



УДК 543.544:543.51

Оценка корректности результатов обращенной газовой хроматографии при определении термодинамической совместимости полимерных смесей

Могнонов Д.М.¹, Аюрова О.Ж.¹, Ширапов Д.Ш.²,
Морозов С.В.³, Мангадаев А.М.²

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ

³Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/651>

В представленной статье дана оценка корректности результатов обращенной газовой хроматографии при определении термодинамической совместимости полимерной смеси типа полувзаимопроникающих полимерных сеток, полученной путем структурирования реактопласта полиаминоимидной смолы на матрице линейного полибензимидазола. Установлена относительная ошибка определения удельного удерживаемого объема сорбата на полимерных сорбентах. Учтены возможные источники ошибок. Определен вклад объемной сорбции при смешанном адсорбционно-абсорбционном механизме, т.к. неучтенный удельный объем удерживания вносил бы существенную ошибку в рассчитанные далее термодинамические параметры смешения компонентов полу-ВПС.

Ключевые слова: обращенная газовая хроматография, полибензимидазол, полиаминоимидная смола, полу-ВПС, удельный удерживаемый объем, сорбат, сорбент, адсорбционно-абсорбционный механизм, термодинамическая совместимость полимерных смесей.

Evaluation of the correctness of the results reversed gas chromatography in determining thermodynamic compatibility polymer blends

Mogonov D.M.¹, Ayurova O.Zh.¹, Shirapov D.Sh.²,
Morozov S.V.³, Mangadaev A.M.²

¹Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude

²East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude

³N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk

The presented article assesses the correctness of the results of reversed gas chromatography in determining the thermodynamic compatibility of a polymer mixture of the type of semi-interpenetrating polymer networks obtained by structuring a reactance of a polyaminoimide resin on a linear polybenzimidazole matrix. By using polymer blends and individual polymer components as a sorbent, the laws of sorption on a polymeric carrier were studied, and information about the interaction of polymer components in a mixture was obtained.

The main retention characteristic of the substance (sorbate) in the chromatograph column is the specific retention volume ($V_{m,l}$). A prerequisite for the correctness of the results of the chromatographic experiment is to estimate the errors in determining the specific volume of sorbate retained. Since the value of $V_{m,l}$ is a function of several variables, an analysis of the sources of all possible systematic and random errors in determining this quantity was conducted.

Into account were taken: the relative error in determining of the temperature of the chromatographic column, the relative error of the mass of the polymer sorbent, the pressure at the inlet and outlet of the chromatographic column. The calculated relative error in the determination of $V_{m,l}$ was 2.0 %. To confirm the findings, an experimental determination of the relative error $V_{m,l}$ was carried out. The retention time of the sorbate was measured 7-8 times, the obtained relative error in the determination of $V_{m,l}$ was 2.2 %.

Since the retention of sorbate molecules on the studied polymer sorbents occurs by the mixed adsorption-absorption mechanism, the contribution of bulk sorption is determined, since unrecorded specific retention volume will introduce a significant error in the further calculated thermodynamic parameters of the semi-IPN components.

Keywords: reversed gas chromatography, polybenzimidazole, polyaminoimide resin, semi-IPN, specific retained volume, sorbate, sorbent, adsorption-absorption mechanism, thermodynamic compatibility of polymer blends.

Введение

Одно из актуальных направлений в химии высокомолекулярных соединений – модифицирование созданных полимеров и получение материалов на их основе. С этой точки зрения изучению смесей полимеров, в частности, полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС) является актуальным и перспективным. Полу-ВПС – это полимер-полимерные композиции, состоящие из сетчатого и линейного полимеров, в которых индивидуальные полимеры химически не связаны, но неразделимы из-за механического переплетения цепей [1-3].

Проблема создания и использования смесей полимеров связана с изучением термодинамической совместимости, поскольку компоненты полимерной системы взаимодействуют между собой, что, несомненно отражается на термодинамических параметрах смешения и влияет на микроструктурные характеристики.

