

ТЕРМОДИНАМИКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

A. A. Tager

Развитие термодинамической теории растворов полимеров связано с именем В. А. Каргина, работы которого совместно с Папковым и Роговиным [1] по фазовому равновесию растворов ацетата целлюлозы имели большое значение в становлении наших представлений о природе растворов полимеров. Эти работы, продолженные другими исследователями [2—4], отчетливо показали, что самопроизвольно образующиеся растворы полимеров являются такими же обратимыми системами, как растворы низкомолекулярных веществ, и могут быть описаны обычными диаграммами состояния, т. е. к ним применимо правило фаз Гиббса. Это разрушило существовавшие неправильные представления о растворах полимеров как о лиофильных коллоидах и положило начало широкому применению к ним законов термодинамики. Работы [1], на которые ссылался Флори [5] и в которых была показана аналогия между растворением аморфных полимеров и смешением жидкостей, совместно с работами Мейера [6] послужили основой развития термодинамической теории растворов полимеров.

Теория Флори — Хаггинса [5, 7] сыграла прогрессивную роль, но как отмечали многие исследователи [8—10], она не всегда подтверждается опытом и содержит недостатки, подробно рассмотренные в [9]. В связи с этим возникла необходимость в ее развитии. Но прежде чем остановиться на новых теоретических представлениях, рассмотрим предшествовавший им экспериментальный материал.

Фазовое равновесие в системе полимер — растворитель

Отдельные работы по фазовому равновесию полимерных растворов были опубликованы в начале 30-х годов — это исследования Мак-Бена [11] и Зеренсена [12], диаграммы состояния системы полимер — растворитель впервые были получены в 1937 г. Каргиным, Папковым и Роговиным [1], которые для растворов диацетата целлюлозы обнаружили верхнюю критическую температуру смешения (ВКТС) (рис. 1, а).

Впоследствии ВКТС были обнаружены для многих полимерных систем [13—14]; было выяснено, что они зависят от молекулярного веса полимера, увеличиваясь с последним. На этом пути возникло представление о так называемой θ -температуре, или температуре Флори, как критической температуре растворения полимера бесконечно большого молекулярного веса [9, 15].

Наличие в системе ВКТС означает, что взаимная смешиваемость компонентов улучшается при нагревании, а при охлаждении система расслаивается на две фазы. Однако известны полимерные системы, расслаивающиеся при нагревании, т. е. системы с нижними критическими температурами смешения (НКТС) (рис. 1, б). Эта температура называется нижней не потому, что она очень низкая по абсолютной величине, а потому, что она находится в самой низкой части кривой взаимного смешения, в то время как ВКТС находится в ее вершине.

НКТС бывают двух типов. Первый тип НКТС, более известный, характерен для систем, в которых между молекулами компонентов образуются сильные водородные связи, способствующие их смешению. При нагревании эти связи разрушаются тепловым движением, вследствие чего взаимная смешиваемость компонентов ухудшается. НКТС таких систем лежит

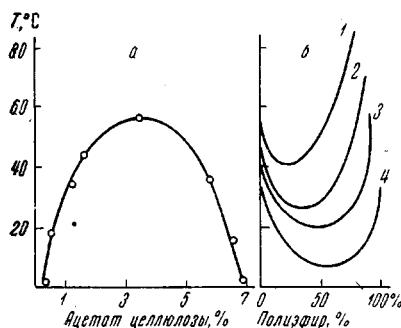


Рис. 1. Диаграммы состояния:
а — ацетат целлюлозы — хлороформ;
б — полиоксипропилендиол — вода; молекулярный вес: 1 — 480; 2 — 700; 3 — 1000; 4 — 1500

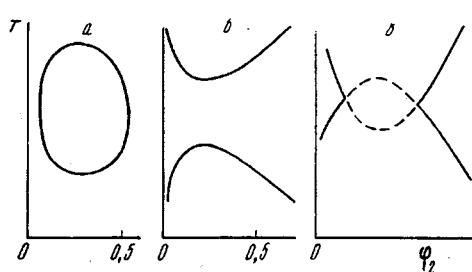


Рис. 2. Различные типы диаграмм состояния систем полимер — растворитель (а — см. текст), T — температура расслаивания, Φ_2 — объемная доля полимера

ниже температуры кипения растворителя, и она тем меньше, чем больше молекулярный вес растворенного полимера. Примером являются водные растворы полиэфиров (полиэтиленоксидов, полипропиленоксидов [16, 17]), склонные расслаиваться при нагревании (рис. 1, б).

Для многих полимерных систем диаграммы состояния отсутствуют, но известно, например, что целлюлоза лучше набухает в воде при охлаждении [18]. В системе метилцеллюлоза — вода при повышении температуры до 50—60° образуются опалесцирующие студни, что указывает на двухфазность системы [19—21]. По данным Куна, Мозера и Мейера [20], при низких температурах данная система гомогенна, при 20° наблюдается легкое помутнение, а при 30—40° появляются крупные хлопья. Ньюмен, Кригбаум и Карпентер [22] наблюдали ухудшение растворимости нитрата целлюлозы в этаноле при повышении температуры. То же самое происходит при растворении нитрата целлюлозы в метаноле и этилацетате [23].

Второй тип НКТС, недавно обнаруженный Фриманом и Роулinsonом [24], наблюдается для систем, компоненты которых отличаются размерами молекул. Особенность этого типа НКТС состоит в том, что она лежит выше температуры кипения более летучего компонента — между его $T_{\text{кип}}$ и критической температурой перехода его из жидкости в пар (ж — п). Такого рода НКТС обнаружена для систем этан — додекан, декан — углеводороды $C_{24}H_{50}$ и $C_{37}H_{76}$ [25] метан — углеводороды от гексана до октана [26] и для многих полимерных систем: полиизобутилен (ПИБ) — полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) — n -алканы [24], полиоктен-1 — n -пентап [27]; полистирол (ПС) — циклогексан [28—29] и циклопентан [28], поливинилацетат (ПВА) — этилацетат [29]; ацетат целлюлозы — ацетон [30]; поливиниловый спирт (ПВС) — вода [31] и многих других [32—38]. НКТС этого типа тем ниже, чем выше молекулярный вес полимера и чем больше молекулярный вес растворителя (чем ниже его критическая температура перехода ж — п [24, 38]).

Полимерная система может обладать одновременно верхней и нижней критическими температурами смешения, причем могут быть три случая, схематически представленные на рис. 2. В первом случае (рис. 2, а) $\text{ВКТС} > \text{НКТС}$, и неограниченное смешение наблюдается при соотношениях компонентов, отвечающим точкам, лежащим вне кривой. Во втором случае (рис. 2, б) $\text{НКТС} < \text{ВКТС}$, и область неограниченного смешения

лежит между кривыми. И, наконец, возможен третий случай (рис. 2, в), когда область неограниченного смешения вообще отсутствует.

На рис. 3 представлены диаграммы состояния систем полимер — растворитель. Для систем ПС — циклогексан и ПВА — метанол обе кривые асимметричны, т. е. критическая концентрация очень мала, что

