

СРАВНЕНИЕ КОНСТАНТ В УРАВНЕНИЯХ ХАГГИНСА И ШУЛЬЦА — БЛАШКЕ

Р. З. Пен

Для линейной экстраполяции приведенной вязкости растворов полимеров к бесконечному разбавлению при определении характеристической вязкости наиболее часто пользуются уравнениями Хаггинса (1) и Шульца — Блашке (2).

$$\eta_{уд} / c = [\eta] + k[\eta]^2 c, \quad (1)$$

$$\eta_{уд} / c = [\eta] + k[\eta]\eta_{уд}. \quad (2)$$

Хаггинс [1] показал, что выведенное им из гидродинамической теории Куна выражение

$$\eta_{уд} / c = [\eta] / (1 - k[\eta]c) \quad (3)$$

эквивалентно полученному эмпирически [2] уравнению Шульца — Блашке. Разложив правую часть уравнения (3) по степеням $[\eta]c$:

$$\eta_{уд} / c = [\eta] (1 + k[\eta]c + k^2[\eta]^2 c^2 + \dots)$$

и ограничившись двумя первыми членами этого ряда, Хаггинс получил общеизвестное уравнение (1). Таким образом, уравнение Хаггинса является приближением уравнения Шульца — Блашке, причем в некоторых случаях это приближение оказывается недостаточным. В связи с этим представляет интерес оценка отличий в значениях констант $[\eta]$ и k в уравнениях (1) и (2). В дальнейшем эти константы снабжены индексами Н и S, если для их определения использованы соответственно уравнения Хаггинса и Шульца — Блашке или эквивалентное последнему уравнение (3).

Следует отметить, что качественную характеристику отличий значений $[\eta]_S$ и $[\eta]_H$ сравнительно недавно предложил Ибрагим [3]. Основываясь на общих соображениях и экспериментальных данных, он пришел к выводу, что критерием величины этих отличий может служить произведение $[\eta]_S k_S$ или $[\eta]_H k_H$.

Будем рассматривать уравнение Хаггинса в качестве аппроксимирующей функции уравнения (3) в области концентраций $c_1 \leq c \leq c_2$ при условии приближения по методу наименьших квадратов. Потребовав, в соответствии с этим условием, чтобы функция

$$\sigma = \int_{c_1}^{c_2} \left(\frac{[\eta]_S}{1 - k_S [\eta]_S c} - [\eta]_H - k_H [\eta]_H^2 c \right)^2 dc$$

в области (c_1, c_2) имела минимальное значение, и приравнявая к нулю частные производные от σ по параметрам $[\eta]_H$ и $k_H [\eta]_H^2$, получим систему нормальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial [\eta]_H} \int_{c_1}^{c_2} \left(\frac{[\eta]_S}{1 - k_S [\eta]_S c} - [\eta]_H - k_H [\eta]_H^2 c \right)^2 dc = 0, \\ \frac{\partial}{\partial k_H [\eta]_H^2} \int_{c_1}^{c_2} \left(\frac{[\eta]_S}{1 - k_S [\eta]_S c} - [\eta]_H - k_H [\eta]_H^2 c \right)^2 dc = 0 \end{cases}$$

или после выполнения указанных операций:

$$\begin{cases} (c_2 - c_1)[\eta]_H + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} k_H [\eta]_H^2 = \frac{1}{k_S} \ln \frac{1 - k_S [\eta]_S c_1}{1 - k_S [\eta]_S c_2} \\ \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} [\eta]_H + \frac{c_2^3 - c_1^3}{3} k_H [\eta]_H^2 = \frac{1}{k_S^2 [\eta]_S} \ln \frac{1 - k_S [\eta]_S c_1}{1 - k_S [\eta]_S c_2} - \frac{c_2 - c_1}{k_S} \end{cases} \quad (4)$$

Решение системы уравнений (4) относительно $[\eta]_H$ приводит к выражению:

$$[\eta]_H = \frac{4(c_2^3 - c_1^3)}{k_S(c_2 - c_1)^4} \ln \frac{1 - k_S [\eta]_S c_1}{1 - k_S [\eta]_S c_2} - \frac{6(c_1 + c_2)}{k_S^2 [\eta]_S (c_2 - c_1)^3} \ln \frac{1 - k_S [\eta]_S c_1}{1 - k_S [\eta]_S c_2} + \frac{6(c_1 + c_2)}{k_S (c_2 - c_1)^2}, \quad (5)$$

откуда

$$\frac{[\eta]_H}{[\eta]_S} = \frac{4(c_2^3 - c_1^3)}{k_S [\eta]_S (c_2 - c_1)^4} \ln \frac{1 - k_S [\eta]_S c_1}{1 - k_S [\eta]_S c_2} - \frac{6(c_1 + c_2)}{k_S^2 [\eta]_S^2 (c_2 - c_1)^3} \ln \frac{1 - k_S [\eta]_S c_1}{1 - k_S [\eta]_S c_2} + \frac{6(c_1 + c_2)}{k_S [\eta]_S (c_2 - c_1)^2}. \quad (6)$$

Из выражения (6) видно, что отношение значений $[\eta]_S$ и $[\eta]_H$ для каждой области концентраций является функцией произведения $[\eta]_S k_S$. Аналогичным образом можно показать, что отношение констант Хаггинса k_H и k_S также является функцией $[\eta]_S k_S$, однако аналитическое выражение ее очень громоздко.

В качестве иллюстрации на рисунке приведены теоретические кривые (в билогарфмических координатах) $([\eta]_S - [\eta]_H) / [\eta]_S = f_1([\eta]_S k_S)$ (кривая 1) и $(k_H - k_S) / k_S = f_2([\eta]_S k_S)$ (кривая 2) для области концентраций 0,003—0,010 г/мл. Соответствующие вычисления были произведены на основании выражения (4) при помощи ЭЦВМ М20. Следует иметь в виду, что для получения надежных результатов при пользовании уравнениями (4), (5) и (6) необходима высокая точность вычислений — не менее 6—7 значащих цифр.

Выводы

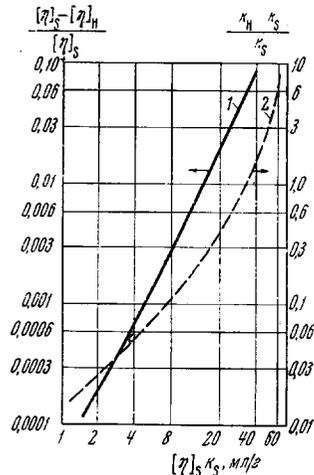
Рассмотрение уравнения Хаггинса в качестве аппроксимирующей функции уравнения Шульца — Блашке при условии приближения по методу наименьших квадратов позволило получить аналитические выражения зависимости отношений характеристических вязкостей $[\eta]_H / [\eta]_S$ и констант Хаггинса k_H / k_S от произведения $[\eta]_S k_S$ для любой области концентраций.

Сибирский технологический институт
Красноярск

Поступила в редакцию
23 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
2. G. V. Schulz, F. Blaschke, J. Prakt. Chem., 158, 130, 1941.
3. F. W. Ibrahim, J. Polymer Sci., A3, 469, 1965.



Зависимость $([\eta]_S - [\eta]_H) / [\eta]_S$ и $(k_H - k_S) / k_S$ от $[\eta]_S k_S$ для области концентраций 0,003—0,010 г/мл