

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24+183):536.7

**О РАСЧЕТЕ M_c ИЗ СОРБЦИОННЫХ ДАННЫХ ПРИ НАЛИЧИИ
КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ**

*Архангельский В. В., Рудой В. М., Стучебрюков С. Д.,
Огарев В. А.*

Рассмотрены возможности аналитического и графического решения уравнения набухания сетчатых полимеров, учитывающего концентрационную зависимость параметра взаимодействия полимер – растворитель.

Ранее в работе [1] мы предложили способ расчета M_c (молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки спитого полимера) с использованием уравнения Флори – Ренера в случае, когда имеет место концентрационная зависимость параметра взаимодействия полимер – растворитель χ . Он базируется на записи зависимости χ от объемной доли сорбата φ_1 в виде полинома

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \varphi_1 + \dots + \chi_{n+1} \varphi_1^n, \quad (1)$$

где $\chi_1, \chi_2 \dots \chi_{n+1}$ – константы. Подстановка выражения (1) в уравнение Флори – Ренера

$$y = \chi + (\rho \bar{V}_1 / M_c) [\varphi_2 - (2/f) \varphi_2] / \varphi_2^2, \quad (2)$$

где $y = [\ln(a_1/\varphi_1) - \Phi_2]/\varphi_2^2$, a_1 – активность растворителя, ρ – плотность полимера, \bar{V}_1 – объемная доля полимера, \bar{V}_1 – мольный объем растворителя, f – функциональность узла сетки, дает

$$y = \chi_1 + \chi_2 \varphi_1 + \dots + \chi_{n+1} \varphi_1^n + (\rho \bar{V}_1 / M_c) [\varphi_2^{1/n} - (2/f) \varphi_2] / \varphi_2^2 \quad (3)$$

Для частного случая линейной зависимости χ от φ_1 , когда выражение (3) преобразуется в

$$y = \chi_1 + \chi_2 \varphi_1 + (\rho \bar{V}_1 / M_c) [\varphi_2^{1/n} - (2/f) \varphi_2] / \varphi_2^2, \quad (4)$$

возможен графический метод определения M_c , основанный на подстановке вместо χ_1 значения χ_1' – первого члена полинома вида (1) для системы неспитый полимер – растворитель. При этом χ_1' находится с помощью уравнения Флори – Хаггинса из соответствующих экспериментальных данных. Применив такой подход, мы графически определили в работе [1] величину M_c в спитом полиметилфенилгидросилоксane (ПМФГС) из данных по сорбции гексана.

В общем случае для решения уравнения (3) в работе [1] предлагалось использовать метод наименьших квадратов. Однако составленная в соответствии с этим методом система уравнений, из которой предлагалось определить искомые параметры для композиции спитый ПМФГС – гексан, оказалась плохо обусловленной, т. е. ее детерминант практически равен нулю. Это означает, что в данном случае мы имеем дело с некорректной задачей.

Наглядное представление о причинах этого явления дает, например, график изотермы сорбции гексана спитым ПМФГС, перестроенный в координатах $y - \varphi_1$. Как видно из рис. 1, эта зависимость линейна, а значит, в нашей системе уравнений только два будут линейно независимыми, и, следовательно, одновременное определение трех параметров (M_c, χ_1, χ_2) невозможно.

Полученный результат имеет, очевидно, более общий характер. Рассмотрим график зависимости $[\varphi_2^{1/n} - (2/f) \varphi_2] / \varphi_2^2$ от φ_1 . Из рис. 2 видно, что эта функция в интервале $0 < \varphi_1 \leq 0,15$ близка к линейной, и, следовательно, если значения φ_1 принадлежат этому интервалу, а $\chi = \chi_1 + \chi_2 \varphi_1$, то определить M_c из сорбционных данных можно только тогда, когда справедлива замена χ_1 на χ_1' . (Отметим, что ситуация, когда основной массив экспериментальных значений φ_1 удовлетворяет неравенству $\varphi_1 \leq 0,15$, имеет место достаточно часто.)

