

**О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЛОРИ — ХАГГИНСА ДЛЯ СИСТЕМЫ
ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ ИСХОДЯ
ИЗ ЕЕ БИНОДАЛИ**

Гринберг В.Я., Дотдаев С.Х., Борисов Ю.А.,
Толстогузов В.Б.

Хорошо известно, что теория Флори — Хаггинса в изложении Скотта [1] и Томпа [2] удовлетворительно описывает основные закономерности фазовых равновесий в системах полимер — полимер — растворитель [1—5]. Однако вычисление бинодалей таких систем исходя из значений ММ и параметров взаимодействия компонентов связано с определенными математическими трудностями и поэтому редко используется [4]. Вместе с тем можно показать, что обратная задача, т. е. определение параметров взаимодействия исходя из экспериментальной бинодали системы полимер — полимер — растворитель, решается относительно просто.

Рассмотрим двухфазную систему полимер — полимер — растворитель. Для каждой пары точек бинодали этой системы, соответствующих составам сосуществующих фаз, можно записать следующие уравнения равновесия [6]

$$\mu_0'(\varphi_1', \varphi_2') = \mu_0''(\varphi_1'', \varphi_2'') \quad (1a)$$

$$\mu_1'(\varphi_1', \varphi_2') = \mu_1''(\varphi_1'', \varphi_2'') \quad (1b)$$

$$\mu_2'(\varphi_1', \varphi_2') = \mu_2''(\varphi_1'', \varphi_2''), \quad (1c)$$

где μ_i ($i=0, 1, 2$) — химический потенциал i -компоненты, φ_i ($i=1, 2$) — объемная доля i -компонента; индексы ' и '' относятся к сосуществующим фазам I и II. Нетрудно показать, что эти уравнения являются линейными относительно параметров взаимодействия χ_{10} , χ_{12} и χ_{20} , если выразить химические потенциалы компонентов по теории Флори — Хаггинса в изложении Скотта [1]. В этом случае имеем

$$A_0\chi_{10} + B_0\chi_{20} - C_0\chi_{12} + D_0 = 0 \quad (2a)$$

$$A_1\chi_{10} - B_1\chi_{20} + C_1\chi_{12} + D_1 = 0 \quad (2b)$$

$$-A_2\chi_{10} + B_2\chi_{20} + C_2\chi_{12} + D_2 = 0, \quad (2c)$$

причем коэффициенты этих уравнений можно выразить через составы сосуществующих фаз следующим образом:

$$A_0 = (\varphi_1'')^2 - (\varphi_1')^2 + \varphi_1''\varphi_2'' - \varphi_1'\varphi_2'$$

$$B_0 = (\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2 + \varphi_1''\varphi_2'' - \varphi_1'\varphi_2'$$

$$C_0 = \varphi_1''\varphi_2'' - \varphi_1'\varphi_2'$$

$$D_0 = \ln(\varphi_0''/\varphi_0') + (1-1/m_1)(\varphi_1''-\varphi_1') + (1-1/m_2)(\varphi_2''-\varphi_2')$$

$$A_1 = m_1[(\varphi_0'')^2 - (\varphi_0')^2 + \varphi_0''\varphi_2'' - \varphi_0'\varphi_2']$$

$$B_1 = m_1(\varphi_0''\varphi_2'' - \varphi_0'\varphi_2')$$

$$C_1 = m_1[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2 + \varphi_0''\varphi_2'' - \varphi_0'\varphi_2']$$

$$D_1 = \ln(\varphi_1''/\varphi_1') + (1-m_1)(\varphi_0''-\varphi_0') + (1-m_1/m_2)(\varphi_2''-\varphi_2')$$

$$A_2 = m_2(\varphi_0''\varphi_1'' - \varphi_0'\varphi_1')$$

$$B_2 = m_2[(\varphi_0'')^2 - (\varphi_0')^2 + \varphi_0''\varphi_1'' - \varphi_0'\varphi_1']$$

$$C_2 - m_2 [(\varphi_1'')^2 - (\varphi_1')^2 + \varphi_0''\varphi_1'' - \varphi_0'\varphi_1']$$

$$D_2 = \ln(\varphi_2''/\varphi_2') + (1-m_3)(\varphi_0''-\varphi_0') + (1-m_2/m_1)(\varphi_1''-\varphi_1'),$$

где m_i ($i=1, 2$) — отношение мольных объемов i -полимера и растворителя, а φ_0 — объемная доля растворителя.

Таким образом, зная составы сосуществующих фаз и ММ полимеров, можно определить параметры взаимодействия, решив систему линейных уравнений (2а)–(2в). Для повышения точности этой процедуры целесообразно решать совместно уравнения типа (2а)–(2в) для всех пар точек бинодали методом наименьших квадратов. Еще большей адекватности описания можно достигнуть, включив в эту систему уравнений еще два

Бинодаль системы казеин — фиколл — вода при 20°,
рН 6,5 и ионной силе 0,15 *

| φ_1 | φ_2 | φ_1' | φ_2' | φ_1'' | φ_2'' |
|----------------|-------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| исходная смесь | | фаза I | | фаза II | |
| 0,0618 | 0,0500 | 0,1445 | 0,00554 | 0,00683 | 0,0797 |
| 0,0529 | 0,0427 | 0,1146 | 0,00746 | 0,0109 | 0,0660 |
| 0,0451 | 0,0368 | 0,0805 | 0,0108 | 0,0144 | 0,0570 |
| 0,0414 | 0,0337 | 0,0648 | 0,0175 | 0,0254 | 0,0422 |
| 0,0410 | 0,0301 | 0,0410 | 0,0301 | 0,0410 | 0,0301 |

* В последней строке таблицы приведены значения φ в критической точке.

