

УДК 532:547 (27+216)

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ  
ОЛИГОМЕРНОГО ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНДИОЛА В ВОДЕ  
И *n*-ГЕКСАНЕ В ПРЕДКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ**

*A. A. Тагер, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов,  
В. Н. Кузнецов, Т. А. Плюснина, В. В. Солдатов,  
М. В. Цилипопкина*

За последние годы возрос интерес к термодинамическому исследованию полимерных растворов, в которых между компонентами образуются водородные связи, в частности растворов олигомерных полиэфиров [1—13]. Для водных растворов полиоксиэтиленов и полиоксипропиленов были обнаружены нижние критические температуры смешения (НКТС) [1—4], значения которых тем ниже, чем меньше молекулярный вес полиэфира. Для водного раствора полиэтиленоксида с молекулярным весом 3000 кривая растворимости имеет вид замкнутого контура [1]. Для всех этих систем наблюдаются отрицательные избытки термодинамических функций ( $H^e < 0$ ,  $S^e < 0$ ,  $V^e < 0$ ).

Отрицательные избытки термодинамических функций были обнаружены для водных растворов других полиэфиров [13], ихmonoэфиров [3], а также для неводных растворов алкилированных полигликолов [5—7], однако большинство исследований было проведено в области температур, далеких от критических. В то же время представляет интерес изучение термодинамического поведения растворов такого рода систем вблизи критической температуры или температур фазового расслоения ( $T_{\Phi,p}$ ). Удобными моделями для таких исследований являются растворы полиоксипропилендиолов (ПОПД) в воде и *n*-гексане, первые из которых обладают **нижними**, а вторые — **верхними** критическими температурами смешения (ВКТС).

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты образцы ПОПД, имеющие молекулярный вес 500 и 575 и характеризующиеся узким молекулярно-весовым распределением (МВР) [4].

Для очистки полиэфиров в них вводили просушенный активированный уголь; через двое суток профильтрованный полиэфир пропускали через колонку с прокаленной окисью алюминия и снова фильтровали через фильтр Шотта № 4. Для исследования использовали очищенный фракционной перегонкой *n*-гексан и бидистиллят. Их коэффициенты преломления и температуры кипения совпадали с литературными значениями.

Диаграммы состояния определяли по методу Алексеева, т. е. визуально наблюдали точки помутнения и просветления растворов при их медленном нагревании и охлаждении.

Давление пара растворителя (воды или *n*-гексана) над растворами измеряли, используя метод капиллярной burettes, являющийся одним из вариантов метода сорбции [14]. Опыты проводили при остаточном давлении  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм. Ошибка в измерении давления пара не превышала 1%.

Для измерения теплот растворения и разбавления полиэфиров применяли микрокалориметр типа Тиана — Кальве с максимальной чувствительностью 1,7 мквт

при  $40^\circ$  [15, 16]. Абсолютная ошибка при измерении теплот смешения порядка 0,5  $\text{дж}$  составляла  $\pm 0,01 \text{ дж}$ . Экспериментально измеряли интегральные теплоты разбавления предварительно приготовленных растворов ПОПД и по методу, предложенному Тагер и Домбек, рассчитывали интегральные теплоты растворения во всей области концентраций [17].

Об изменении объемов при растворении полиэфира в воде или *n*-гексане судили по разности между удельным объемом раствора, определенным экспериментально  $V_{\text{уд}}^{\text{эксп}}$ , и его аддитивным значением  $V_{\text{адд}}^{\text{уд}}$

$$V^E = V_{\text{уд}}^{\text{эксп}} - V_{\text{адд}}^{\text{уд}} \quad (1)$$

Удельный объем раствора рассчитывали из отношения массы раствора, налитого в пикнометр до метки, к его объему. Аддитивные значения объемов рассчитывали по уравнению

$$V_{\text{адд}}^{\text{уд}} = \frac{\omega_1}{d_1} + \frac{\omega_2}{d_2}, \quad (2)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — плотности растворителя и полиэфира соответственно,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — их весовые доли в растворе.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы ПОПД — вода, полученная нами, и диаграмма состояния системы ПОПД — *n*-гексан, взятая из работы [18]. Как видно из рисунка, первая система характеризуется верхней (ВКТС), вторая — нижней критической температурой смешения (НКТС). Обе кривые растворимости, как обычно для полимерных систем, несимметричны, т. е. критические концентрации малы, в особенности для системы ПОПД — вода. При больших содержаниях полиэфира в растворе  $T_{\phi,p}$  системы ПОПД — *n*-гексан резко поникаются, а системы ПОПД — вода — резко повышаются, следовательно, при температурах много ниже ВКТС и много выше НКТС обе системы в широкой области концентраций гомогенны.