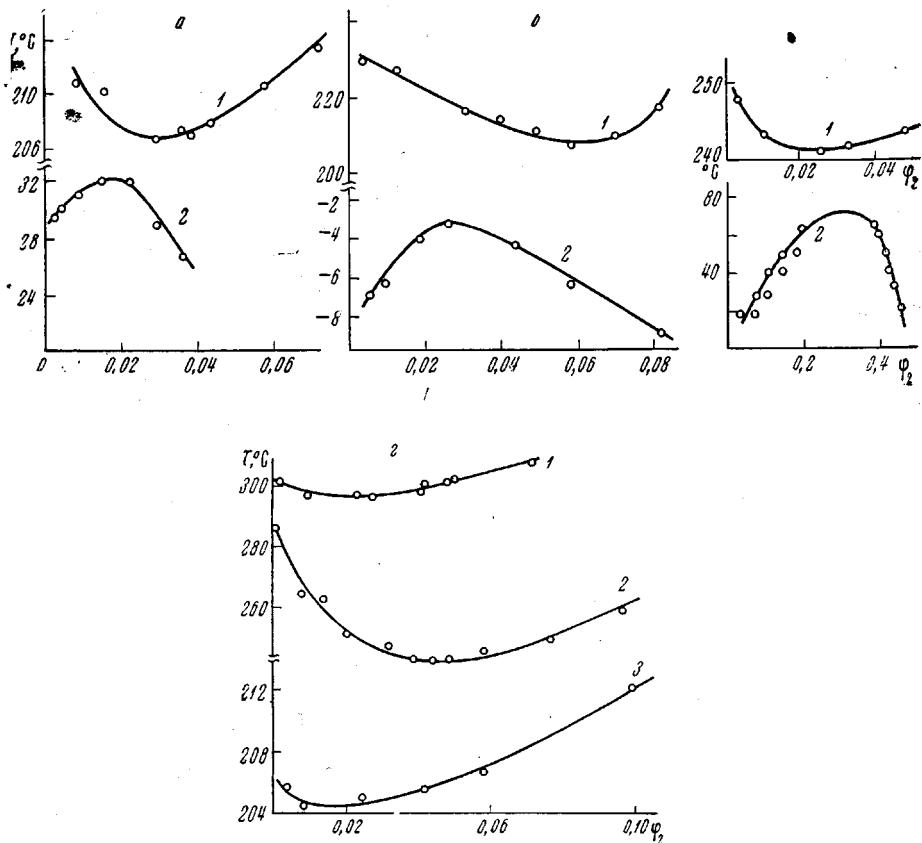


Рис. 3. Диаграммы состояния систем:

a — ПС — циклогексан; *b* — ПВА — метанол; *c* — ПВС — вода; *д* — система с НКТС:
1 — ПС — этилбензол; *2* — ПС — бензол; *3* — ПВА — этилацетат
 (кривая 2 рис. 3, в взята из работы [37])

является вообще характерным для полимерных систем [14]. Система ПВС — вода составляет исключение, ибо нижняя кривая резко сдвинута в сторону больших концентраций полимера в растворе.

Особый интерес представляют системы ПС — бензол и ПС — этилбензол (рис. 3, *д*). Эти системы обладают всеми термодинамическими критериями НКТС, которая до последнего времени для них не была обнаружена. Но сила научного предвидения восторжествовала и, в соответствии с предсказаниями термодинамики, для этих систем были получены диаграммы состояния с НКТС [38], которая тем выше, чем больше молекулярный вес растворителя и чем выше его критическая температура перехода ж — п (для бензола $T_{kp} = 239,4^\circ$, для этилбензола — $346,4^\circ$).

Таким образом, имеющийся экспериментальный материал показывает, что полимерные растворы могут расслаиваться как при охлаждении, так и при нагревании. При определенных температурах и соотношениях компонентов наблюдается их неограниченное смешение, т. е. образуются гомогенные системы. Однако гомогенность раствора не означает статистически равномерного распределения молекул. Это в равной степени относится к

растворам низкомолекулярных веществ [39] и к растворам полимеров.

Раствор, как и каждая жидкость, обладает определенной структурой, важным элементом которой являются отклонения от равномерного распределения, т. е. флюктуаций концентрации, размеры которых с изменением температуры могут меняться. Поэтому даже вдали от КТС с изменением температуры в растворе происходят процессы, предшествующие расслоению — зарождение новой фазы, процессы агрегирования. Эти процессы легко наблюдать, изучая температурную зависимость избыточного релеевского светорассеяния, происходящего на флюктуациях концентрации [40]. Такие зависимости представлены на рис. 4, из которого следует, что светорассеяние постепенно увеличивается как с понижением, так и с повышением температуры. Такой медленный рост светорассеяния наблюдается в области температур, далеких от КТС.

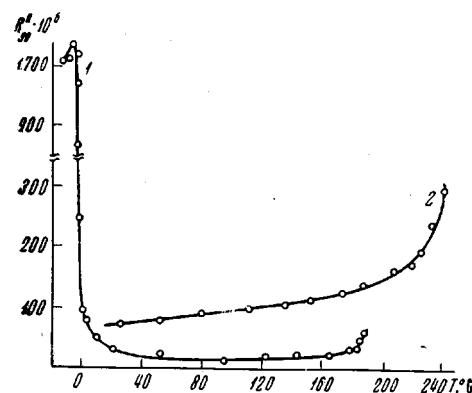


Рис. 4. Температурные зависимости избыточного релеевского светорассеяния систем ПВА — метанол (1), ПС — бензол (2)

Пользуясь терминологией Френкеля [41], можно сказать, что в этой области температур мы имеем дело с гомофазными флюктуациями, которые переходят в гетерофазные вблизи критических температур, что сопровождается скачкообразным возрастанием светорассеяния (критическая опалесценция [42, 43]) с последующим таким же резким его спадом вследствие расслоения системы.

Гомофазные флюктуации — это проявление структурообразования в истинных растворах, причем образующиеся надмолекулярные структуры носят флюктуационный характер. Однако их размеры зависят от качества растворителя, т. е. от его термодинамического сродства к полимеру. В растворах полимеров в плохих растворителях они значительно крупнее по сравнению с растворами в хороших растворителях [44]. Поэтому вязкость концентрированных растворов полимеров, особенно склонных к структурообразованию, например растворов ацетата целлюлозы, в зависимости от природы растворителя может отличаться в 10 000 раз [45, 46]. Структурные образования (ассоциаты) могут наблюдаться даже в очень разбавленных растворах, о чем свидетельствуют измерения их светорассеяния [47, 48] и осмотического давления [49, 50]. Существование таких надмолекулярных структур в растворах некоторых полимеров недавно было показано непосредственно электронно-микроскопически Каргиным, Бакеевым и Факировым [51].

Изменение степени ассоциации, т. е. структуры гомогенного раствора, предшествующее расслоению, отчетливо проявляется в изменении с температурой всех термодинамических функций, в частности свободной энергии смешения и других параметров, являющихся мерой термодинамического сродства между компонентами.

Изменение свободной энергии смешения с температурой

Наличие ВКТС или НКТС может быть предсказано из общих термодинамических соображений. Так, при наличии ВКТС взаимная смешиваемость компонентов ухудшается при охлаждении, т. е. отрицательные значения ΔG^m и $\Delta \mu_i^m$ с понижением температуры уменьшаются или, что то же самое, положительные отклонения от идеальности возрастают. Следо-

вательно положительная избыточная свободная энергия Гиббса G^E ($G^E = \Delta G^m - \Delta G^i$) при понижении температуры возрастает, а с ее повышением убывает — производная $(\partial G^E / \partial T)_p$ должна быть отрицательной ($\partial G^E / \partial T < 0$). Наоборот, при наличии НКТС взаимная смешиваемость компонентов ухудшается с повышением температуры, т. е. отрицательные значения ΔG^m и $\Delta \mu_i^m$ уменьшаются с повышением температуры или $(\partial G^E / \partial T)_p > 0$ [9].

Положительные отклонения от идеальности характеризуют плохую смешиваемость компонентов. Если они возрастают, то при определенном значении G^E система должна расслаиваться. Опыт показывает, что это происходит, когда величина G^E достигает значения, близкого к $1/2RT$ [52].

Таким образом, величины ΔG^m и G^E отражают тенденцию компонентов к образованию гомогенного раствора, которая должна уменьшаться при приближении к КТС. Непосредственно перед расслаиванием система должна обладать положительными отклонениями от идеальности [52].

В этой связи представляло большой интерес изучение температурной зависимости ΔG^m и $\Delta \mu_i^m$, так как такого рода измерения для растворов полимеров до последнего времени практически отсутствовали, если не считать работу Бауна с сотрудниками, в которой в диапазоне температур от 20 до 70° для растворов ПС в толуоле и других растворителях не было обнаружено изменение величины $\Delta \mu_i^m$ [53].

