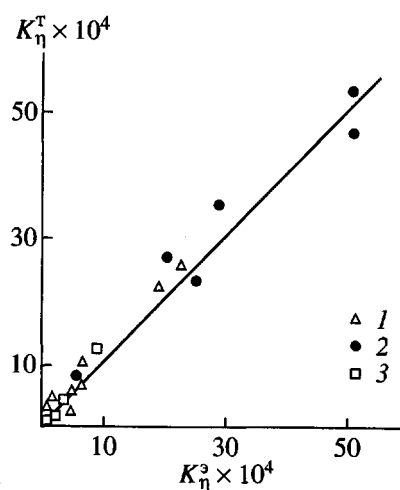


Рис. 1. Соотношение между экспериментальными K_{η}^3 и рассчитанными по уравнению (12) K_{η}^T константами уравнения Марка-Куна-Хаувинка для растворов серии полиарилатов [4] в 1,1,4,4-тетрахлорэтано (1), тетрагидрофуране (2) и 1,4-диоксане (3).

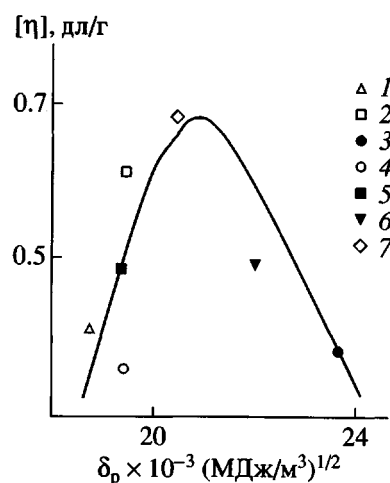


Рис. 2. Экспериментальная (сплошная кривая) и теоретическая (точки) зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от параметра растворимости δ_p растворителя для полиарилата Ф-1. Растворители: 1 – циклогексанон, 2 – хлороформ, 3 – N,N-ДМФА, 4 – ТГФ, 5 – хлористый метилен, 6 – N,N-ДМА, 7 – дихлорэтан.

полученное в рамках модели двухкомпонентного параметра растворимости [12]. Компонента δ_f характеризует энергию дисперсионных взаимодействий и энергию взаимодействия дипольных связей, δ_c – энергию взаимодействия между атомом с недостатком и атомом с избытком электронов. Значения δ_f и δ_c приняты по данным работы [12] и вместе с рассчитанными по уравнению (13) величинами D приведены в таблице. Согласно работе [12], параметр растворимости δ выражается соотношением

$$\delta^2 = \delta_f^2 + \delta_c^2, \quad (14)$$

а величина $\Delta\delta_f$ определяется как

$$\Delta\delta_f = |\delta_f^n - \delta_f|, \quad (15)$$

где δ_f^n – значение компоненты δ_f для полимера (для полиарилата Ф-1 $\delta_f^n = 18 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ [12]).

На рис. 2 проведено сравнение экспериментальной зависимости $[\eta]$ (δ_p) по данным работы [5] (сплошная линия) и определенных согласно уравнению (10) величин $[\eta]$ (точки) для полиарилата Ф-1. ММ полимера рассчитана по уравнению (1) с использованием величин $[\eta]$ [5], α_{η} и K_{η} [4] для раствора Ф-1 в 1,1,4,4-тетрахлорэтано. Как видно, данные

Литературные и расчетные характеристики растворов полиарилата Ф-1 в разных растворителях

Растворитель	$\delta_f, \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ [12]	$\delta_c, \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ [12]	D
Циклогексанон	17.36	12.31	1.770
Тetraгидрофуран	16.79	9.82	1.806
N,N-диметилформамид	17.40	16.64	1.783
Хлороформ	17.66	6.15	1.675
Хлористый метилен	18.44	8.17	1.733
N,N-диметилацетамид	17.36	13.60	1.776
Дихлорэтан	18.17	9.68	1.656

расчетов по уравнению (10) хорошо согласуются с экспериментально полученной кривой.

Таким образом, результаты настоящей работы показали возможность теоретического выбора уравнения Марка–Куна–Хаувинка с применением представлений фрактального анализа, а также прогнозирования характеристической вязкости $[\eta]$ для разбавленных растворов. Константа K_η в уравнении Марка–Куна–Хаувинка зависит от фрактальной размерности D , характеризующей структуру макромолекулярного клубка, и ММ мономерного звена m_0 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
2. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965.
3. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 328.
4. Аскадский А.А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968.
5. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
6. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Афаунов В.В. М., 1998. 14 с. – Деп. в ВИНТИ. 08.01.98, № 10.
7. Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
8. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Овчаренко Е.Н., Липатов Ю.С. // Докл. НАН Украины. 1999. № 12. С. 136.
9. Темираев К.Б. М., 1998. 11 с. – Деп. в ВИНТИ. 20.07.98, № 2291.
10. Family F. // J. Stat. Phys. 1984. V. 36. № 5/6. P. 881.
11. Шогенов В.Н., Белошенко В.А., Козлов Г.В., Варюхин В.Н. // Физика и техника высоких давлений. 1999. Т. 9. № 3. С. 30.
12. Wiehe I.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. № 2. P. 661.

A Fractal Variant of the Mark–Kuhn–Houwink Equation

G. V. Kozlov and I. V. Dolbin

Kabardino-Balkar State University, ul. Chernyshevskogo 173, Nalchik, 360004 Russia

Abstract—The possibility of deriving the Mark–Kuhn–Houwink equation in terms of the fractal analysis concepts was shown. The constant K_η in this equation was found to depend on the fractal dimension D and the molecular mass of the monomer unit characterizing the macromolecular coil structure and the chemical structure of a polymer, respectively.