Давление пара над растворами полиоксипропилендиола различных концентраций

Полимер		Полимер		Полимер	
вес. доля	мол. доля	вес. доля	мол. доля	вес. доля	мол. доля
I		II		III	
$p^1/p_0^1$		$p^1/p_0^1$		$p^1/p_0^1$	
0,985	0,919	38,3	0,996	0,977	15,8
0,963	0,831	74,0	0,985	0,920	48,6
0,941	0,735	96,2	0,977	0,877	77,0
0,892	0,587	125,0	0,964	0,826	108,0
0,850	0,494	137,0	0,948	0,757	136,0
0,829	0,457	143,0	0,898	0,601	195,5
0,794	0,400	148,5	0,857	0,507	229,0
0,761	0,354	149,7	0,820	0,436	253,0
<b>П О П Д — <i>n</i>-гексан *</b>					
0,998	0,971	0,3	0,996	0,927	4,2
0,993	0,822	3,1	0,994	0,845	9,4
0,985	0,719	5,4	0,981	0,673	18,3
0,973	0,524	10,9	0,968	0,505	29,7
0,961	0,453	13,2	0,924	0,331	46,5
0,914	0,320	21,0	0,874	0,179	52,0
0,828	0,115	23,3	0,815	0,110	52,5
0,614	0,076	23,5	0,612	0,07	52,8
<b>П О П Д — вода **</b>					
0,998	0,971	0,3	0,996	0,927	4,2
0,993	0,822	3,1	0,994	0,845	9,4
0,985	0,719	5,4	0,981	0,673	18,3
0,973	0,524	10,9	0,968	0,505	29,7
0,961	0,453	13,2	0,924	0,331	46,5
0,914	0,320	21,0	0,874	0,179	52,0
0,828	0,115	23,3	0,815	0,110	52,5
0,614	0,076	23,5	0,612	0,07	52,8

\* Для системы ПОПД — *n*-гексан: I —  $25^\circ$ ,  $p_1^0 = 149,9 \text{ мм}$ ; II —  $39,5^\circ$ ,  $p_1^0 = 270,1 \text{ мм}$ ; III —  $50^\circ$ ,  $p_1^0 = 405,3 \text{ мм}$ .

\*\* Для системы ПОПД — вода: I —  $25^\circ$ ,  $p_1^0 = 23,8 \text{ мм}$ ; II —  $39,5^\circ$ ,  $p_1^0 = 54,2 \text{ мм}$ .

В таблице приведены значения экспериментально измеренных давлений паров растворителей над растворами полиэфиров разного состава (полиэфир предварительно тщательно вакуумировали, и при условиях опыта давление пара над ним было практически равно нулю). Измерения давления пара производили до области концентраций, отвечающей расслоению системы при данной температуре (рис. 1).

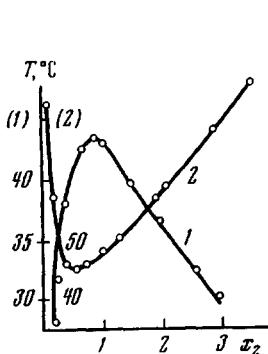


Рис. 1. Диаграммы состояния систем:  
1 — ПОПД — n-гексан ( $x_2 \cdot 10^{-3}$ );  
2 — ПОПД — вода ( $x_2 \cdot 10^{-3}$ )

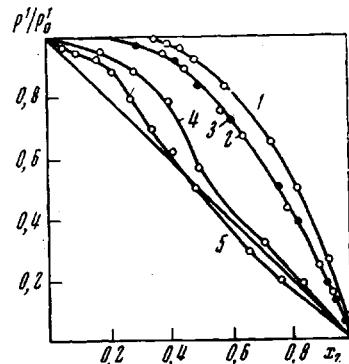


Рис. 2. Зависимость относительного давления пара растворителя над растворами ПОПД от мольной доли полимера в n-гексане (1—3) и в воде (4, 5) при  $25^\circ\text{C}$  (1, 5),  $39,5^\circ\text{C}$  (3, 4) и  $50^\circ\text{C}$  (2)

На основании данных таблицы была построена графическая зависимость относительного давления пара растворителя от его мольной доли в растворе. Эти данные представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что система ПОПД — гексан при всех исследованных температурах характеризуется значительными положительными отклонениями от идеальности, которые практически одинаковы при  $40$  и  $50^\circ$  и возрастают при понижении температуры, т. е. при приближении к  $T_{\text{ф.р}}$  системы.