Пс-видимому, эти данные являются следствием недостаточной точности в измерении давления пара над растворами ПС. С помощью прецизионных измерений было показано, что в этой же области температур давление пара растворителя меняется с температурой, причем меняется по-разному в зависимости от того, обладает система ВКТС или НКТС [54]. На рис. 5 приведена концентрационная зависимость величин G^E , рассчитанных на основании измерений давления пара при двух температурах. Из рисунка отчетливо видно, что для системы ПС — циклогексан, ВКТС которой лежит в области $\sim 30^\circ$, $(\partial G^E / \partial T)_p < 0$, а для системы ПС — этилбензол, обладающей НКТС, при температурах, намного ниже ее, $(\partial G^E / \partial T)_p > 0$. Аналогичная картина наблюдается для растворов полизобутилена: для системы ПИБ — изооктан, обладающей НКТС, $(\partial G^E / \partial T)_p > 0$, а для системы ПИБ — бензол, обладающей ВКТС, $(\partial G^E / \partial T)_p < 0$.

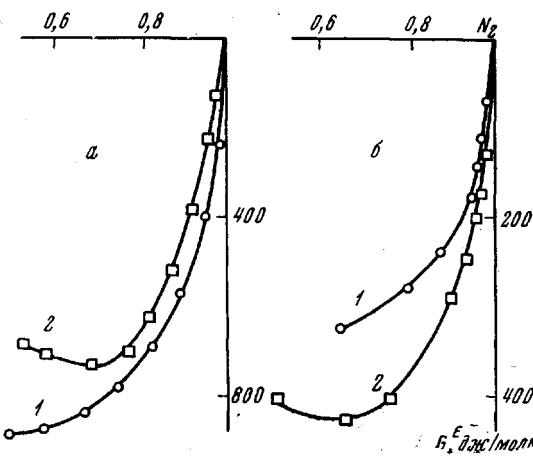


Рис. 5. Концентрационная зависимость избыточной свободной энергии смешения систем:
а — ПС — этилбензол; 1 — 26; 2 — 79; б — ПС — циклогексан; 1 — 26,5; 2 — 68,5

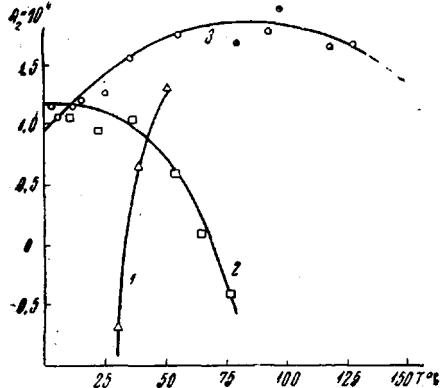


Рис. 6. Изменение второго вириального коэффициента с температурой:
1 — ПС — циклогексан, 2 — ПИ — н.-пентан;
3 — ПИ — дигидровый эфир

ния давления пара при двух температурах. Из рисунка отчетливо видно, что для системы ПС — циклогексан, ВКТС которой лежит в области $\sim 30^\circ$, $(\partial G^E / \partial T)_p < 0$, а для системы ПС — этилбензол, обладающей НКТС, при температурах, намного ниже ее, $(\partial G^E / \partial T)_p > 0$. Аналогичная картина наблюдается для растворов полизобутилена: для системы ПИБ — изооктан, обладающей НКТС, $(\partial G^E / \partial T)_p > 0$, а для системы ПИБ — бензол, обладающей ВКТС, $(\partial G^E / \partial T)_p < 0$.

Такая же закономерность наблюдается и в изменении вторых вириальных коэффициентов A_2 с температурой. Принято считать, что с повышением температуры A_2 возрастает [55]. Но это справедливо только для систем с ВКТС, для которых характерно улучшение взаимной смешиваемости компонентов при нагревании. Для систем с НКТС A_2 с повышением температуры уменьшается, что характеризует ухудшение термодинамического сродства. Это было показано для раствора полистирола в толуоле [56] и для ряда систем, обладающих НКТС [57] (рис. 6).

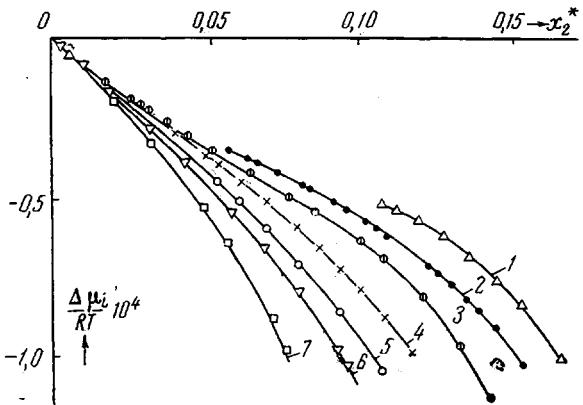


Рис. 7. Зависимость $\Delta\mu_i^E$ для системы ПС — циклогексан от мольной доли ПС, рассчитанной на основной моль (x_2^*):

1 — 26; 2 — 27; 3 — 28; 4 — 30; 5 — 32; 6 — 34,2; 7 — 40°

Таким образом, качество растворителя, количественно измеряемое величинами A_2 , $\Delta\mu_i^m$, ΔG^m , G^E , с повышением температуры может меняться: плохой растворитель может стать хорошим, а хороший — плохим, т. е. эти понятия не абсолютные, а относительные. В общем случае, для систем, обладающих ВКТС и НКТС, качество растворителя должно изменяться по кривой с максимумом, что очень четко было показано Делмас и Паттерсоном [58] для системы ПИБ — дибутиловый эфир (рис. 6).

Особенно интересны данные по температурному изменению величин $\Delta\mu_i^m$ и ΔG^m в предкритической области. Так, из рис. 7 видно, что при приближении к температурам фазового расслоения величина $\Delta\mu_i^m$ циклогексана становится менее отрицательной [59], следовательно, возрастают положительные отклонения от идеальности. Это еще отчетливее видно на рис. 8, где представлены данные для системы как с верхней, так и с нижней критической температурами смешения [60]. Независимо от типа КТС в предкритической области наблюдаются положительные отклонения от идеальности.

Приведенные результаты показывают, что фазовое расслоение подготавливается в гомогенном растворе задолго до его осуществления и выражается в постепенном изменении термодинамического сродства между компонентами. В предкритической области растворы не являются идеальными, что следует из рассмотрения энталпии и энтропии смешения.

Термодинамические критерии ВКТС и НКТС

Энталпия и энтропия смешения. Температурный коэффициент избыточной свободной энергии Гиббса $(\partial G^E / \partial T)_p$ связан с избыточными энтропией и энталпийей соотношениями

$$(\partial G^E / \partial T)_p = -S^E; \left(\partial \frac{G^E}{T} / \partial T \right)_p = -\frac{H^E}{T^2}, \quad (1)$$

из которых следуют термодинамические критерии ВКТС и НКТС, а именно:

$$\begin{aligned} \text{при ВКТС } (\partial G^E / \partial T)_p &< 0; H^E > 0; S^E > 0 \\ \text{при НКТС } (\partial G^E / \partial T)_p &> 0; H^E < 0; S^E < 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Это означает, что системы, обладающие ВКТС, образуются с поглощением тепла и с энтропией смешения больше идеальной; системы, обладающие НКТС, образуются с выделением тепла и с энтропией смешения, меньше идеальной.

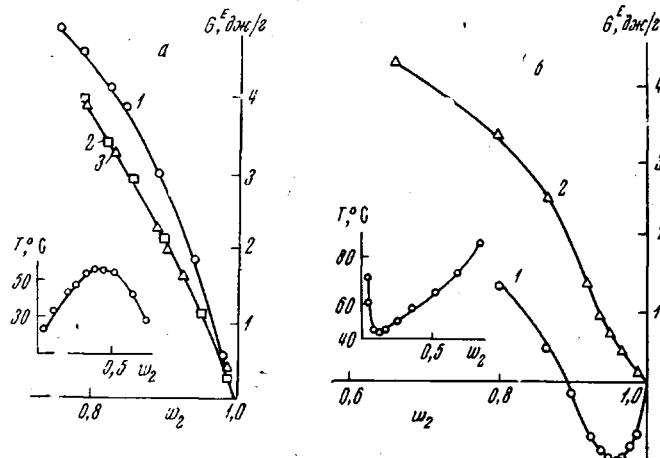


Рис. 8. Концентрационная зависимость избыточной свободной энергии системы:

a — полиоксипропилендиол — *n*-гексан: 1 — 24,5; 2 — 40; 3 — 50°; *б* — полиоксипропилендиол — вода: 1 — 25; 2 — 39°. Слева даны диаграммы состояния этих же систем

Пригожин и Дефей [61], исходя из устойчивости системы по отношению к диффузии, дают более строгий критерий типа КТС, связанный с характером концентрационной зависимости средней энталпии и энтропии смешения, а именно

$$\begin{aligned} \text{при ВКТС } d^2h / dx_2^2 &< 0; d^2s / dx_2^2 < 0 \\ \text{при НКТС } d^2h / dx_2^2 &> 0; d^2s / dx_2^2 > 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где h — средняя энталпия системы, равная ее энталпии H , поделенной на сумму чисел молей компонентов ($h = H / (n_1 + n_2)$) и s — средняя энтропия системы, равная ее энтропии, поделенной на сумму чисел молей компонентов ($s = S / (n_1 + n_2)$); x_2 — мольная доля второго компонента.