В последние годы метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) все чаще используется для исследования полимеров и их смесей, т.к. позволяет с достаточно большой достоверностью определить термодинамическую совместимость полимеров по знакам и величинам параметра термодинамического взаимодействия Флори-Хаггинса, энтропии, энтальпии и энергии смешения Гиббса.

Цель настоящей работы – оценка корректности результатов ОГХ при определении термодинамической совместимости полимерной смеси типа полу-ВПС, полученной путем структурирования реактопласта ПАИС на матрице линейного полибензимидазола.

Эксперимент

Хроматографические исследования высокомолекулярных сорбентов проводили на газовых хроматографах фирм «Перкин-Эльмер 900» и «Цвет-560» с плазменно-ионизационными детекторами (скорость водорода – $0.5 \cdot 10^{-6}$ м³/сек, воздуха – $4.17 \cdot 10^{-6}$ м³/сек). Газом-носителем служил азот и его расход в ходе эксперимента составлял $0.5 \cdot 10^{-6}$ м³/сек. Регистрацию скорости газа-носителя проводили на выходе из хроматографической колонки с помощью пенного измерителя скорости при каждой температуре опыта. Несорбирующимся компонентом для оценки мертвого времени хроматографа служил метан. Использовали хроматографические колонки из нержавеющей стали длиной 4.0; 3.0; 2.0 и 1.5 м, с внутренним диаметром $0.2 \cdot 10^{-2}$ м.

Температуру испарителя и детектора устанавливали на 20 градусов выше температуры колонки. Давление на входе в хроматографическую колонку регистрировали с помощью образцового манометра, на основе чего вносили поправки в объемы удерживания. Измерения удельной поверхности полимерных материалов проводили на газохроматографической установке ИК-73 [4].

В качестве объектов для газохроматографических исследований были взяты полибензимидазол (ПБИ) с молекулярной массой 30-35 kDa, полиаминоимидная смола (ПАИС) и полученные на их основе полимерные смеси различного состава (методика приготовления смесей со структурой типа полу-ВПС описана в работе [5, 6]).

Приготовление сорбентов. Полимерные материалы наносили на поверхность носителя с инертной и малой удельной поверхностью хроматон N-AW-DMCS ($S_{уд}^H=0.6 \cdot 10 \text{ м}^2/\text{кг}$, размер частиц $(0.160-0.200) \cdot 10^{-3} \text{ м}$), производства фирмы Lachema.

Сорбаты. В качестве адсорбатов использовали вещества, молекулы которых имеют различную электронную структуру и относятся к разным группам: n-алканы, ароматические углеводороды, кетоны и галогенсодержащие вещества. Все использованные сорбаты были марки х.ч. с пометкой для хроматографии.

Обсуждение результатов

Обращенная газовая хроматография (ОГХ) зарекомендовала себя информативным и удобным методом изучения адсорбции органических молекул [7-15], поскольку дает возможность определить константу адсорбционного равновесия и рассчитать теплоту и изменение дифференциальной стандартной энтропии адсорбции [16-19].

Используя в хроматографическом опыте в качестве наполнителя полимерные смеси и индивидуальные полимерные компоненты, можно получить наиболее полное представление о закономерностях сорбции на полимерном наполнителе и, следовательно, получить информацию о взаимодействии индивидуальных полимерных компонентов в их смеси.

Основная характеристика удерживания вещества в колонке хроматографа – удельный удерживаемый объем, $V_{m,1}$ – является мерой сродства сорбата к полимерному сорбенту, и чем больше различаются значения $V_{m,1}$, тем большую селективность на стадии сорбции следует ожидать от полимерного сорбата. Обязательным условием корректности определяемых из хроматографического опыта величин является оценка погрешностей определения удельных и абсолютных удерживаемых объемов сорбатов.

