

УДК 541.64:543.544:536.7

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ОБРАЩЕННОЙ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАСЧЕТА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СРОДСТВА
ПОЛИМЕРА К РАСТВОРИТЕЛЮ**

Тагер А. А., Кириллова Т. И., Иканина Т. В.

В работе проведено сравнение термодинамических данных для растворов полизобутилена в бензоле и изооктане, полученных методом обращенной газовой хроматографии и классическим статическим методом в интервале температур от 25 до 80° С. Показано, что в области очень высоких концентраций полимера при его объемной доле $\varphi_2 \rightarrow 1$ термодинамические параметры, полученные методом обращенной газовой хроматографии и статическим методом, близки друг к другу и очень сильно отличаются от аналогичных параметров, рассчитанных для менее концентрированных растворов. Для систем с нижней критической температурой растворения метод обращенной газовой хроматографии не дает правильной температурной зависимости параметров термодинамического сродства, что приводит к неправильным знакам энталпий и энтропий смешения.

В последние годы для изучения термодинамики взаимодействия полимеров с растворителями широко используют динамический метод обращенной газовой хроматографии. Это очень производительный скоростной метод, в котором применяется стандартная аппаратура, и с этой точки зрения он очень привлекателен. Однако сопоставления полученных результатов с данными классических статических методов практически отсутствуют.

В этой связи представляло интерес провести параллельные исследования одних и тех же растворов обоими методами, что и было нами сделано для растворов полизобутилена (ПИБ) в двух растворителях.

Объектами исследования служили три промышленных образца ПИБ с $M \cdot 10^{-3} = 20$, 85 и 280.

Исследования проводили с помощью хроматографа «Цвет 4-67» с пламенно-ионизационным детектором. Инертным носителем служили фракции 0,125–0,160 мм силанизированного хроматона марки N-AW DMCS, характеризующиеся низкой адсорбционной и катализитической активностью, узким распределением пор и практическим отсутствием микропор.

Пленку ПИБ наносили из растворов его в *n*-гексане. Для этого рассчитанную на веску полимера растворяли в *n*-гексане. Концентрация полимера в растворе составляла 0,8–1 г/100 мл. Навеску носителя вводили в раствор полимера, и при непрерывном перемешивании растворитель удаляли под вакуумом при комнатной температуре до сипучего состояния насадки, которую затем высушивали в вакуумном шкафу при 80° С до постоянного веса и просеивали через сито 0,2–0,5 мм. Комочки и слипшиеся частицы отбрасывали. Количество полимера в насадке определяли прокаливанием отдельных проб при 800° С. Оно составляло от 3 до 7,5 вес.%.

Толщину пленок полимера подсчитывали по уравнению

$$d = k / \rho_2 S (100 - k), \quad (1)$$

где k – содержание полимера в насадке (вес.%), S – удельная поверхность носителя порядка $1 \text{ м}^2/\text{г}$, ρ_2 – плотность полимера. Толщина пленок лежала в пределах $(2,4\text{--}8,7) \cdot 10^2 \text{ \AA}$, что соответствует данным, приведенным в литературе [1].

Насадки загружали в стеклянные U-образные колонки, присоединявшиеся к хроматографу. Газом-носителем служил азот.

В качестве сорбатов применяли изооктан и бензол квалификации х.ч. Пары сорбатов в смеси с метаном и воздухом (концентрация 1–2 мкл/л) вводили в поток газа-носителя с помощью шприца.

Хроматографические исследования проводили при трех температурах 25, 48,8 и 79,4° С. Регистрации температуры производили с помощью ртутного термометра с ценой деления 0,2°; точность терmostатирования ±0,2°.

Время удерживания пика определяли относительно пика метана по формуле

$$t_R = a/u, \quad (2)$$

где t_R – исправленное время удерживания пика; a – расстояние между вершинами пиков метана и сорбата, которое определяли с помощью измерительной лупы с ценой деления 0,1 мм; u – скорость движения диаграммной ленты самописца.

В каждом опыте выписывали 5–6 пиков, соответствующих различному количеству сорбата, и в случае зависимости t_R от количества пробы проводили экстраполяцию к нулевой пробе. Фактически, особенно при высоких температурах, в области применяемых концентраций сорбатов работали при условии бесконечного разбавления, когда уже не наблюдалась зависимость времени удерживания от величины пробы.

По полученным временам удерживания сорбатов рассчитывали удерживаемые объемы

$$V_R = t_R w_{\text{изм}} \frac{p_{\text{изм}} T}{p_0 T_{\text{изм}}} j, \quad (3)$$

где $w_{\text{изм}}$ – объемная скорость газа-носителя, измеренная с помощью пенного измерителя; $p_{\text{изм}}$, $T_{\text{изм}}$ – давление и температура при измерении скорости газа-носителя; T – температура колонки (°К); p_0 – барометрическое давление и j – поправка на градиент давления вдоль колонки, определенная из соотношения

$$j = 1,5 \frac{[(p_i/p_0)^2 - 1]}{[(p_i/p_0)^3 - 1]} \quad (4)$$

где p_i – давление на входе в колонку.

