

Величина естественной степени вытяжки ПЭТФ, деформированного в ААС, определенная из отношения квадрата среднего эффективного диаметра пустот, рассчитанного по уравнению Пуазейля, к квадрату среднего эффективного диаметра фибрилл, найденного по уравнению Хапшеля, составляет 3,3, что находится в хорошем соответствии с литературными значениями для ПЭТФ. Это свидетельствует о хорошей согласованности используемых моделей и правомерности их применения для изучения структуры полимеров, деформированных в жидких средах.

Таким образом, метод жидкостного проникания можно использовать для получения количественной информации о нативной структуре крейзов, возникающих при деформировании полимеров в ААС.

Авторы выражают признательность И. В. Чернову за участие в обсуждении статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Katbour R. P.* // *Macromolec. Rev.* 1973. V. 7. P. 1.
2. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 192.
3. *Kramer E. J.* *Developments in Polymer Fracture.* L., 1979. P. 55.
4. *Passaglia E.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
5. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
6. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.
7. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 4. С. 796.
8. *Buchnell C. B., Clayton D., Keast M.* // *J. Mater. Sci.* 1973. V. 8. № 5. P. 513.
9. *Дыгнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М., 1978. С. 97.
10. *Happel J.* // *AIChE J.* 1959. V. 5. № 6. P. 174.
11. *Kramer E. J., Buteck R. A.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1978. V. 16. № 4. P. 1195.
12. *Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
13. *Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1983. Т. 25. № 5. С. 349.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19.VII.1988

УДК 541.64:536.7

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

Сеничев В. Ю., Терешатов В. В.

Как известно, энтальпийная составляющая параметра взаимодействия  $\chi_H$  в рамках классической теории растворов полимеров определяется теплотой смешения по Гильдебранду

$$\chi_H = BV_1/RT = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2/RT, \quad (1)$$

где  $V_1$  — мольный объем растворителя;  $B$  — энергия взаимообмена;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — параметры растворимости полимера и растворителя.

Это выражение неприемлемо для систем со специфическим взаимодействием. Последнее может быть в какой-то мере учтено на основе дуалистического подхода к водородной связи, по которому энтальпия ее

Величины параметров ТДМ для растворителей

Вещество	A	D	$\delta'$	$\delta$	$V_1 \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup> /моль
	(МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>		(МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>		
Метанол	18,2	17,0	23,5	29,3	41,7
Этанол	14,4	14,7	21,7	26,1	58,5
Пропанол	11,9	13,4	21,0	24,5	75,2
Изопропанол	11,8	13,3	20,0	23,6	76,8
Ацетон	3,8	13,1	18,5	19,8	74,0
МЭК	2,3	11,6	18,3	19,0	90,1
Циклогексанон	2,7	11,1	19,5	20,3	104,0
Этилацетат	4,9	10,4	17,0	18,3	98,5
n-Бутилацетат	4,8	9,0	16,4	17,6	132,5
Диэтиловый эфир	7,6	12,4	12,0	15,4	104,8
Диоксан	8,3	12,9	17,7	20,5	85,7
ТГФ	5,2	12,2	17,7	19,4	81,7
o-Ксилол	0,5	7,4	18,3	18,4	121,0
Этилбензол	0,3	7,3	17,9	18,0	123,1
Хлорбензол	0,6	7,3	19,3	19,4	102,1
Ацетонитрил	2,7	14,0	24,4	24,5	52,6
Пиридин	1,9	19,6	21,0	21,8	80,9
Пропилацетат	4,8	9,6	16,4	17,8	115,2
Бензол	0,6	8,5	18,6	18,8	89,4
ДМФА	8,2	15,4	22,0	27,7	77,0
Толуол	0,6	7,8	18,1	18,2	106,8

образования выражается как произведение донорного параметра  $C$  на акцепторной  $b$  [1, 2]. Покажем это.

Согласно работе [1], часть энтальпии смешения, обусловленная водородными связями, может быть выражена для единицы объема следующим образом:

$$\Delta H_{см}' = (A_1 - A_2)(D_1 - D_2)\varphi_1\varphi_2,$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — приведенные акцепторные, а  $D_1$  и  $D_2$  — приведенные донорные параметры;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли;  $A_i = b_i/\sqrt{V_{1i}}$ , а  $D_i = C_i/\sqrt{V_{1i}}$ .