Величина $V_{m,1}$ является функцией нескольких переменных, следовательно, провести непосредственную оценку погрешности определения нельзя. Предварительно нами был проведен анализ источников всех возможных систематических и случайных погрешностей в определении этой величины. Систематические ошибки были по возможности исключены путем использования хроматографов с минимальными градиентами температуры внутри термостатов и максимальной точностью ее поддержания, проверенных секундомеров, термометров, манометров, откалиброванного расходомера газа-носителя и т.д. Для снижения случайной погрешности увеличивали число параллельных определений (7, 8). Все расчеты выполнены для доверительного интервала 0,95.

Расчет удельного удерживаемого объема проводили согласно формуле:

$$V_{m,1} = (t_r - t_0) \cdot W_{изм} \cdot \frac{T_{кол}}{T_k} \cdot \frac{f}{m_n}, \quad (1)$$

$$\text{где } f = \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i / p_0)^2 - 1}{(p_i / p_0)^3 - 1}$$

где t_r – время удерживания сорбата; t_0 – мертвое время хроматографической колонки; $W_{изм.}$ – объемная скорость газа-носителя; P_i – давление на выходе хроматографической колонки; P_0 – давление на входе хроматографической колонки.

Оценка стандартного отклонения, $S_{V_{m,1}}^2$, может быть получена из стандартных отклонений индивидуальных параметров, входящих в уравнение (I):

$$S_{V_{m,1}}^2 = \left(\frac{\partial V_{m,1}}{\partial(t_r - t_0)}\right)^2 \cdot \Delta^2(t_r - t_0) + \left(\frac{\partial V_{m,1}}{\partial W_{изм.}}\right)^2 \cdot \Delta^2 W_{изм.} + \left(\frac{\partial V_{m,1}}{\partial T_{кол.}}\right)^2 \cdot \Delta^2 T_{кол.} + \left(\frac{\partial V_{m,1}}{\partial T_K}\right)^2 \cdot \Delta^2 T_K \\ + \left(\frac{\partial V_{m,1}}{\partial m_n}\right)^2 \cdot \Delta^2 m_n + \left(\frac{\partial V_{m,1}}{\partial p_i}\right)^2 \cdot \Delta^2 p_i + \left(\frac{\partial V_{m,1}}{\partial p_0}\right)^2 \cdot \Delta^2 p_0$$

где $\frac{\partial V_{m,1}}{\partial(t_r - t_0)}$, $\frac{\partial V_{m,1}}{\partial W_{изм.}}$, $\frac{\partial V_{m,1}}{\partial T_{кол.}}$, $\frac{\partial V_{m,1}}{\partial T_K}$, $\frac{\partial V_{m,1}}{\partial m_n}$, $\frac{\partial V_{m,1}}{\partial p_i}$, $\frac{\partial V_{m,1}}{\partial p_0}$ – частые производные $V_{m,1}$ по всем независимым переменным.

Дифференцируя (1) по $t_r - t_0$, $W_{изм.}$, $T_{кол.}$, $\frac{1}{T_K}$, $\frac{1}{m_n}$, $f = \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i / p_0)^2 - 1}{(p_i / p_0)^3 - 1}$ получаем:

$$\frac{\partial V_{m,1}}{\partial(t_r - t_0)} \cdot \Delta(t_r - t_0) = W_{изм.} \cdot \frac{T_{кол.}}{T_K} \cdot \frac{f}{m_n} \cdot \Delta(t_r - t_0) = V_{m,1} \cdot \frac{\Delta(t_r - t_0)}{t_r - t_0} \\ \frac{\partial V_{m,1}}{\partial W_{изм.}} \cdot \Delta W = (t_r - t_0) \cdot \frac{T_{кол.}}{T_K} \cdot \frac{f}{m_n} \cdot \Delta W_{изм.} = V_{m,1} \cdot \frac{\Delta W_{изм.}}{W_{изм.}} \\ \frac{\partial V_{m,1}}{\partial T_{кол.}} \cdot \Delta T_{кол.} = (t_r - t_0) \cdot W_{изм.} \cdot \frac{1}{T_K} \cdot \frac{f}{m_n} \cdot \Delta T_{кол.} = V_{m,1} \cdot \frac{\Delta T_{кол.}}{T_{кол.}} \\ \frac{\partial V_{m,1}}{\partial T_K} \cdot \Delta T_K = (t_r - t_0) \cdot W_{изм.} \cdot T_{кол.} \cdot \frac{f}{m_n} \cdot \Delta T_K = V_{m,1} \cdot \frac{\Delta T_K}{T_K} \\ \frac{\partial V_{m,1}}{\partial m_n} \cdot \Delta m_n = (t_r - t_0) \cdot W_{изм.} \cdot \frac{T_{кол.}}{T_K} \cdot f \cdot \Delta m_n = V_{m,1} \cdot \frac{\Delta m_n}{m_n} \\ \frac{\partial V_{m,1}}{\partial p_i} \cdot \Delta p_i = V_{m,1} \cdot \left(\frac{2 \cdot (p_i / p_0)^2}{(p_i / p_0)^2 - 1} - \frac{3 \cdot (p_i / p_0)^3}{(p_i / p_0)^3 - 1} \right) \cdot \frac{\Delta p_i}{p} \\ \frac{\partial V_{m,1}}{\partial p_0} \cdot \Delta p_0 = V_{m,1} \cdot \left(\frac{2 \cdot (p_i / p_0)^2}{(p_i / p_0)^2 - 1} - \frac{3 \cdot (p_i / p_0)^3}{(p_i / p_0)^3 - 1} \right) \cdot \frac{\Delta p_0}{p_0}$$

Таким образом, $S_{V_{m,1}}^2$ можно представить:

$$S_{V_{m,1}}^2 = V_{m,1}^2 \cdot \left\{ \left(\frac{\Delta(t_r - t_0)}{t_r - t_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta W_{изм.}}{W_{изм.}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_{кол.}}{T_{кол.}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_K}{T_K} \right)^2 + \left(\frac{\Delta m_n}{m_n} \right)^2 + \right. \\ \left. \left\{ \left(\frac{2 \cdot (p_i / p_0)^2}{(p_i / p_0)^2 - 1} - \frac{3 \cdot (p_i / p_0)^3}{(p_i / p_0)^3 - 1} \right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\Delta p_i}{p} \right)^2 + \left(\frac{\Delta p_0}{p_0} \right)^2 \right) \right\} \right\} \quad (2),$$

где $\frac{\Delta(t_r - t_0)}{t_r - t_0}$, $\frac{\Delta W_{изм.}}{W_{изм.}}$, $\frac{\Delta T_{кол.}}{T_{кол.}}$, $\frac{\Delta T_K}{T_K}$, $\frac{\Delta m_n}{m_n}$, $\left(\frac{2 \cdot (p_i / p_0)^2}{(p_i / p_0)^2 - 1} - \frac{3 \cdot (p_i / p_0)^3}{(p_i / p_0)^3 - 1} \right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\Delta p_i}{p} \right)^2 + \left(\frac{\Delta p_0}{p_0} \right)^2 \right)$ – отно-

сительные погрешности определения истинного времени удерживания сорбата; скорости газа-носителя; температуры, при которой измеряли скорость газа-носителя; определения комнатной температуры; массы полимерного сорбента; давления на входе и выходе хроматографической колонки.

Точность поддержания температуры термостатов использованных в работе хроматографов: «Перкин-Эльмер 900» и «Цвет-560» составляет ± 0.2 К, температурный градиент вдоль колонки не превышает ± 0.1 К, скорость газа-носителя $0.5 \cdot 10^{-6}$ м³/сек.