Неравенства (3) означают, что для систем, обладающих ВКТС, кривые концентрационной зависимости средней энталпии и средней энтропии выпуклы кверху, а для систем, обладающих НКТС, — книзу. Следовательно, зная концентрационную зависимость энталпии и энтропии смешения, можно предсказать тип КТС.

Для смесей низкомолекулярных жидкостей термохимические данные принято представлять в виде зависимости средней энталпии смешения $h^E = \Delta H / (n_1 + n_2)$ от состава, выраженного в мольных долях. Для растворов полимеров метод получения концентрационной зависимости средних энталпий смешения был предложен нами в 1953 г. [62] и затем применен другими исследователями [63—65].

На рис. 9 представлены кривые концентрационной зависимости средней энталпии смешения для смесей жидкостей и растворов полимеров.

Из рисунка следует, что полимеры, так же как и низкомолекулярные жидкости, могут растворяться атермически, эндотермически и экзотермически. При этом экзотермическому смешению отвечают выпуклые книзу кривые, т. е. $d^2h / dx_2^2 > 0$, а эндотермическому смешению — выпуклые кверху $d^2h / dx_2^2 < 0$. Таким образом, пользуясь любым критерием, можно прийти к однозначному выводу, что ВКТС наблюдается при эндотерм-

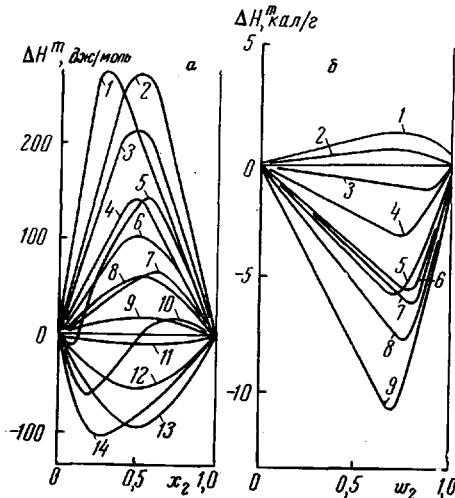


Рис. 9

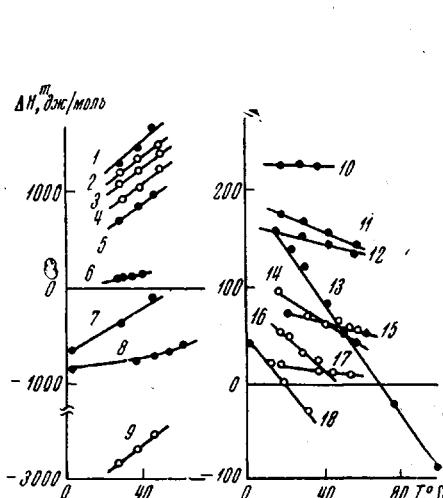


Рис. 10

Рис. 9. Концентрационная зависимость избыточной средней энталпии системы: *а* — жидкость — жидкость; *б* — полимер — низкомолекулярная жидкость:

- а.* 1 — CCl_4 — ацетон, 45° ; 2 — CCl_4 — неопентан, 0° ; 3 — CCl_4 — хлороформ, 25° ; 4 — CCl_4 — циклогексан, 25° ; 5 — n -пропиоловый спирт — вода, 60° ; 6 — бензол — CCl_4 , 25° ; 7 — бензол — дихлорэтан, 25° ; 8 — бензол — толуол, 25° ; 9 — n -гексан — n -декан, 20° ; 10 — этиловый спирт — вода, 60° ; 11 — бензол — хлорбензол, $24,3^\circ$; 12 — нитрометан — ацетон, 45° ; 13 — толуол — хлорбензол, $24,3^\circ$; 14 — метиловый спирт — вода, 60°
б. 1 — ПИБ — толуол; 2 — ПИБ — CCl_4 ; 3 — полидиэтиленсукинатуретан — диоксан; 4 — ПС — CCl_4 ; 5 — ПС — хлорбензол; 6 — триацетат цеплюзозы — хлороформ; триацетат цеплюзозы — ацетон; 7 — ПС — этилбензол; 8 — ПС — толуол; 9 — полиметилметакрилат — дихлорэтан; 10 — нитрат цеплюзозы — ацетон

Рис. 10. Зависимость энталпии смешения от температуры для различных систем при $x_2 = 0,5$ (кроме систем, состав которых указан отдельно):

- 1 — бензол — изопропиоловый спирт; 2 — бензол — бутиловый спирт; 3 — бензол — пропиоловый спирт; 4 — бензол — этиловый спирт; 5 — бензол — метиловый спирт; 6 — бензол — CCl_4 ; 7 — вода — этиловый спирт; 8 — вода — метиловый спирт; 9 — ацетон — хлороформ; 10 — CCl_4 — хлороформ; 11 — бензол — n -ксилол; 12 — CCl_4 — циклогексан; 13 — n -гексан — n -гексадекан; 14 — бензол — дихлорэтан; 15 — бензол — толуол; 16 — метилициклобутан — n -гептан; 17 — толуол — n -ксилол; 18 — n -декан — транс-декалин. $x_2 = 0,35$ (1—5) и $0,46$ (16)

ческом смешении ($H^E < 0$), а НКТС — при экзотермическом ($H^E > 0$).

При этом независимо от типа КТС в области температур, непосредственно предшествующих фазовому расслоению, $H^E \neq 0$ и $S^E \neq 0$, т. е. растворы неидеальны. В обоих случаях отклонения от идеальности положительные ($G^E > 0$); они могут быть и не очень велики, вследствие частичной компенсации H^E и TS^E .

Природа положительных отклонений различна. Вблизи ВКТС $G^E > 0$ вследствие положительных избытков энталпии и энтропии смешения, причем $|H^E| > |TS^E|$. Это подтверждает известное положение о том, что решающим критерием ВКТС является положительный избыток H^E [61]. Вблизи НКТС $G^E > 0$ вследствие отрицательных избытков энталпии и энтропии смешения, причем $|TS^E| > |H^E|$, т. е. решающим критерием НКТС является отрицательный избыток энтропии смешения [61]. Следовательно, термодинамика предсказывает различное физическое состояние системы вблизи ВКТС и НКТС. В первом случае — молекулы разного типа находятся в состоянии дезориентации, во втором — перед расслоением наблюдается взаимная ориентация молекул.

Одновременное наличие в системе ВКТС и НКТС означает, что с повышением температуры знак H° должен изменяться. В связи с этим имеет большое значение изучение температурной зависимости теплот растворения веществ.