$p_{\text{изм}}$ определяли по уравнению

$$p_{\text{изм}} = p_0 - p_{\text{Н}_2\text{О}} \quad (5)$$

где $p_{\text{Н}_2\text{О}}$ – давление насыщенных паров воды при температуре измерения скорости газа-носителя.

При расчетах учитывали возможность адсорбции сорбата на поверхности полимера и исправленный удерживаемый объем V_R рассчитывали по уравнению

$$V_R = K_L V_L + K_s A_s, \quad (6)$$

где V_L – объем полимерной пленки, A_s – величина ее поверхности, K_s – коэффициент адсорбции вещества пробы на границе раздела газ – полимер, K_L – коэффициент распределения для растворения вещества пробы в полимере, который может быть рассчитан из уравнения (6), приведенного к виду

$$\frac{V_R}{V_L} = K_L + \frac{K_s A_s}{V_L} \quad (7)$$

Из графической зависимости $V_R/V_L = f(1/V_L)$ определяли K_L , для чего изучали удерживание сорбата на насадках, содержащих различное количество полимера.

Поскольку при использовании полимеров в качестве неподвижных фаз существенным является вопрос установления равновесия [2], то для каждой насадки при всех температурах определяли зависимость удерживае-

мого объема сорбата от скорости газа-носителя. При экстраполяции на нулевую скорость были рассчитаны величины V_R/V_L , по зависимости которых от $1/V_L$ определяли K_L и абсолютный удельный удерживаемый объем V_g

$$V_g = \frac{K_L \cdot 273,2}{\rho_2 T}, \quad (8)$$

где T – температура колонки, ρ_2 – плотность полимера при температуре колонки, значения которой были равны: 0,9362, 0,9234 и 0,9084 $\text{г}/\text{см}^3$ [3] при 25, 50, 80° С соответственно.

Предварительно производили проверку прибора по удерживанию *n*-гексана и бензола на сквалане при 90° С.

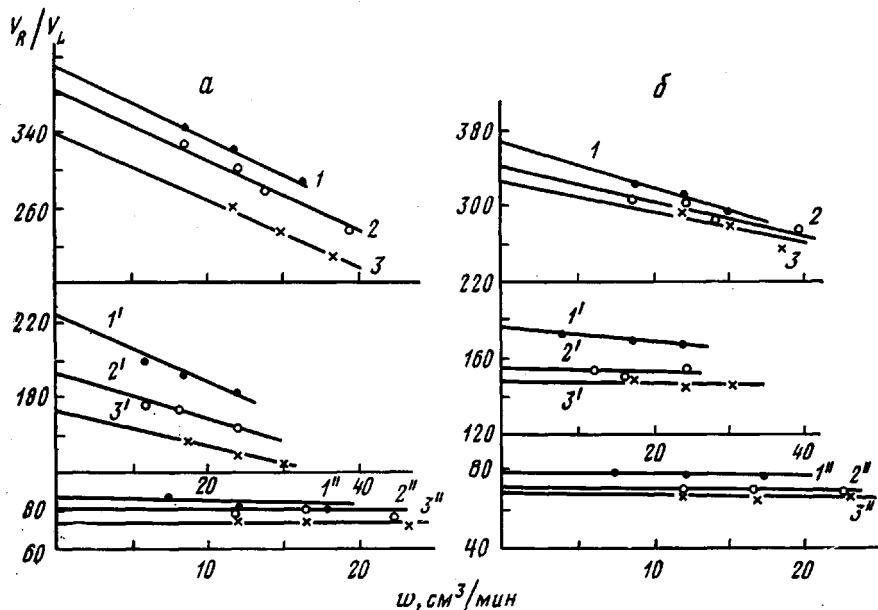


Рис. 1. Зависимость исправленного удерживаемого объема изооктана (а) и бензола (б) образцом ПИБ с $M=85\ 000$ от скорости газа-носителя при 25 (1–3), 48,8 (1'–3') и 79,4° С (1''–3''). Содержание ПИБ в системе, %: 1, 1', 1'' – 3,72, 2, 2', 2'' – 5,72 и 3, 3', 3'' – 7,73

Величины удерживаемых объемов отличались от литературных данных не более чем на 2%, что лежит в пределах указанной авторами точности [4].

Статический метод изучения растворов ПИБ. Метод состоял в измерении давления паров низкомолекулярных жидкостей (сорбатов) над растворами полимера, для чего был использован классический весовой вариант метода сорбции [5]. При интегральной последовательной сорбции следили во времени за привесом предварительно проградуированных кварцевых спиралей с чувствительностью 0,6–0,8 $\text{мкм}/\text{мг}$. На основании кинетических кривых зависимости количества сорбированного вещества от времени определяли равновесные значения сорбции, зависимость которых от относительного давления пара сорбата над образовавшимся раствором представляли в виде изотерм сорбции. Равновесие устанавливалось в течение 3–7 суток.

Все измерения проводили при тех же температурах, что и динамические, в области очень малых количеств сорбированных растворителей.