Расчет относительной ошибки для $V_{m,l}$ рассмотрен на примере сорбата н-гексана и сорбента ароматического полибензимидазола при $x=10\%$ и температуре 373 К $V_{m,l}=1.15 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Относительная ошибка в определении истинного времени удерживания н-гексана составляет:

$$\left(\frac{\Delta(t_r - t_0)}{t_r - t_0} \right)^2 = \left(\frac{\Delta t_r}{t_r - t_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta t_0}{t_r - t_0} \right)^2 = \left(\frac{\pm 0.5 \text{сек}}{120.1 \text{сек}} \right)^2 + \left(\frac{\pm 0.2 \text{сек}}{120.1 \text{сек}} \right)^2 = 20.1 \cdot 10^{-6}$$

где Δt_r - абсолютная ошибка в определении времени удерживания н-гексана, получена из 7-8 измерений; Δt_0 - абсолютная ошибка в определении времени удерживания метана, получена из 4 измерений.

Относительная ошибка в определении скорости газа-носителя:

$$\left(\frac{\Delta W_{изм}}{W_{изм}} \right)^2 = \left(\frac{\Delta W'_{изм}}{W_{изм}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta W''_{изм}}{W_{изм}} \right)^2 = \left(\frac{\pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 / \text{сек}}{0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{сек}} \right)^2 + \left(\frac{\pm 9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 / \text{сек}}{0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{сек}} \right)^2 = 348.9 \cdot 10^{-6}$$

где $\frac{\Delta W'_{изм}}{W_{изм}}$ - относительная ошибка при определении скорости газа-носителя в данный момент времени,

$\frac{\Delta W''_{изм}}{W_{изм}}$ - относительная ошибка при определении скорости газа-носителя за счет непостоянства ее поддержания в течение 8 часов.

Относительная ошибка в определении температуры хроматографической колонки: $\left(\frac{\Delta T_{кол}}{T_{кол}} \right)^2 = \left(\frac{\pm 0.1 \text{К}}{373 \text{К}} \right)^2 = 0.07 \cdot 10^{-6}$.

Относительная погрешность определения комнатной температуры:

$$\left(\frac{\Delta T_{к}}{T_{к}} \right)^2 = \left(\frac{\pm 0.6 \text{К}}{293 \text{К}} \right)^2 = 4.19 \cdot 10^{-6}.$$

Относительная погрешность определения массы полимерного сорбента ПБИ в хроматографической колонке:

$$\frac{\Delta m_n}{m_n} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_n}}{m_n} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{\sigma_{em_n}}{m_n} \right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.0002 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{0.3618 \cdot 10^{-3} \text{ кг}} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{\pm 0.00003 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{0.3618 \cdot 10^{-3} \text{ кг}} \right)^2} = 0.32 \cdot 10^{-6}$$

где σ_{m_n} - абсолютная погрешность в определении массы полимерного сорбента, связанная с его потерей в результате нанесения на поверхность носителя; m_n - масса полимерного сорбента; σ_{em_n} - абсолютная погрешность в определении массы полимерного сорбента при его взвешивании.

Относительная погрешность определения давления на входе и выходе хроматографической колонки:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2 \cdot (p_i/p_0)^2}{(p_i/p_0)^2 - 1} - \frac{3 \cdot (p_i/p_0)^3}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\Delta p_i}{p_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta p_0}{p_0} \right)^2 \right) = \\ & = \left(\frac{2 \cdot (120,256 \cdot 10^3 / 101,324 \cdot 10^3)^2}{(120,256 \cdot 10^3 / 101,324 \cdot 10^3)^2 - 1} - \frac{3 \cdot (120,256 \cdot 10^3 / 101,324 \cdot 10^3)^3}{(120,256 \cdot 10^3 / 101,324 \cdot 10^3)^3 - 1} \right)^2 \cdot \\ & \cdot \left(\left(\frac{0,266 \cdot 10^3}{120,256 \cdot 10^3} \right)^2 + \left(\frac{0,133 \cdot 10^3}{101,324 \cdot 10^3} \right)^2 \right) = 2,3 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Подставляя значения относительных ошибок в уравнение (2), получаем:

$$S_{V_{m,1}} = 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{20,1 \cdot 10^{-6} + 348,9 \cdot 10^{-6} + 0,07 \cdot 10^{-6} + 4,19 \cdot 10^{-6} + 0,32 \cdot 10^{-6} + 2,3 \cdot 10^{-6}} \\ = 22,3 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом, относительная ошибка определения $V_{m,1}$ н-гексана на ПБИ составила 2.0 %. Максимальный вклад в ошибку определения $V_{m,1}$ вносит член, связанный с определением скорости газа-носителя, на втором месте идет член, связанный с определением истинного времени удерживания сорбата.