Для системы ПОПД — вода при  $25^\circ$ , т. е. вдали от критических условий, наблюдаются различные знаки отклонения от идеальности: в области высоких содержаний в растворе полиэфира — отклонения отрицательные, а в области высоких содержаний воды — положительные. Аналогичную картину наблюдали авторы работы [3] для водных растворов додецилгексаоксиэтиленгликольмоноэфира. При более высокой температуре, т. е. при приближении к критическим условиям, наблюдаются положительные отклонения от идеальности во всей области концентрации.

Данные таблицы и рис. 2 были использованы для расчета разности химических потенциалов растворителей, который производили по уравнению

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (3)$$

Затем по уравнению Гиббса — Дюгема были рассчитаны величины разности химических потенциалов полимера  $\Delta\mu_2$  и по уравнению

$$\Delta G^m = n_1\Delta\mu_1 + n_2\Delta\mu_2 \quad (4)$$

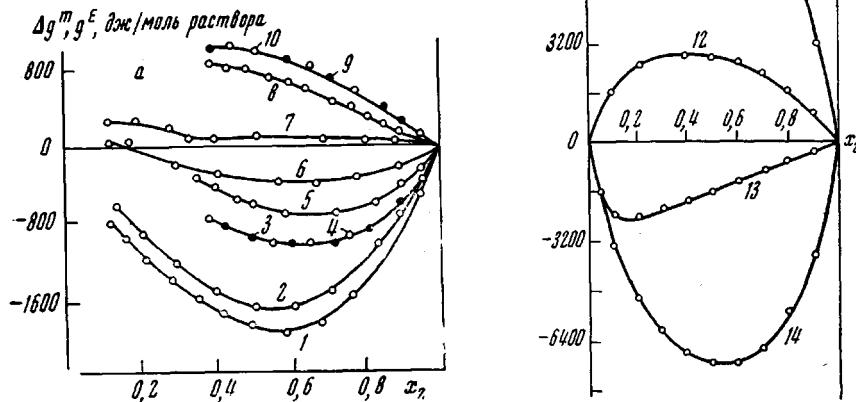
значения свободных энергий смешения ( $n_1$  и  $n_2$  — числа молей компонентов).

По разности между свободной энергией смешения реальных изученных растворов  $\Delta G^m$  и идеального раствора  $\Delta G^i$  были рассчитаны избыточные энергии смешения  $G^e$

$$G^e = \Delta G^m - \Delta G^i \quad (5)$$

На рис. 3, а представлена концентрационная зависимость средних свободных энергий смешения ( $\Delta g^m = \Delta G^m / (n_1 + n_2)$ ) и  $g^E = G^E / (n_1 + n_2)$ . Из рисунка видно, что кривые концентрационной зависимости  $g^m$  лежат, естественно, в отрицательной области, причем для системы с ВКТС  $g^m$  становится менее отрицательной величиной при понижении температуры, а для системы с НКТС — при повышении температуры.

Рис. 3. Зависимость средних  $\Delta g^m$  (1—5) и избыточных  $g^E$  (6—10) свободных энергий (а) и средних энタルпий (11—14) (б)  $\Delta h^m$  от мольной доли полифира в системах ПОПД — н-гексан (3, 5, 8—10, 11, 12); ПОПД — вода (1, 2, 6, 7, 13, 14) при 25° (1, 5, 6, 8, 13); 39,5° (2, 3, 7, 9, 11, 14) и 50° (4, 10, 12).



Для системы с ВКТС  $g^E$  положительно во всем диапазоне исследованных температур и концентраций; для системы с НКТС при 25°  $g^E < 0$  почти во всей области концентраций, а при 39,5°  $g^E > 0$ .