На рис. 10 представлены данные о температурной зависимости интегральных теплот смешения жидкостей друг с другом при одной концентра-

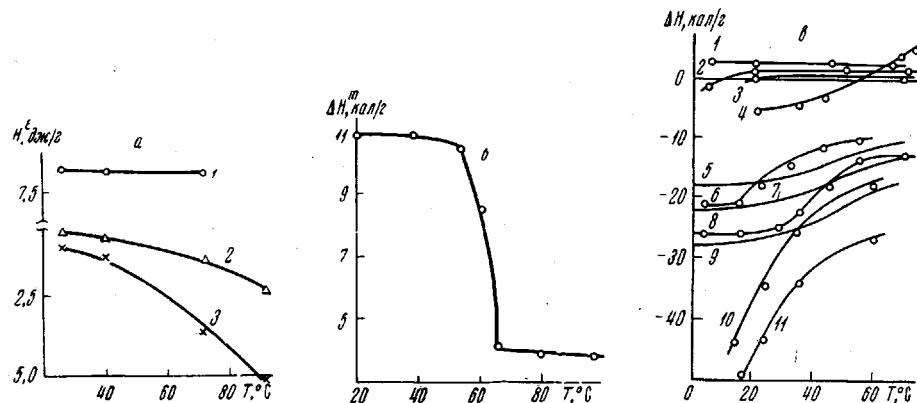


Рис. 11. Температурная зависимость теплот растворения: а — полизобутилена в бензоле (1); *n*-гептане (2) и изооктане (3); б — гутта-перчи в толуоле; в: 1—3 — растворы эластических; 4—11 — стеклообразных полимеров

ции. Эти данные разных исследователей, систематизированы Мак-Глэшем [66]. Видно, что для некоторых систем H° не зависит от температуры; для ряда систем температурные коэффициенты энタルпии смешения положительны, но для некоторых систем с повышением температуры теплота смешения становится менее положительной и даже меняет знак. Такой системой, в частности, является система *n*-гексан — *n*-гексадекан (прямая 13), смешение которых при комнатной температуре сопровождается поглощением тепла. Мак-Глэшем было предсказано, что при $\sim 64^\circ$ H° должна изменить знак [67], что впоследствии им и его сотрудниками было подтверждено экспериментально [68]. Следовательно, при более высоких температурах — это экзотермическая система, которая в соответствии с термодинамическим предсказанием обладает НКТС.

Температурный коэффициент теплоты растворения полимера зависит от того, в каком агрегатном или фазовом состоянии он находится при растворении.

1. Температура опыта много выше температуры стеклования (T_c) полимера, и последний находится в эластическом состоянии. При этом наблюдаются закономерности, характерные для системы жидкость — жидкость, что отчетливо видно из рис. 11, а [69]. Для системы ПИБ — бензол, обладающей ВКТС, H° положительно, и в исследованном температурном интервале от температуры не зависит. Для систем ПИБ — *n*-гексан и ПИБ — октан, имеющих НКТС, $H^{\circ} < 0$, что впервые было показано Деллас, Паттерсоном и Самсинским [10], с повышением температуры H° становится более отрицательной [69].

2. Растворяющийся полимер находится в кристаллическом состоянии. Зависимость его теплоты растворения от температуры представлена на рис. 11, б [70]. Теплота растворения с повышением температуры также становится более отрицательной. Но здесь наблюдается резкое изменение величины H° в узком температурном диапазоне, ствечающем температуре плавления полимера. Теплота растворения кристаллического полимера всегда более положительна по сравнению с теплотой растворения его аморфной модификации.

Противоположный вид имеют кривые температурной зависимости теплоты растворения таких стеклообразных полимеров, как полистирол, полиметилметакрилат, эфиры целлюлозы, представленные на рис. 11, в. Эти данные многих исследователей, систематизированные Подлесняком [71]. При комнатной температуре многие стеклообразные полимеры растворяются экзотермически, а с повышением температуры H° становится менее отрицательной, или более положительной величиной и может даже изменить знак.

Такая закономерность обязана неравновесной рыхлой упаковке этих высокомолекулярных стекол, на что впервые было указано в наших работах с Каргином [72]. Впоследствии такое же объяснение экзотермического растворения ПС в собственном гидрированном мономере — этилбензоле — было дано Енкелем [63]. По мере повышения температуры и приближения полимера к равновесному состоянию отрицательный вклад в тепловой эффект уменьшается и теплота растворения становится менее отрицательной величиной и может стать даже положительной.

Таким образом, на теплоту смешения полимера с низкомолекулярной жидкостью накладываются теплоты фазовых превращений, тепловые эффекты, являющиеся следствием неравновесного состояния полимера. Поэтому, например, температурные коэффициенты энталпии смешения $(\partial H^{\circ} / \partial T)_p$ выше и ниже T_c полимера имеют разные знаки. В широком диапазоне температур, включающем T_c полимера, H° с температурой изменяется по кривой с максимумом [73].

Объемы смешения. До последнего времени существовала тенденция пренебрежения изменениями объемов при смешении жидкостей и, обычно, полагали, что энталпия смешения ΔH^m равна внутренней энергии смешения ΔV^m . Однако это не так, ибо эти две величины связаны между собой уравнением [52, 74]

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_v + T(\partial P_i / \partial T)_v (\Delta V)_p, \quad (4)$$

где $(\Delta H)_p$ — энталпия или теплота смешения, измеренная при постоянном давлении, $(\Delta U)_v$ — внутренняя энергия смешения или теплота смешения, измеренная при постоянном объеме; $(\Delta V)_p$ — изменение объема при смешении и $(\partial P_i / \partial T)_v$ — термический коэффициент внутреннего давления жидкости, который для низкомолекулярных жидкостей равен $\sim 10—12$ атм/град [52]. Произведение $T(\partial P_i / \partial T)_v = 300 \cdot 10 = 3000$ атм — очень большая величина. Даже, если $(\Delta V)_p$ мало и составляет всего 1% от общего объема смеси, второй член уравнения (4) вносит большой вклад в величину $(\Delta H)_p$, поэтому значения $(\Delta H)_p$ и $(\Delta U)_v$ могут очень сильно отличаться.

В настоящее время всем ясна роль изменения объема при смешении компонентов, и огромное число работ в мировой литературе посвящено этому вопросу. Смешение без изменения объема — исключение. Обычно смешение жидкостей сопровождается расширением или сжатием.

Согласно существующим представлениям, могут быть три причины изменения объема при смешении — это различия в энергиях взаимодействий компонентов, размерах молекул и плотности их упаковки.

Последние два фактора называют геометрическими. На их значение впервые было указано Менделеевым [75]. Можно записать, что общее изменение объема при смешении

$$\Delta V_{cm} = \Delta V_{взаим} + \Delta V_{геом} \quad (5)$$

Эти слагаемые могут различаться не только по величине, но и по знаку.

За последние годы была показана роль геометрического фактора для ряда систем жидкость — жидкость [76—78]. Но особенно важное значение геометрический фактор имеет для систем полимер — растворитель.

Дело в том, что вследствие огромной разницы в размерах молекул полимер и растворитель очень сильно отличается величиной свободного объема и, как следствие этого, величинами термических коэффициентов расширения α_p . Под свободным объемом будем понимать, как это принято, пространство, не занятное молекулами данного вещества [79]. Свободный объем полимера всегда меньше свободного объема мономера и, вообще, низкомолекулярного аналога. Это происходит потому, что при полимеризации молекулы, находящиеся на расстояниях, характерных для межмолекулярных связей, сближаются до расстояний химических связей, которые всегда короче. Следовательно, при полимеризации происходит уплотнение, контракция. Однако, как это было показано Каргиным, Клименковым и Китайгородским [80], контракция не одинакова для всех полимеров, и это зависит уже от плотности упаковки самих макромолекул. Наименьший свободный объем наблюдается у плотноупакованных полимеров и наибольший — у рыхлоупакованных.

Таким образом, представления о различии в плотности упаковки полимера и его низкомолекулярного аналога, развиваемые в работах Каргина и его сотр. [72, 80], тесно связаны с представлениями о различии в их свободных объемах, широко используемых в работах зарубежных исследователей. Эти представления позволили Пригожину [81], Роулissonу [52], Паттерсону [10] объяснить эффект изменения объема при растворении полимеров. Полимер при растворении, попадая в среду с большим свободным объемом, как бы расширяется, а растворитель, попадая в среду с меньшим свободным объемом, как бы сжимается. Суммарный эффект должен зависеть от соотношения этих процессов.

Первыми экспериментальными работами по объемам смешения полимеров, по-видимому, были работы, опубликованные в 1955 г. Мы наблюдали сжатие при растворении ПИБ в изооктане и *n*-гептане и ПС — в этилбензоле [9, 82].