Для подтверждения полученных выводов было проведено экспериментальное определение относительной ошибки $V_{m,1}$. С целью исключения систематической ошибки такие параметры хроматографического эксперимента как давление на входе и выходе хроматографической колонки, время удерживания сорбата определяли каждый раз заново. Время удерживания сорбата измеряли 7-8 раз и для расчета брали среднее значение времени удерживания сорбата. Полученная относительная ошибка определения $V_{m,1}$ для н-гексана на ПБИ составила 2.2 %.

Таким образом, относительная ошибка определения $V_{m,1}$ для н-гексана на ПБИ, полученная экспериментальным путем и рассчитанная по уравнению (2), приблизительно одинакова, следовательно, нами корректно учтены возможные источники ошибок.

Так как удерживание молекул сорбата на исследуемых полимерных сорбентах происходит по смешанному адсорбционно-абсорбционному механизму, для расчетов термодинамических параметров смещения необходимо определить вклад объемной сорбции.

Значения абсолютных удерживаемых объемов сорбатов (V_g^0) рассчитывали согласно уравнению $V_g^0 = K_a \cdot \frac{273,15}{p_n T_{кол}}$, величину K_a определяли из графической зависимости $\frac{V_{m,1}}{V_n} = \frac{K_n S_n}{V_n} + K_a$. Относительную ошибку в определении K_a оценивали согласно: $\Delta K_a = \frac{\Delta V_{m,1}}{V_n}$ [20].

Оценку погрешности определения V_g^0 определяли по уравнению $f = \frac{x}{y}$ [17], где x связан с переменной K_a , y – с переменной p_n . Таким образом, относительную ошибку в определении V_g^0 находили из $\Delta V_g^0 = \frac{\Delta K_a}{|K_a|} + \frac{\Delta p_n}{|p_n|}$. Величина относительной ошибки для V_g^0 лежала в интервале 2.4-2.8 %.

Определенные приведенные выше образом величины абсолютного удерживаемого объема V_g^0 при 373 К для пары полимерная фаза-сорбат отличаются от $V_{m,1}$ на 78% и выше.

Таблица 1. Значения $V_{m,1}$ и V_g^0 для пары полимерная фаза-сорбат

Сорбат	$V_{m,1} \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{кг}$					$V_g^0 \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{кг}$				
	ПБИ	ПАИС	90/10*	70/30*	50/50*	ПБИ	ПАИС	90/10*	70/30*	50/50*
н-гексан	1.13	0.52	1.13	0.98	0.89	0.14	0.04	0.15	0.18	0.41
н-гептан	1.84	1.04	1.90	1.72	1.62	0.25	0.09	0.27	0.33	0.58
н-октан	3.07	2.66	3.37	3.31	3.41	0.45	0.41	0.51	0.54	0.75
циклогексан	1.02	0.42	0.98	0.83	0.75	0.13	0.03	0.13	0.16	0.35
бензол	2.08	1.26	2.04	1.90	1.86	0.26	0.1	0.28	0.36	0.86
толуол	3.73	2.03	3.67	3.32	3.19	0.47	0.16	0.50	0.62	1.03
хлороформ	3.39	14.2	5.50	7.85	14.7	0.42	1.09	0.53	1.04	3.60
CCl ₄	2.32	20.9	3.46	5.87	12.2	0.28	1.61	0.41	0.89	3.60
ацетон	5.91	35.5	11.8	18.1	34.6	0.73	2.73	1.03	2.12	8.77

* полимерная смесь состава: ПБИ/ПАИС.