На рис. 3, б представлены кривые концентрационной зависимости средних энталпий смешения  $h^E = \Delta H / (n_1 + n_2)$  исследованных систем. Видно, что соблюдаются необходимые термодинамические критерии ВКТС и НКТС, а именно: система с ВКТС образуется с поглощением тепла ( $h^E > 0$ ), и кривая  $h^E = f(\bar{x}_2)$  выпукла вверх, т. е.  $\partial^2 h / \partial \bar{x}_2^2 < 0$  [19]. Система ПОПД — вода, обладающая НКТС, образуется с выделением тепла ( $h^E < 0$ ), и кривая  $h^E = f(x_2)$  выпукла вниз, т. е.  $\partial^2 h / \partial x_2^2 > 0$  [19]. При приближении к ВКТС  $h^E$  становится более положительной величиной, а при приближении к НКТС — более отрицательной.

Зная  $g^E$  и  $h^E$ , мы имели возможность рассчитать средние избыточные энтропии смешения, концентрационная зависимость которых представлена на рис. 4 вместе с аналогичными зависимостями избыточных энталпий и свободных энергий. Из рисунков следует, что для системы ПОПД — гексан, обладающей ВКТС, характерны положительные избытки всех термодинамических функций, причем при приближении к  $T_{\text{ф.р}}$  положительные значения  $h^E$  и  $TS^E$  резко возрастают, а  $g^E$  не изменяется. Система ПОПД — вода характеризуется отрицательными избытками  $h^E$  и  $TS^E$ , возрастающими при повышении температуры;  $g^E$  положительно во всей области концентрации при 39,5° и отрицательно почти во всей области концентраций при 25°.

На рис. 5 представлена концентрационная зависимость удельных объемов растворов при различных температурах. Из рисунка видно, что объемы смешения системы ПОПД — гексан практически аддитивно складываются из объемов компонентов, т. е.  $V^E = 0$ . Система ПОПД — вода образуется со сжатием ( $V^E < 0$ ), которое с повышением температуры незначительно уменьшается.

Для системы ПОПД — гексан избыточные объемы смешения равны нулю, следовательно, энталпия смешения равна внутренней энергии смешения, т. е.

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_p = (\Delta U)_v$$

Для системы ПОПД — вода это не так, и поэтому нами были рассчитаны внутренние энергии смешения [20, 21].

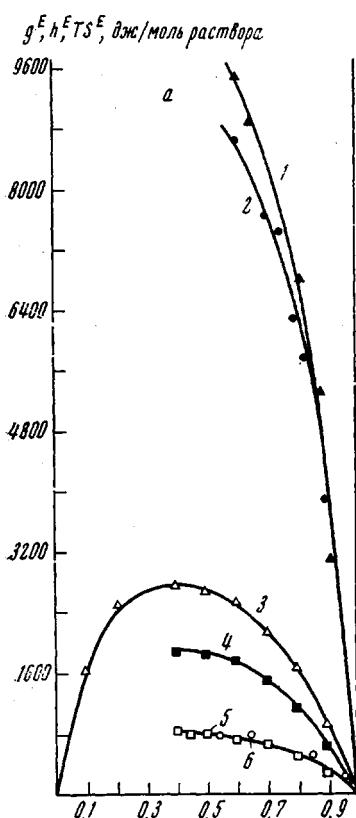
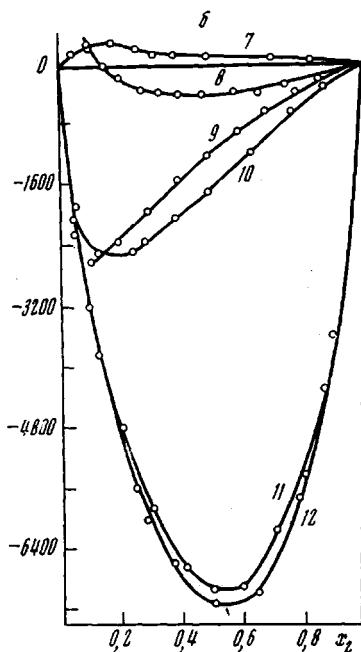


Рис. 4. Зависимость средних избыточных энталпий (1, 3, 10, 12), энтропий (2, 4, 9, 11) и свободных энергий смешения (5, 6, 7, 8) в системах ПОПД — н-гексан (а) и ПОПД — вода (б) от мольной доли полизифира при 25 (8—10); 39,5 (1, 2, 6, 7, 11, 12) и 50° (3—5)



Расчет величины внутренней энергии смешения при постоянном давлении ( $(\Delta U)_p$ ) производили по уравнению

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_p + p_i(\Delta V)_p, \quad (6)$$

где  $p_i$  — внутреннее давление раствора.