Впоследствии сжатие при растворении ПИБ в *n*-гептане наблюдали и другие исследователи [37, 83]. Недавно Эйхингер и Флори показали, что ПИБ и натуральный каучук в бензole растворяются с расширением [83]. Из работы Бианчи и сотр. [84] следует, что ПИБ с *n*-гексаном, *n*-гептаном, *n*-деканом, циклогексаном и метилциклогексаном смешивается со сжатием, а с бензолом, толуолом и хлорбензолом — с расширением.

Таким образом, при растворении полимеров объемы смешения могут иметь различные знаки, и представляет интерес вопрос о связи этих знаков с типом КТС и со знаком H^e .

Пригожин и Дефей [61], рассматривая этот вопрос, полагают, что принципиально возможны следующие четыре случая

$$\begin{array}{ll} \text{ВКТС 1)} & H^e > 0 \quad \text{а) } V^e > 0; \quad \text{б) } V^e < 0 \\ \text{НКТС 2)} & H^e < 0 \quad \text{а) } V^e > 0; \quad \text{б) } V^e < 0 \end{array} \quad (6)$$

При этом они указывают, что чаще встречаются случаи 1а и 2б. Имеются случаи 1б и до настоящего времени не обнаружены примеры систем 2а.

Примером системы 2б является система *n*-гексан — *n*-гексадекан, обладающая НКТС. Данные о концентрационной зависимости избыточных объемов смешения этой системы представлены на рис. 12. Для этой системы характерно сжатие, возрастающее с повышением температуры [85].

Для систем полимер — растворитель также справедлива схема (6), предложенная Пригожиным и Дефеем, а именно: системы, обладающие НКТС, образуются со сжатием, а системы, обладающие ВКТС — как с расширением, так и со сжатием [86].

Внутренняя энергия смешения

Зная объем смешения ΔV^m , можно рассчитать все термодинамические параметры при постоянном объеме, что очень существенно, так как именно они связаны с энергией взаимодействия между молекулами или энергией контакта. Так, например, зная $(\Delta H)_p$ и $(\Delta V)_p$, можно рассчитать внутреннюю энергию смешения $(\Delta U)_v$ или $(\Delta U)_p$.

Для этой цели можно воспользоваться уравнениями (4) и (7)

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_p + P_i(\Delta V)_p \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что по первому уравнению рассчитывают величину $(\Delta U)_v$, а по второму — $(\Delta U)_p$, которые в общем случае не равны друг другу. Поэтому правые части этих уравнений нельзя приравнять друг к другу, как это делают в работе [84]. Такое приравнивание по существу эквивалентно равенству

$$P_i = T(\partial P_i / \partial T)_v \quad (8)$$

Термический коэффициент внутреннего давления $(\partial P_i / \partial T)_v$ равен отношению коэффициента термического расширения вещества α_p к его изотермической сжимаемости β_T

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_v = - \frac{\alpha_p}{\beta_T} \quad (9)$$

и уравнение (8) можно записать в виде

$$P_i = - \frac{\alpha_p}{\beta_T} \cdot T \quad (10)$$

Рис. 12. Концентрационная зависимость (мол. доли) объемов смешения системы гексан — тексадекан

Температура, °С:
 1 — 115; 2 — 120; 3 — 125; 4 — 130;
 5 — 135; 6 — 140; 7 — 145; 8 — 150;
 9 — 155

уравнение (10) не всегда дает правильные результаты. Так, для эфира, хлористого этила получаются величины P_i , согласующиеся с другими измерениями в пределах 10—15 %. Однако для ртути и других металлов величина P_i , рассчитанная по уравнению (10), оказывается почти вдвое меньше значений, полученных другими методами. То же самое наблюдается при расчете P_i воды [60]. Это означает, что для таких жидкостей величины $(\Delta U)_v$ и $(\Delta U)_p$ сильно отличаются.

Поскольку наибольший интерес представляет величина $(\Delta U)_v$, то следует пользоваться уравнением (4), для чего надо знать величины $(\partial P_i / \partial T)_v$ жидкостей и растворов.

При определенных приближениях по уравнениям (4) и (7) для системы полиоксипропилендиол — вода были рассчитаны значения $(\Delta U)_p$ и $(\Delta U)_v$, концентрационная зависимость которых приведена на рис. 13 [60].

Рассчитанные таким образом величины $(\Delta U)_v$ могут сопоставляться с параметрами растворимости

$$(\Delta U)_v \text{ (по Гильденбранду)} = V^m(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (11)$$

Новые теории растворов полимерных жидкостей

Все приведенные экспериментальные факты должны объясняться и предсказываться теорией. Однако общепринятая теория растворов полимеров предсказывает только ВКТС и эндотермическое смешение и, как любая теория, основанная на квазикристаллической модели жидкости, не

учитывает изменения объема при смешении. Единственная попытка учесть объем смешения в рамках решеточной теории принадлежала Пригожину и сотр. [88]. Ими было выведено уравнение, которое позволило рассчитать величину избыточного объема смешения. Однако оно не всегда правильно предсказывает знак V^e .

Квазикристаллическая модель жидкости вообще не может правильно описать экспериментальные факты. Очень хорошо по этому поводу сказано в последних работах Флори, Фри и др. [89]. Они отмечают, что большинство расхождений между теорией и экспериментом для макромолекулярных растворов происходило из-за рассмотрения этих систем в рамках решеточной модели. «Пренебрежение изменением объемов при смешении и локальным беспорядком в составе, присущее этой модели, не дает возможности отразить изменения в структуре жидкости, учет которых необходим для полного понимания свойств растворов». «...нерегулярность в распределении молекул, выражаясь для жидкости функцией радиального распределения, искусственно подавляется допущением квазикристаллического порядка» [89].

Поэтому в настоящее время наблюдается отказ от квазикристаллической модели жидкостей. Но рассмотрение функций радиального распределения чрезвычайно сложно и основная тенденция последнего времени состоит в применении к жидкостям и жидким растворам принципа, или закона соответственных состояний, впервые сформулированного для реальных газов. Современные физика и физическая химия все чаще прибегают к этому закону, стремясь выразить закономерности в приведенных или инвариантных величинах. На современном уровне развития науки это, пожалуй, наиболее целесообразно.

Впервые принцип соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами был применен Пригожиным, Мато и Терпенье [90]. Основные положения теории растворов жидкостей с цепными молекулами подробно изложены в работах [91—93] и мы не будем здесь на них останавливаться. В теории рассматриваются «внешние» или «конфигурационные» свойства жидкостей, т. е. свойства, зависящие от межмолекулярных расстояний или объема.

Теория Пригожина, развитая в работах Паттерсона [94, 95], позволила предсказать энзотермическое смешение неполярных полимеров в неполярных жидкостях и НКС. Так, Паттерсоном было теоретически выведено уравнение для температурной зависимости параметра взаимодействия χ_t .

$$\chi_t = C_1 \left[-\frac{U^*(T^*)}{T} v^2 + \frac{C_p^*(T^*)}{2} \tau^2 \right], \quad (12)$$

где C_1 — число внешних степеней свободы молекул растворителя; U^* — приведенная конфигурационная внутренняя энергия; C_p^* — приведенная конфигурационная теплоемкость растворителя; T^* — приведенная темпе-

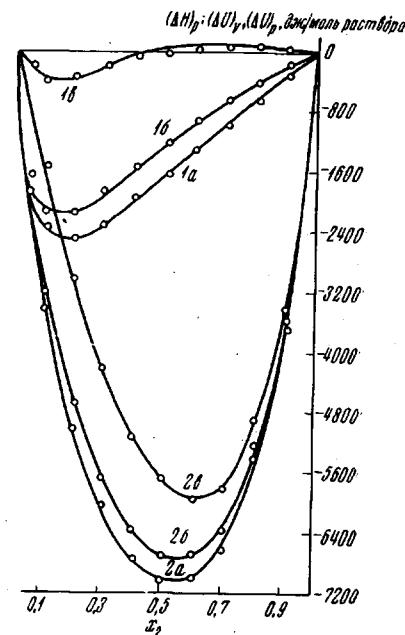


Рис. 13. Концентрационная зависимость $(\Delta H)_p(a)$; $(\Delta U)_v(b)$ и $(\Delta U)_p(c)$ при $25^\circ(1)$ и $40^\circ(2)$; система полиоксициропилендиол — вода

ратура, v и τ — молекулярные параметры, не зависящие от температуры. При этом τ уменьшается с длиной цепи растворителя.