Рис. 1. Данные по сорбции гексана спирты ПМФГС (с 3% отвердителя) в координатах $y-\varphi_1$. $y = [\ln(a_1/\varphi_1) - \varphi_1]/\varphi_2^2$

Рис. 2. Теоретическая зависимость $[\varphi_2^{1/2} - (2/f)]/\varphi_2^2$ от φ_1 при $f=3$ (1) и 4 (2)

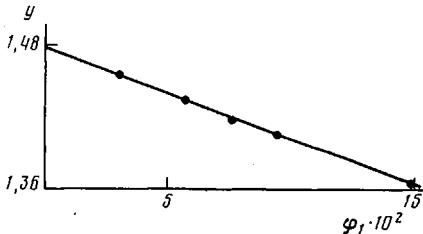


Рис. 1

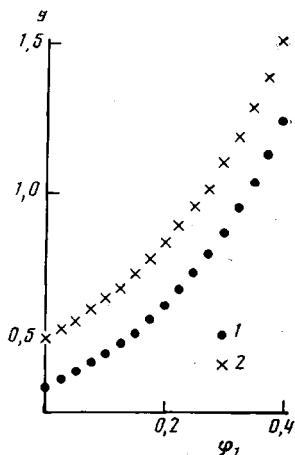


Рис. 2

В то же время график, представленный на рис. 2, указывает на возможность разложения в ряд функции $[\varphi_2^{1/2} - (2/f)\varphi_2]/\varphi_2^2$ (при $\varphi_1 \leq 0,15$) с точностью до членов первого порядка по φ_1 .

$$\begin{aligned} [\varphi_2^{1/2} - (2/f)\varphi_2]/\varphi_2^2 &= [(1-\varphi_1)^{-1/2} - (2/f)(1-\varphi_1)^{-1}] \approx \\ &\approx 1 + (5/3)\varphi_1 - 2/f - (2/f)\varphi_1 = (1-2/f) + (5/3-2/f)\varphi_1 \end{aligned} \quad (5)$$

Подставив выражение (5) в уравнение (4), получим

$$y = \chi_1 + (\rho V_1/M_c)(1-2/f) + [\chi_2 + (\rho V_1/M_c)(5/3-2/f)]\varphi_1 \quad (6)$$

Если, например $f=3$ (система ПМФГС – гексан), то имеем

$$y = (\chi_1 + \rho V_1/3M_c) + (\chi_2 + \rho V_1/M_c)\varphi_1 \quad (7)$$

Уравнение (7) в явном виде демонстрирует, что при $\varphi_1 \leq 0,15$ мы можем найти только суммы искомых неизвестных¹. Если, однако, предварительно определить χ_1' из опытов с исходным полимером, то представление изотермы сорбции в координатах $y-\varphi_1$ – это еще один графический способ определения M_c , который даже более прост, чем предложенный в работе [1]. (При этом критерий справедливости замены χ_1 на χ_1' остается тем же, что и в работе [1]).

Отметим, что существуют по крайней мере два случая, когда применение только метода наименьших квадратов позволяет определить M_c и другие неизвестные величины: а) $\chi = \chi_1 + \chi_2\varphi_1$ и имеется достаточный массив экспериментальных точек для $\varphi > 0,15$; б) довольно гипотетический случай, когда концентрационная зависимость χ выражается полиномом вида $\chi = \chi_1 + \chi_2\varphi_1 + \chi_3\varphi_1^2$. Если же $\chi = \chi_1 + \chi_2\varphi_1 + \chi_3\varphi_1^2$, то при любых φ_1 число неизвестных опять будет больше числа линейнонезависимых уравнений. Однако и в этом случае можно найти M_c , заменив χ_1 на χ_1' .

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский В. В., Рудой В. М., Стучебрюков С. Д., Огарев В. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 358.
2. Arkhangelsky V. V., Rudoy V. M., Stuchebryukov S. D., Ogarev V. A. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 2, p. 175.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
7.VII.1980

ON THE CALCULATION OF M_c FROM THE SORPTION DATA AND CONCENTRATIONAL DEPENDENCE OF FLORY-HUGGINS PARAMETER

Arkhangelsky V. V., Rudoy V. M., Stuchebryukov S. D., Ogarev V. A.

Summary

The possibilities of analytical and graphical solutions of the swelling equation for network polymers taking into account the concentrational dependence of Flory-Huggins parameter are discussed.

¹ Сделанное в работе [2] предположение о возможности решения этой задачи с помощью методов регуляризации не подтвердилось.