Расчет величины внутренней энергии смешения при постоянном объеме ( $(\Delta U)_v$ ) производили по уравнению

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_v + T \left( \frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_v (\Delta V)_p, \quad (7)$$

где  $\left( \frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_v$  — термический коэффициент внутреннего давления жидкости (или раствора)  $\gamma$ , равный отношению коэффициента термического расширения  $\alpha_p$  к коэффициенту изотермической сжимаемости  $\beta_T$

$$\left( \frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_v = \gamma = \frac{\alpha_p}{\beta_T} \quad (8)$$

Сложность такого рода расчетов состоит в том, что практически отсутствуют значения  $p_i$  и  $\gamma$  для растворов полимеров.

Известно, что для низкомолекулярных жидкостей типа бензола, ацетона и др.  $\gamma \approx 10$  атм / град [22]. Недавно было показано, что для диметилового эфира ПОПД  $\gamma \approx 14$  атм / град, причем  $\gamma$  растворов этого полиэфира в хлороформе и четыреххлористом углероде складывается аддитивно из значений термических коэффициентов компонентов [5]. В расчетах мы

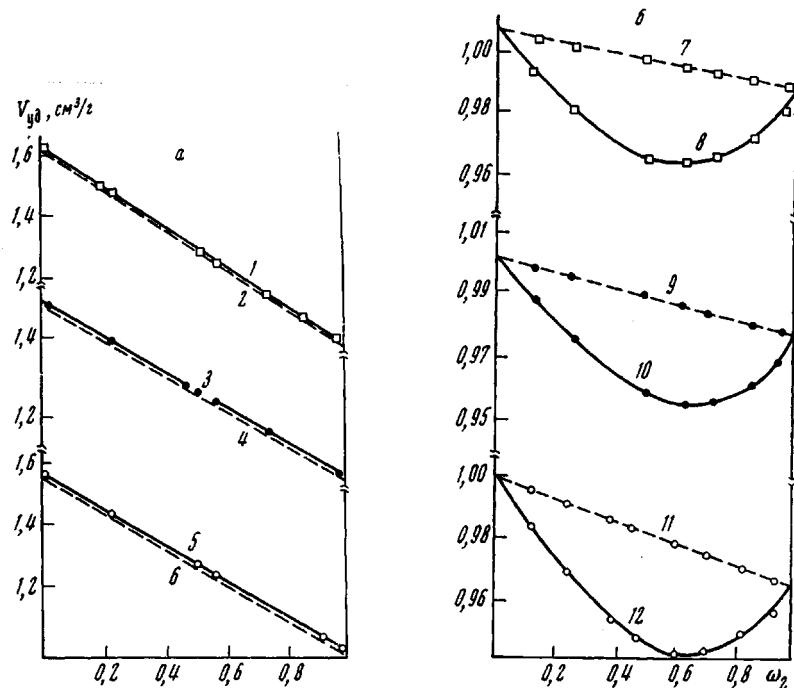


Рис. 5. Зависимость  $V_{u_d}^{exp}$  (1, 3, 5, 8, 10, 12) и  $V_{u_d}^{add}$  (2, 4, 6, 7, 9, 11) смешения от весовой доли полиэфира для систем ПОПД — *n*-гексан (а) и ПОПД — вода (б) при 10 (11, 12); 25 (9, 10); 39,5 (7, 8); 43 (5, 6); 50 (3, 4) и 65° (1, 2)