В уравнении (12) первый член определяется энергией образования контакта между сегментами полимера и растворителя, а также различием в размерах этих сегментов и является положительной убывающей функцией температуры. Второй член соответствует «структурному» вкладу, возникающему за счет измерения свободного объема при смешении более плотноупакованной полимерной жидкости с менее плотноупакованным растворителем. Этот член является положительной и возрастающей функцией температуры. Следовательно, при повышении температуры параметр χ_1 уменьшается, проходит через минимум и затем возрастает. Таким образом, уравнение (12) предсказывает экстремальный характер изменения параметра растворимости с температурой, что подтверждается опытом' (рис. 6), и тем самым существование для системы полимер — растворитель ВКТС и НКТС.

Делмас и Паттерсоном было показано, что второй вириальный коэффициент A_2 системы полизобутилен — *n*-пентан и размер молекулярных клубков уменьшается при приближении к НКТС так же, как и при приближении к ВКТС, и макромолекулы приобретают те же самые невозмущенные размеры. Следовательно, существует вторая θ -температура, которую предложено называть температурой Роуллинсона [35].

Теория Пригожина — Паттерсона позволяет предсказать зависимость НКТС от длины молекулы растворителя и влияние давления на положение НКТС, которое значительно сильнее, чем на ВКТС [61]. Эта теория предсказывает концентрационную зависимость парциальных энталпий смешения, которая подтверждается опытом [93].

Однако в том виде, в котором эта теория предложена Пригожиным, она очень сложна, главным образом вследствие трудности определения параметров приведения.

Значительным шагом вперед является новая теория Флори и сотрудников, в основе которой лежат все физические предпосылки теории Пригожина. Однако она позволяет сравнительно просто рассчитать все параметры приведения и приведенные величины, так как они связаны строгими термодинамическими соотношениями с такими константами веществ, как коэффициенты термического расширения, изотермической сжимаемости и термического давления, которые табулированы.

Флори, Фри и др. [89, 94] справедливо указывают, что в настоящее время для жидкостей одновременное достижение строгости и доступности представлений практически невозможно и поэтому они жертвуют строгостью ради простоты.

Мы не будем в деталях излагать новую теорию Флори, остановимся на основных идеях расчета.

Допустим, что имеется N цепей, каждая из которых содержит x сегментов. Если объем жидкости V , то объем сегмента легко рассчитать по уравнению

$$v = V / x \cdot N \quad (13)$$

Параметром приведения служит так называемый собственный объем сегмента v^* , т. е. объем сегмента в предположении, что все жесткие сферы соприкасаются. Разница между ними отражает свободный объем, приходящийся на сегмент.

Приведенный объем \tilde{v} рассчитывается по уравнению

$$\tilde{v} = v / v^* \quad (14)$$

Основным уравнением теории, которое строго выводится, является уравнение

$$(\tilde{v}^{1/3} - 1) = \frac{\alpha_p T}{3} (1 + \alpha T), \quad (15)$$

которое позволяет, зная коэффициент термического расширения жидкости, очень просто рассчитать приведенный объем \tilde{v} , а затем по уравнению (14) — параметр приведения v^* .

Пользуясь также термодинамическим уравнением

$$\frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3}} = T, \quad (16)$$

рассчитывают приведенную температуру T .

Параметр приведения для давления рассчитывают по уравнению (17)

$$P^* = \frac{\alpha_p \cdot T \tilde{v}^2}{\beta_T}, \quad (17)$$

для чего надо знать α_p и β_T жидкости.

Таким образом последовательно рассчитывают все параметры приведения и все нормирующие множители.

Зная приведенные величины компонентов, по уравнениям, предложенным Пригожиным и сотр. [81, 93], рассчитывают приведенные величины для их смесей.

Полученные уравнения удовлетворительно согласуются с экспериментом, что следует из рис. 14 и 15.

На рис. 14 приведена концентрационная зависимость избыточных объемов смешения для смесей алканов при разных температурах. Видно, что при 20° имеет место полное совпадение теории и опыта, при 50° наблюдается небольшое расхождение [89].

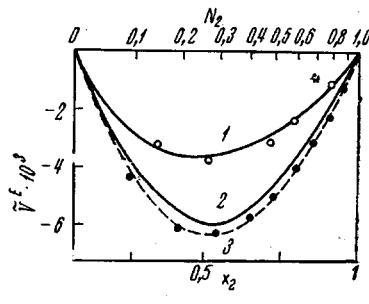


Рис. 14. Приведенные избыточные объемы в зависимости от доли сегментов второго компонента для системы гексан — гексадекан при 20° (1) и 50° (2, 3). Сплошные кривые рассчитаны по уравнениям принципа соответственных состояний; пунктирная кривая проведена через экспериментальные точки

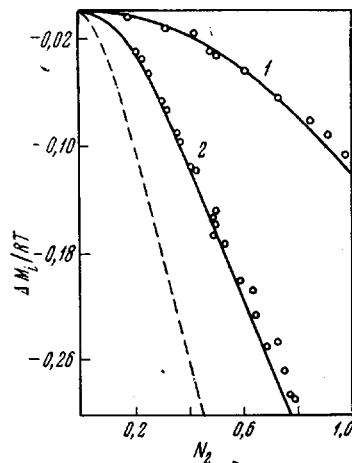


Рис. 15. Избыточный химический потенциал для систем $C_6 - C_{16}$ при 50° (1) и для системы $C_7 - C_{32}$ при 73° (2) в зависимости от мольной доли второго компонента. Сплошные линии рассчитаны по уравнению принципа соответственных состояний, пунктирная — по решеточной теории

На рис. 15 приведены кривые концентрационной зависимости величины $\Delta\mu_1/RT$, рассчитанные по новой и старой теориям Флори. Из рисунка следует, что теория, основанная на решеточной модели растворов не подтверждается опытом, который удовлетворительно описывает новая теория [89].