Таким образом, коррекция величины V_g^0 необходима для получения точных термодинамических характеристик. Как можно было ожидать, неисправленный удельный объем удерживания вносил бы существенную ошибку в рассчитанные далее термодинамические параметры смешения компонентов полимерной смеси.

Полученные величины V_g^0 были использованы для дальнейших расчетов термодинамических параметров смешения ПБИ и ПАИС, было показано, что все смеси в исследованной области составов являются термодинамически несовместимыми, о чем свидетельствуют положительные значения энергии смешения Гиббса. Тем не менее, термодинамическая устойчивость возрастает по мере повышения содержания ПБИ, что может быть использовано для выбора оптимальных составов полимерных композиций [5, 6].

Работа выполнена при финансовой поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-43-030004 p_a).

Список литературы

1. Полимерные смеси: в 2 т. / Пол Д., Краузе С. и др.; под ред. Пола Д. и Ньюмена С. – Мир, 1981. Т. 1, 2. 550 с. 454 с.
2. Сергеева Л.М., Горбач Л.А. // *Успехи химии*. 1966. Т. 65. № 4. С. 367-376.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М. Мир. 1984. 328 с.
4. Буянова Н.Е., Карнаухов А.П., Алабужев Ю.А. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Институт катализа. 1978. 74 с.
5. Ленская Е.В., Жейвот В.И., Могнонов Д.М. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2003. № 5. С. 1025-1034.
6. Могнонов Д.М., Дашицыренова М.С., Пинус И.Ю., Мазуревская Ж.П. и др. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2010. Т. 52. № 6. С. 956-962.
7. Kaya L, Ozdemir E. // *Polymer*. 1999. Vol. 40. No 10. pp. 2405-2410.
8. Strnad S., Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V. // *Mat. Res. Innovat.* 2001. Vol.4. No 2. pp.197-203.
9. Voelkel A., Kopczyński T. // *J. Chromatogr.* 1998. Vol. A 795. No 2. pp.349-357.
10. Andrzejewska E., Voelkel. A., Andrzejewski M., Maga R. // *Polymer*. 1996. Vol. 37. No 19. pp. 4333-4344.
11. Pogue R.T., Ye J., Klosterman D.A., Glass A.S., Chartoff R.P. // *Composites*. 1998. Vol. 29A. No 7. Pp. 1273-1281.
12. Demathieu C., Chehimi M.M., Lipskier J-F. // *Sensor and Actuators*. 2000. B.62. No 1. pp. 1-7.
13. Danner R.P., Tihmilioglu F., Surana R.K., Duda J.L. // *Fluid Phase Equilibria*. 1998. Vol. 148. No 2. pp. 171-188.
14. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1973. Т. А15, № 11, С. 2601-2606.
15. Тагер А.А., Кириллова Т.И., Иканина Т.В. Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1978. Т. 20. № 11. С. 2543-2551.
16. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ. 1990. 316 с.
17. Лопаткин А.А. // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71. № 5. С. 916-919.
18. Даванков В.А. // *Журнал физической химии*, 2000. Т. 74. № 10. С. 1911-1917.
19. Кошкин И.Н., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М. Наука, 1966. 348 с.
20. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. Киев: Наукова думка. 1984. 96 с.

References

1. Polimernyye smesi: v 2 t. / Pol D., Krauze S. i dr.; pod red. Pola D. i N'yumena S. M., Mir, 1981, Vol. 1, 2, 550 s.
2. Sergeeva L.M., Gorbach L.A., *Uspekhi khimii*, 1966, Vol. 65, No 4, pp. 367-376.