руководствовались этими положениями, полагая  $\gamma$  ПОПД равным 14 атм / град. Для воды  $\gamma$  рассчитывали по уравнению (8), пользуясь значениями  $a_p = 20,7 \cdot 10^{-3}$  град<sup>-1</sup> и  $\beta_t = 49 \cdot 10^{-6}$  атм<sup>-1</sup> [23], и оно было равно 4,2 атм / град.  $\gamma$  растворов подсчитывали по уравнению

$$\gamma^* = \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2, \quad (9)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли компонентов,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — термические коэффициенты давления чистых компонентов. Более сложно обстоит дело со значениями  $p_i$  жидкостей и растворов. Дело в том, что как это было показано Иоффе и Семеновым [24], внутреннее давление жидкостей не всегда можно рассчитывать по уравнению

$$p_i = T \left( \frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_v \quad (10)$$

Для таких сравнительно простых жидкостей как диэтиловый эфир или этилхлорид внутреннее давление  $p_i$ , рассчитанное по уравнению (10), совпадает со значениями, полученными другими методами в пределах 10—15 %. Но для ртути и других жидких металлов величина внутреннего давления, вычисленная по уравнению (8), почти вдвое меньше значений, полученных другими методами. То же самое наблюдается и для воды. Поэтому мы использовали для  $p_i$  воды значение 12 000 атм [24], а для ПОПД

$p_i$  подсчитывали по уравнению, рекомендованному Иоффе и Семеновым

$$p_i = \frac{3RT}{M(v - v_0)}, \quad (11)$$

где  $M$  — молекулярный вес вещества,  $v$  и  $v_0$  его удельный объем и собственный объем молекул соответственно.

В уравнение (11) подставляли значение удельного объема ПОПД, определенного экспериментально (рис. 5, б). Собственный объем молекулы ПОПД подсчитывали по методу, предложенному в работе [25]. Рассчитанное по уравнению (11) значение  $p_i$  оказалось равным 9910 атм. Внутреннее давление раствора ПОПД в воде рассчитывали по уравнению

$$p_i = p_{i\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} + p_{i\text{ПОПД}} \cdot x_{\text{ПОПД}} \quad (12)$$

и подставляли полученные значения в уравнение (6).

Концентрационная зависимость величин  $(\Delta U)_v$ ,  $(\Delta U)_p$  и  $(\Delta H)_p$  для системы ПОПД — вода при двух температурах приведена на рис. 6. Из рисунка видно, что для исследованной системы

$$(\Delta H)_p \neq (\Delta U)_p \neq (\Delta U)_v$$

С повышением температуры, т. е. при приближении к критическим условиям, отрицательные значения всех термодинамических параметров, в том числе  $(\Delta U)_v$ , возрастают.

Приведенные в работе экспериментальные данные и теоретические расчеты показывают, что в согласии с предсказаниями термодинамики, система, обладающая ВКТС, характеризуется положительными избыtkами энталпии и энтропии смешения, а для системы, обладающей НКТС, избыточные значения  $h^E$  и  $S^E$  отрицательны. Но наиболее интересным нам представляется тот факт, что при приближении к критическим температурам смешения, или вообще к температурам фазового расслоения, избыточные термодинамические функции возрастают по-разному в зависимости от типа КТС: в случае системы с ВКТС при приближении к последней резко возрастают положительные значения  $h^E$  и  $S^E$ ; в случае системы с НКТС при приближении к последней резко возрастают отрицательные значения  $h^E$  и  $S^E$ .

Эти результаты свидетельствуют о том, что при  $T_{\Phi}$  условия идеальности раствора ( $h^E = 0$  и  $S^E = 0$ ) не соблюдаются, следовательно в предкриктической области и, в частности, при  $\theta$ -температуре раствор не идеален. Однако имеет место частичная компенсация величин  $h^E$  и  $TS^E$ , входящих с различными знаками в уравнение  $g^E = h^E - TS^E$ . Поэтому избыточные свободные энергии  $g^E$  не столь велики, но, независимо от типа КТС,  $g^E > 0$  и примерно соответствует величине  $1/2(RT)$  [22]. Действительно, в максимуме кривой, представленной на рис. 3, а, для системы ПОПД — *n*-гексан при  $40^\circ$   $g^E = 1100$  дж/моль, что близко значению  $1/2(RT) = 1230$  дж/моль.