линейных уравнения, относящихся к критической точке данной системы полимер — полимер — растворитель

$$A_1^*\chi_{10} + B_1^*\chi_{20} - B_1^*\chi_{12} + C_1^* = 0 \quad (3a)$$

$$A_2^*\chi_{10} + B_2^*\chi_{20} - A_2^*\chi_{12} + C_2^* = 0, \quad (3b)$$

где

$$\begin{aligned} A_1^* &= m_2 G - 2m_1 \\ B_1^* &= Gm_2 \end{aligned}$$

$$C_1^* = 1/\varphi_1^* + m_1 - Gm_2$$

$$A_2^* = m_1/G$$

$$B_2^* = m_1/G - 2m_2$$

$$C_2^* = 1/\varphi_2^* + m_2 - m_1/G$$

$$G = (\varphi_2^* m_1 / \varphi_1^* m_2)^{1/2},$$

а φ_1^* и φ_2^* — координаты критической точки. Эти уравнения были получены Эдмонд и Огстоном [7] в приближении вторых вириальных коэффициентов и переведены нами на язык теории Флори — Хаггинаса.

Описанная процедура была применена для анализа фазового равновесия в системе казеин (1) — фиколл (2) — вода (0) при температуре 20°, рН 6,5 и ионной силе 0,15 [8]. Решение системы из 12 линейных уравнений типа (2а)–(2в) и двух уравнений типа (3а), (3б) проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ СМ-4. При этом было установлено, что для получения надежных результатов целесообразно выравнить величину коэффициентов указанных уравнений, поделив их на свободный член. В качестве показателя сходимости системы уравнений можно рассматривать среднеквадратичное отклонение σ расчетных значений свободных членов от их теоретической величины равной единице.

Для исследованной системы полимер — полимер — растворитель было найдено, что $\chi_{10}=0,573 \pm 0,006$, $\chi_{20}=0,605 \pm 0,011$, $\chi_{12}=0,0066 \pm 0,0025$ при $\sigma= \pm 0,01$. Доверительные интервалы указаны для уровня значимости 0,95.

В работе использовали казеин по Гаммерстену с $M_w=3\cdot10^5$ («Биохим-реактив») и фиколл с $M_w=4\cdot10^5$ (Фармация, Швеция). Казеин представляет собой глобулярный белок, а фиколл — сильно разветвленный сополимер сахарозы и эпихлоргидрина.

Бинодаль системы строили на основании анализа состава сосуществующих фаз. Адекватность данных анализа контролировали по уравнению материального баланса. Положение критической точки определяли методом прямолинейного диаметра [9]. При пересчете состава фаз со шкалы весовых концентраций на шкалу объемных долей принимали, что удельные парциальные объемы казеина и фиколла равны 0,74 и 0,6 см³/г [10, 11].

Данные о составе сосуществующих фаз в системе казеин — фиколл — вода приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 279.
2. Tompa H. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, № 10, p. 1142.
3. Zeman L., Patterson D. Macromolecules, 1972, v. 5, № 4, p. 513.
4. Hsu C. C., Prausnitz J. M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 320.
5. Patterson D. Polymer Engng Sci., 1982, v. 22, № 2, p. 64.
6. Пригожин И., Дебэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
7. Edmond E., Ogston A. G. Biochem. J., 1968, v. 109, № 5, p. 569.
8. Антонов Ю. А., Гринберг В. Я., Толстогузов В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, р. 566.
9. Konigsfeld R., Staverman A. J. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 325.
10. Cohn E. J., Edsall J. T. In: Proteins, Amino Acids and Peptides as Ions and Dipolar Ions/Ed. by Cohn E. J., Edsall J. T. N. Y.: Reinhold Publ. Corp., 1943, ch 16.
11. Bettelheim F. In: Biological Polyelectrolytes/Ed. by Veis A. N. Y.: Marcel Dekker, 1970, p. 131.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1986

УДК 541.64 : 539.2

МАКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Круль Л. П., Поликарпов А. П., Сидорова Л. П.

Термостойкость, деформационно-прочностные, термомеханические и другие физико-химические свойства привитых пленок ПЭ, модифицированных методом прямого облучения в растворах акриловой кислоты в толуоле, существенно зависят от условий проведения прививочной полимеризации, в частности от концентрации раствора мономера ϕ [1—4]. Известно, что свойства привитых полимерных материалов определяются особенностями их гетерогенной структуры [5]. Условия прививки влияют на гетерогенную структуру пленок ПЭ с привитой полиакриловой кислотой (ПАК), что предопределяет различие в свойствах образцов, полученных в различных условиях. Однако особенности гетерогенной структуры пленок ПЭ с привитой ПАК, модифицированных прямым радиационным жидкофазным методом, изучены недостаточно.

Цель настоящей работы состоит в определении влияния концентрации раствора мономера ϕ на гетерогенную структуру пленок ПЭ с привитой ПАК и выяснении причин зависимости свойств привитых пленок от концентрации раствора мономера в толуоле.

Исследовали пленки толщиной 90 ± 5 мкм из ПЭНП марки А (базовая марка 10812-020) с $M=2\cdot10^4$, полученные экструзией расплава полимера. Мономер и растворитель очищали перегонкой, их физико-химические показатели соответствовали