Таблица 2

Величины параметров ТДМ полимеров

Полимер	A	D	$\delta'$	$\delta$
ПММА	2,5	6,5	18,6	19,8
ПВА	4,9	10,4	17,8	19,2
ПС	0,3	7,3	17,9	18,0
ПВХ	11,6	10,6	16,1	19,5

Примечание. Все величины приведены в (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>.

Тогда энтальпия смешения двух жидкостей в целом для единицы объема будет такова

$$\Delta H_{см} = [(\delta_1' - \delta_2')^2 + (A_1 - A_2)(D_1 - D_2)]\varphi_1\varphi_2 = B\varphi_1\varphi_2$$

Отсюда

$$\chi_H = V_1 [(\delta_1' - \delta_2')^2 + (A_1 - A_2)(D_1 - D_2)]/RT, \quad (2)$$

где  $\delta_1'$ ,  $\delta_2'$  — дисперсионно-полярные (остаточные) компоненты параметров растворимости.

Результаты расчета  $\chi_H$  по выражению (2) предложенной трехкомпонентной дуалистической модели (ТДМ) сравнивали с эксперименталь-

ными значениями, полученными выделением температурно-зависимой составляющей  $\chi$ , и значениями, полученными другими методами.

Расчеты проводили по формулам (1) и (2), а также по формуле, вытекающей из модели Хансена [3]

$$\chi_H = V_1 [(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{n1} - \delta_{n2})^2] / RT,$$

где  $\delta_{di}$ ,  $\delta_{pi}$ ,  $\delta_{ni}$  — дисперсионная и полярная составляющие и составляющая водородной связи параметров растворимости.

При этом величины  $A$ ,  $D$  и  $\delta'$  рассчитывали по данным работ [1, 2], а  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_n$ ,  $\delta$  были взяты из работы [4]. Значения параметров ТДМ приведены в табл. 1 и 2. Следует отметить, что параметры Хансена можно использовать для оценки величин параметров ТДМ, так как  $\delta_{di}^2 + \delta_{pi}^2 = \delta_i'^2$ ,  $\delta_{ni}^2 = A_i D_i$ .

Имея экспериментальные значения энтальпии водородной связи между протонодонорами и протоноакцепторами, можно разделить  $\delta_n$  на

Таблица 3

Значения  $\chi_H$  для некоторых систем полимер — растворитель

Полимер	Растворитель	Величина $\chi_H$			
		модель Гильдебранда	модель Хансена	ТДМ	эксперимент
ПММА	Бензол	0.07	1.98	0.98	0.90 [5]
ПВА	Толуол	0.04	3.21	0.53	1.34 [6]
ПС	Ацетон	0.17	3.83	0.65	1.08 [7]
ПС	Пропилацетат	0.06	1.89	0.61	0.52 [7]
ПВХ	Хлорбензол	0	1.42	0.47	0.69 [8]

донорные и акцепторные компоненты [1]. При отсутствии таких данных величины  $A$  и  $D$  можно оценить с помощью анализа параметров близких по строению веществ. Так, параметры пропилацетата были рассчитаны интерполяцией соответствующих параметров бутилацетата и этилацетата, а бензола — разложением  $\delta_n$  [4] на акцепторный и донорный компоненты аналогично тому, как это в работе [2] сделано для толуола.

Как следует из табл. 3, значения  $\chi_H$ , полученные с помощью ТДМ, лучше согласуются с экспериментом, чем данные по Гильдебранду и Хансену. Таким образом, предложенная модель лучше учитывает специфическое взаимодействие.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rider P. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. № 12. P. 2975.
2. Rider P. M. // Polymer Engng. and Sci. 1983. V. 23. № 15. P. 810.
3. Hansen C. M. // J. Paint Technol. 1967. V. 39. № 505. P. 104.
4. Нестеров А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1: Свойства растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 373 с.
5. Di Paola-Baranyi G., Guillet J. E. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 228.
6. Desphande O. D., Tiagi O. S. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 746.
7. Su C. S., Patterson D. D. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 708.
8. Su C. S., Patterson D. D., Schreiber H. D. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 4. P. 1025.

Институт органической химии  
УРО АН СССР

Поступила в редакцию  
22.VII.1988