Положительные отклонения от идеальности, наблюдающиеся в предкриктической области, имеют различные причины при ВКТС и НКТС. Так,

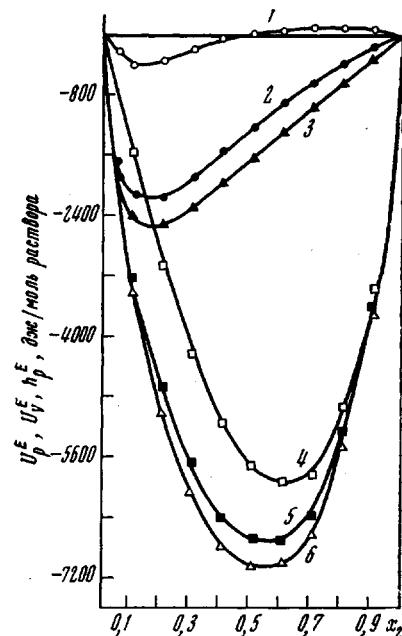


Рис. 6. Зависимость средних избыточных внутренних энергий при постоянных давлениях  $U_p^E$  (1, 4) и объеме  $U_V^E$  (2, 5) и энталпии смешения  $h_p^E$  (3, 6) от мольной доли полиэфира в системе ПОПД — вода при  $25^\circ$  (1—3) и  $39,5^\circ$  (4—6)

расслоению системы ПОПД — *н*-гексан предшествует состояние, характеризующееся большим положительным избытком внутренней энергии ( $U_v^E > 0$ ). Это означает, что энергия когезии между однородными молекулами больше, чем между разнородными

$$|\epsilon_{11} + \epsilon_{22}| > |2\epsilon_{12}|, \quad (13)$$

т. е. средние расстояния между разнородными молекулами должны быть больше, чем между однородными. С этой точки зрения для данной системы следует ожидать расширения, что большей частью наблюдается для эндотермических систем [19]. Однако известны эндотермические системы, образующиеся со сжатием [19], причиной которого является обычно различие в плотности упаковок молекул до и после смешения. Так, например, сжатие наблюдается при смешении углеводородов с водой, что авторы объясняют внедрением молекул углеводородов в имеющиеся полости в структуре воды [26]. По-видимому, аналогичное явление может происходить и при внедрении молекул гексана в структуру ПОПД, что должно приводить к сжатию. Таким образом, изменение объема, обусловленное геометрическими причинами,  $\Delta V_{\text{геом}} < 0$ , а обусловленное энергией взаимодействия ПОПД и гексана  $\Delta V_{\text{взаимн}} > 0$ . При взаимной компенсации этих величин общее изменение объема системы, равное их сумме, может быть равно нулю. Внедрение молекул *н*-гексана в структуру полизэфира приводит к ее разрушению, что приводит к возрастанию энтропии  $S^E > 0$ .

Таким образом, термодинамическое исследование системы ПОПД — *н*-гексан предсказывает, что расслоению этой системы предшествует образование агрегатов из однородных молекул, являющихся менее упорядоченными системами по сравнению с самими полизэфирами.

Совершенно иначе ведет себя система ПОПД — вода. Обе исходные жидкости сильно структурированы и молекулы их связаны водородными связями. Тот факт, что их смешение сопровождается значительным уменьшением внутренней энергии, показывает, что энергия когезии между разнородными молекулами больше, чем между однородными, т. е.

$$|2\epsilon_{12}| > |\epsilon_{11} + \epsilon_{22}| \quad (14)$$

Это приводит к сильному сжатию и ориентации разнородных молекул, выражаяющейся в резком уменьшении энтропии ( $S^E < 0$ ).

По-видимому, в этом случае расслаиванию предшествует существование в растворе сложной упорядоченной сеткоподобной структуры, возникающей в результате образования сильных водородных связей между молекулами воды и гидроксильными группами полизэфиров. Представляет интерес подтвердить эти предположения непосредственными структурными методами.

### Выводы

1. Для систем полиоксипропилендиол (ПОПД) — *н*-гексан и ПОПД — вода, обладающими соответственно верхней и нижней критическими температурами смешения (ВКТС и НКТС) в предкритической области определены свободные и внутренние энергии, энталпии, энтропии и объемы смешения.
2. Показано, что вблизи температур фазового расслоения для обеих систем наблюдаются положительные отклонения от идеальности ( $g^E > 0$ ), в максимуме кривых примерно равные  $1/2(RT)$ .
3. Показано, что для ВКТС и НКТС причины положительных отклонений разные. В случае ВКТС раствор является неидеальным, вследствие больших положительных избытков энталпии и энтропии смешения; в случае НКТС причинами отклонения от идеальности являются большие отрицательные избытки  $h^E$  и  $S^E$ .