3. Sperling L. Interpenetrating polymer grids and similar materials. M., Mir Publ., 1984, 328 p.
4. Buyanova N.E., Karnaukhov A.P., Alabuzhev Yu.A. Determination of the specific surface of dispersed and porous materials. Novosibirsk, Institute of Catalysis Publ., 1978, 74 p.
5. Lenskaya E.V., Zheivot V.I., Mogonov D.M. *Russ. Chem. Bull.*, 2003, No 5, pp. 1083-1093.
6. Mogonov D.M., Dashitsyrenova M.S., Mazurevskaya Z.P. et al., *Polym. Sci. Ser. A*, 2010, Vol. 52, No 6, pp. 621-627.
7. Kaya L, Ozdemir E., *Polymer*, 1999, Vol. 40, No 10, pp. 2405-2410.
8. Strnad S., Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., *Mat. Res. Innovat.*, 2001, Vol. 4, No 2, pp. 197-203.
9. Voelkel A., Koczynsky T., *J. Chromatogr.*, 1998, Vol. A 795, No 2, pp. 349-357.
10. Andrzejewska E., Voelkel. A., Andrzejewski M., Maga R. *Polymer*, 1996, Vol. 37, No 19, pp. 4333-4344.
11. Pogue R.T., Ye J., Klosterman D.A., Glass A.S., Chartoff R.P., *Composites*, 1998, Vol. 29A, No 7, pp. 1273-1281.
12. Demathieu C., Chehimi M.M., Lipskier J-F., *Sensor and Actuators*, 2000, Vol. B 62, No 1, pp. 1-7.
13. Danner R.P., Tihmilioglu F., Surana R.K., Duda J.L., *Fluid Phase Equilibria*, 1998, Vol. 148, No 2, pp. 171-188.
14. Nesterov A.E., Lipatov Yu.S. *Polym. Sci. USSR*. 1973, Vol. A15, No 11, pp. 2601-2606.
15. Tager, A.A., Kirillova, T.I., Ikanina, T.V. *Polym. Sci. USSR. Ser. A*, 1978, Vol. 20, No 11, pp. 2543-2551.
16. Experimental methods in adsorption and molecular chromatography / Ed. Yu.S. Nikitin, R.S. Petrova, Moskva, Publishing House of Moscow State University, 1990, 316 p.
17. Lopatkin A.A. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1997, Vol. 71, No 5, pp. 916-919.
18. Davankov V.A. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2000, Vol. 74, No 10, pp. 1911-1917.
19. Koshkin I.N., Shirkevich M.G. *Handbook of elementary physics*. M., Nauka Publ., 1966, 348 p.
20. Lipatov Yu.S. The future of polymer compositions. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1984, 96 p.

Могнонов Дмитрий Маркович – главный научный сотрудник лаборатории химии полимеров, профессор, д.х.н., Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

Аюрова Оксана Жимбеевна – научный сотрудник лаборатории химии полимеров, к.т.н., Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

Ширапов Дашадондок Шагдарович – д.ф.м.н, профессор, зав. кафедрой «Электронно-вычислительные системы», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ

Морозов Сергей Владимирович – к.х.н., заведующий лабораторией экологических исследований и хроматографического анализа, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

Мангадаев Александр Михайлович – доцент кафедры «Энергетика, материаловедение», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ

Mogonov Dmitrii M. – Chief Researcher, Professor, grand Ph.D (chemistry), Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: dmog@binm.ru

Ayurova Oksana Zh. – Researcher, Ph.D (Eng.), Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: chem88@mail.ru

Shirapov Dashadondok Sh. - Professor, grand Ph.D. (Physics and Mathematics), Head of Department of Electronic Computing Systems, East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, e-mail: office@esstu.ru

Morozov Sergei V. – Ph.D. (chem.), Head of Laboratory of Ecological Research and Chromatographic Analysis, N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of sciences, Novosibirsk, e-mail: [moro-zov@nioch.nsc.ru](mailto:morozov@nioch.nsc.ru)

Mangadaev Alexander M. - Associate Professor of the Department "Energy, Materials Science", East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, e-mail: mangadaev@mail.ru