Уральский государственный
университет

Поступила в редакцию
22 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, **9**, 156 1936; **10**, 607, 793, 1937; **13**, 208, 1939.
2. A. Dobry, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **35**, 387, 1938; **36**, 102, 1939.
3. A. A. Тагер, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, **15**, 1029, 1941.
4. J. N. Brönsted, Compt. rend. trav. Lab., Carlsberg. Sér. Chem., **22**, 99, 321, 1938; J. N. Brönsted, Volgvarts Trans. Faraday Soc., **35**, 119, 1939.
5. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **9**, 660, 1941; **10**, 1051, 1942.
6. K. H. Meyer, E. Wolff, Ch. G. Boissonas, Helv. chim. acta, **23**, 430, 1940; K. M. Meyer, Helv. chim. acta, **23**, 1063, 1940.
7. M. L. Huggins, J. Phys. Chem., **46**, 151, 1942.
8. C. Booth, G. Gee, M. N. Jones, W. D. Taylor, Polymer, **5**, 353, 1964.
9. A. A. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
10. G. Delmas, D. Patterson, J. S. Somcynsky, J. Polymer Sci., **57**, 79, 1962; D. Patterson, Rubber Reviews, **40**, 1, 1967.
11. J. W. Mc-Bain, Fr. Kellogg, J. Gen. Physiol., **12**, 1, 1928; J. W. Mc-Bain, E. Jameson, Trans. Faraday Soc., **26**, 768, 1930.
12. S. P. L. Sorenson, Kolloid-Z., **53**, 102, 1930; J. Amer. Chem. Soc., **47**, 457, 1925.
13. A. R. Schultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4760, 1952.
14. R. Koningsveld, On liquid-liquid phase relationships and fractionation in multi-component polymer solutions, P. M. van Heerlen, 1967.
15. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press Ithaca N. Y., 1953.
16. G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., **53**, 921, 1957.
17. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., **A11**, 1390, 1969.
18. Н. И. Никитин, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, **27**, 171, 1954.
19. Е. Науманн, Trans. Faraday Soc., **31**, 846, 1935.
20. W. Kuhn, P. Moser, H. Mayer, Helv. chim. acta, **44**, 770, 1961.
21. W. B. Neelly, J. Polymer Sci., **A1**, 311, 1963.
22. S. Newmann, W. R. Krigbaum, D. R. Carpenter, J. Phys. Chem., **60**, 648, 1956.
23. E. Berl, W. Korber, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 154, 1939.
24. P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, **1**, 20, 1960.
25. J. S. Rowlinson, J. S. Freeman, Pure Appl. Chem., **2**, 329, 1961.
26. A. J. Davenport, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., **59**, 78, 1963.
27. J. B. Kinsinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., **B2**, 879, 1964.
28. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, **6**, 181, 1965.
29. А. А. Тагер, В. М. Андреева, А. А. Аникеева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., **A10**, 1661, 1968.
30. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **B10**, 235, 1968.
31. В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Т. А. Кузьмина, Высокомолек. соед., **B11**, 555, 1969.
32. C. D. Myrat, J. S. Rowlinson, Polymer, **7**, 525, 1966.
33. C. H. Baker, W. B. Brown, G. Gee, J. S. Rowlinson, D. Stuble, R. E. Veadon, Polymer, **3**, 215, 1962.
34. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, **7**, 513, 1966.
35. M. Gordon, H. A. Chermin, K. Koningsveld, Macromolecules, **2**, 207, 1969.
36. J. M. Bardin, D. Patterson, Polymer, **10**, 247, 1969.
37. Г. Н. Кармановская, Проблемы физико-химической механики, Рига, 1967, стр. 81.
38. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Шивков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., **B12**, 789, 1970.
39. А. И. Алцыбеева, В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Сб. Химия и термодинамика растворов, Изд-во ЛГУ, 1964, стр. 145.
40. М. И. Шахпарионов, Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкостей, Изд-во МГУ, 1968, стр. 72.
41. Я. И. Френкель, Собрание изб. трудов, т. 3. Изд-во АН СССР, 1952.
42. P. Debye, J. Chem. Phys., **31**, 680, 1959; P. Debye, H. Coll, D. Woegmann, J. Chem. Phys., **32**, 939, 1959; **33**, 1746, 1960.
43. В. С. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **2**, 627, 1960; В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **2**, 1049, 1960; В. С. Сказка, Высокомолек. соед., **3**, 131, 1961.
44. В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Материалы симпозиума по светорассеянию и структуре жидкости, Москва, 1970.
45. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, **145**, 136, 1962; Успехи химии, **36**, 888, 1967; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. Хасина, Высокомолек. соед., **5**, 432, 1963.

46. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Берковиц, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., А10, 2032, 1968.
47. P. Kratochvil, V. Petrus, P. Munk, M. Bondanesky, International Symposium Makromolekular Chemistry, Prague, 1965.
48. M. Bondanesky, V. Petrus, P. Kratochvil, Collect. czechoslov. chem. Communic, 34, 1168, 1969; M. Bondanesky, Collect. czechoslov. chem. Communic, 34, 2065, 1969.
49. Н. Могаветз, J. Polymer Sci., 12, 133, 1954; Н. Могаветз, R. H. Cobran, J. Polymer Sci., 18, 455, 1955.
50. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. П. Чернова-Иванова, Г. Г. Карташева, Докл. АН СССР, 148, 384, 1963.
51. В. А. Кагин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964; С. Х. Факиров, Диссертация, 1966.
52. J. S. Rowlinson, Liquids and liquid Mixtures Butterworths, London, 1969.
53. C. Bawn, K. Freeman, A. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., 46, 677, 1950.
54. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипокина, Р. К. Кулешова, С. В. Федотова, Высокомолек. соед. (в печати).
55. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
56. P. Outer, C. J. Cagg, B. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
57. W. Burchard, Polymer, 10, 468, 1969.
58. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
59. G. Rehage, H. J. Palmen, D. Möller, W. Wefers, International Symposium in Macromolecular Chemistry, Toronto, 1968.
60. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, В. Н. Кузнецов, Т. Плюснина, В. Солдатов, М. В. Цилипокина, Высокомолек. соед. (в печати).
61. И. Пригожин, Р. Де Фей, Химическая термодинамика, изд-во «Наука», Новосибирск, 1966.
62. А. А. Тагер, Ж. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
63. E. Jenckel, K. Gorke, Z. Elektrochem., 60, 579, 1956.
64. Д. И. Гальперин, Л. И. Мосеев, Коллоидн. ж., 19, 167, 1957.
65. С. А. Ташмухамедов, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А11, 453, 1969.
66. M. L. McGlashan. Experimental Thermochemistry (Ed. H. H. Skinner) Interscience, N. Y., 1962, v. 2.
67. M. L. McGlashan, R. W. Morgan, Trans. Faraday Soc., 57, 581, 907, 1961.
68. J. A. Friend, J. A. Larkin, A. Maroudas, M. L. McGlashan, Nature, 198, 683, 1963.
69. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., Б10, 601, 1968.
70. С. И. Меерсон, С. М. Липатов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 412, 1961.
71. А. И. Подлесняк, Диссертация, 1969.
72. А. А. Тагер, В. А. Кагин, Коллоидн. ж., 14, 367, 1952; Ж. физ. химии, 32, 1362, 1958; Т. В. Гатовская, В. А. Кагин, А. А. Тагер, Ж. физ. химии, 29, 873, 1955; В. А. Кагин, J. Polymer Sci., 23, 47, 1957.
73. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, М. В. Цилипокина, Л. В. Адамова, А. А. Бахарева, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., А12, 1320, 1970.
74. А. А. Тагер, Сб. Успехи химии и технологий полимеров, изд-во «Химия», 1970.
75. Д. И. Менделеев, Собр. сочинений, т. IV, ОНТИ, 1937, стр. 384.
76. P. Mears, Trans. Faraday Soc., 45, 966, 1949.
77. A. Desmyter, J. H. Van-der Waals, Recueil trav. chim., 77, 53, 1958.
78. José-Gómez-Ibáñez, Chia-Tsun-Liu, J. Phys. Chem., 65, 2148, 1961; 67, 1388, 1963.
79. F. Bueche. Physical Properties of Polymers Interscience Publishers, New York — London, 1962.
80. В. С. Клименков, В. А. Кагин, А. И. Китайгородский, Ж. физ. химии, 27, 1217, 1953.
81. J. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot, The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
82. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысуева, Научн. докл. высшей школы, Химия и химич. технологии, 1, 135, 1958.
83. B. E. Eichinger, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 64, 2035, 1968.
84. C. Caniberti, U. Bianchi, Polymer, 7, 151, 1966.
85. A. J. Davenport, J. S. Rowlinson, G. Saville. Trans. Faraday Soc., 62, 322, 1966.
86. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипокина, Г. И. Флорова, Высокомолек. соед. (в печати).
87. А. Ф. Иоффе, Н. Н. Семенов, Курс физики, т. 4, ГТТИ, 1932, стр. 230.
88. V. Mathot, A. Desmyter, J. Chem. Phys., 21, 782, 1953.
89. P. J. Flory, R. A. Ornstein, A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3515, 1964.

90. J. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, Disc. Faraday Soc., 15, 93, 1953.
 91. J. Hijmans, Physica, 27, 433, 1961.
 92. S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, T. Somcynsky, Physica, 30, 1276, 1964.
 93. Т. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А9, 1814, 1967.
 94. D. Patterson, G. Delmas, T. Somcynsky, Polymer, 8, 503, 1967.
 95. D. Patterson, G. Delmas, Trans. Faraday Soc., 65, 708, 1969.
-

THERMODYNAMICS OF CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS

A. A. Tager

Summary

A review of experimental work in the thermodynamics of concentrated polymer solutions carried out recently in the author's laboratory and by other scientists is presented. Diagrams of the state of polystyrene, polyvinylacetate and polyvinyl alcohol solutions in the wide temperature range from 20 to 300°C are given together with the results of a study of the dissolution temperature dependence of Rayleigh light scattering and thermodynamic parameters (free energy, enthalpy and entropy of mixing). The role of volume changes during the solution of polymers is examined in detail and a calculation of the internal energies of mixing at constant volume and pressure is made. All experimental data are looked at from the point of view of the new solution theory developed by Prigogine, Patterson and Flory et al.