4. На основании полученных данных высказано предположение о том, что ВКТС предшествует образование рыхлых неупорядоченных ассоциатов, состоящих из однородных молекул; в непосредственной близости к

НКТС система представляет собою сложную упорядоченную сектоподобную структуру, образованную в результате взаимодействия молекул полиэфира и воды.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
25 I 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. N. Molcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., **53**, 921, 1957.
2. J. S. Clunie, J. M. Gorkill, J. F. Goodman, P. C. Symons, J. R. Tate, Trans. Faraday Soc., **63**, 2839, 1967.
3. J. S. Clunie, J. F. Goodman, P. C. Symons, Trans. Faraday Soc., **65**, 287, 1969.
4. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., **A11**, 230, 1969.
5. R. U. Kershaw, G. N. Molcolm, Trans. Faraday Soc., **64**, 323, 1968.
6. G. R. Bruce, G. N. Molcolm, J. Chem. Thermodynam., **1**, 183, 1969.
7. G. N. Molcolm, G. E. Buird, G. R. Bruce, K. G. Cheyne, R. U. Kershaw, M. C. Pratt, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 1495, 1969.
8. M. L. Lankhanpal, Moti Lal, R. K. Sharma, Indian J. Chem., **3**, 547, 1965.
9. M. L. Lankhanpal, N. L. Taneja, R. K. Sharma, Indian J. Chem., **4**, 12, 1966.
10. M. L. Lankhanpal, V. Kapoor, R. K. Sharma, S. C. Sharma, Indian J. Chem., **4**, 59, 1966.
11. M. L. Lankhanpal, H. G. Sing, S. C. Sharma, Indian J. Chem., **6**, 436, 1968.
12. M. L. Lankhanpal, H. G. Sharma, H. Singh, S. C. Sharma, Indian J. Chem., **6**, 95, 1968.
13. M. J. Lankhanpal, K. S. Shkina, S. C. Sharma, Indian J. Chem., **6**, 505, 1968.
14. А. А. Тагер, Сб. Лекции 3-й школы «Первичные методы оценки свойств полимерных веществ», Черноголовка, 1969, стр. 235.
15. Э. Кальве, А. Пратт, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
16. А. И. Подлесняк, Диссертация, 1969.
17. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Коллоидн. ж., **15**, 69, 1953.
18. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, Т. А. Савченко, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., **B14**, 265, 1972.
19. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, изд-во «Наука», 1966.
20. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., **A13**, 467, 1971.
21. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
22. J. S. Rowlinson, Liquids and liquid mixtures, Butter Worth, London, 1959.
23. Справочник химика, Госхимиздат, 1960.
24. А. Ф. Иоффе, Н. И. Семенов, Курс физики, 1932.
25. А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **A12**, 494, 1970.
26. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967.

#### THERMODYNAMIC STUDY OF OLIGOMERIC POYOXYPROPYLENEDIOL SOLUTIONS IN WATER AND *n*-HEXANE IN THE PRECRITICAL REGION

*A. A. Tager, L. V. Adamova, Yu. S. Bessonov,  
V. N. Kuznetsov, T. A. Plyusnina, V. V. Soldatov,  
M. V. Tsilipotkina*

#### Summary

The free and internal energies, enthalpies, entropies and mixing volumes have been determined in the precritical region for the systems polyoxypropylenediol (POPD)-*n*-hexane and POPD-water which have upper and lower critical mixing temperatures (UCMT and LCMT), respectively. It is shown that near the phase separation temperatures positive deviations from ideal ( $g^E > 0$ ) equal to  $\sim \frac{1}{2}RT$  at the maximum of the curves are observed for both systems. The reasons of these deviations are different for UCMT and LCMT. In the case of UCMT the solution is nonideal owing to large positive excesses of enthalpy and entropy of mixing. In the case of LCMT the deviations are due to large negative excesses of  $h^E$  and  $S^E$ . On the basis of the data obtained it is suggested that UCMT is preceded by formation of loose disordered associates consisting of similar molecules. In the immediate vicinity of LCMT the system is a complicated ordered network-like structure formed as the result of interaction of polyether molecules with water.