Удерживаемые объемы и влияние на них различных факторов. На рис. 1 представлены типичные графики зависимости исправленных удерживаемых объемов от скорости газа-носителя. Аналогичный вид эти

зависимости имели и для остальных образцов ПИБ. Из рисунка следует, что при 25 и 48,8°C наблюдается зависимость удерживаемого объема от скорости газа-носителя, что может быть следствием неравновесности процесса взаимодействия полимер — растворитель. Браун и Гиллет [6] указывают, что для ПИБ равновесие полимер — растворитель в колонке устанавливается только при температурах выше 50°C. Из представленных данных также следует, что по мере повышения температуры наклон прямых уменьшается. Для системы ПИБ — бензол при 79,4°C величина V_R/V_L от скорости газа-носителя не зависит. В то же время Нестеров [7] наблюдал сильную зависимость удельного удерживаемого объема от скорости газа-носителя при 75°C при сорбции бензола на ПИБ, нанесенном

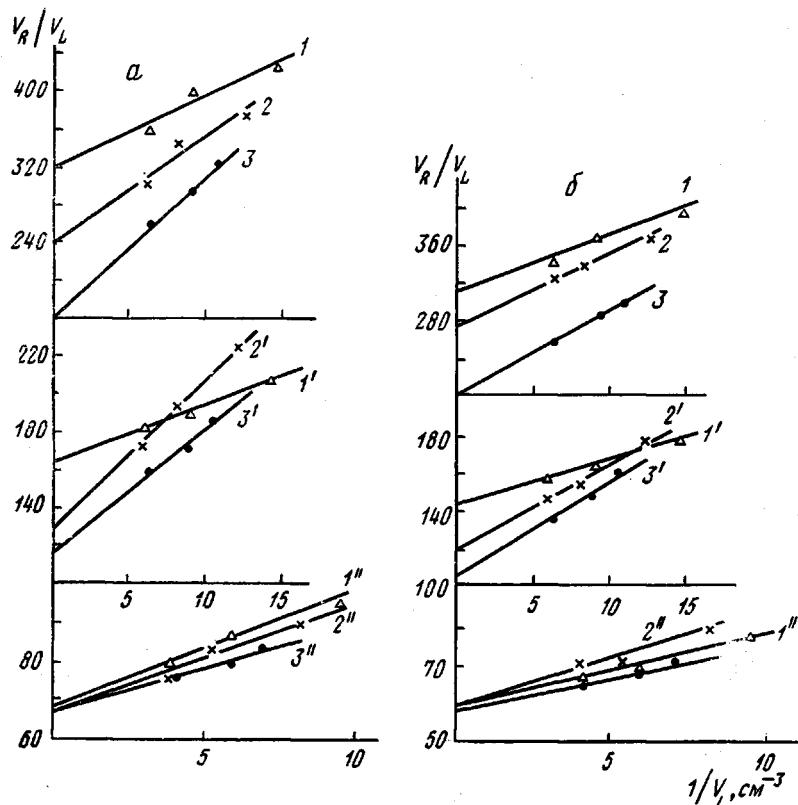


Рис. 2. Зависимость V_R/V_L от $1/V_L$ для системы ПИБ — изооктан (а) и системы ПИБ — бензол (б) при 25 (1—3), 48,8 (1'—3') и 79,4°C (1''—3''), $M \cdot 10^{-3} = 280$ (1, 1', 1''), 85 (2, 2', 2'') и 20 (3, 3', 3'')

на стеклянные шарики. Такое различие в поведении системы может быть связано с влиянием на структуру пленки ПИБ природы поверхности, на которую он нанесен.

Из рис. 1 также следует, что наклон прямых $V_R/V_L = f(w)$ зависит от количества полимера в насадке. Как правило, чем больше полимера, тем меньше тангенс угла наклона. Это может быть объяснено тем, что с увеличением толщины полимерного слоя степень связанности его с поверхностью носителя снижается, а молекулярная подвижность в нем возрастает [8], что приводит к более быстрому установлению равновесия при взаимодействии сорбат — полимер.

Зависимость $V_R/V_L = f(1/V_L)$, представленная на рис. 2, сохраняется для образцов всех молекулярных масс. Это является следствием адсорбционных процессов и совпадает с данными Гиллета [6].

Все приведенные данные показывают, какую роль при хроматографических исследованиях играют толщины пленок полимеров, скорости газоносителя, природа подложки и растворителя. Для получения корректных данных необходимо всегда вводить поправки на адсорбционные процессы и быть уверенным в установлении равновесия.

Полученные значения V_s были использованы нами для расчета термодинамических параметров взаимодействия.

Сорбция паров бензола и изооктана на ПИБ в статических условиях. На рис. 3, а, б представлены изотермы относительного давления паров изооктана и бензола на образцах ПИБ разной молекулярной массы. Видно, что с ростом ММ сорбционная способность возрастает, т. е. при одном и том же значении p_1/p_1^0 (p_1^0 — давление пара сорбата при температуре

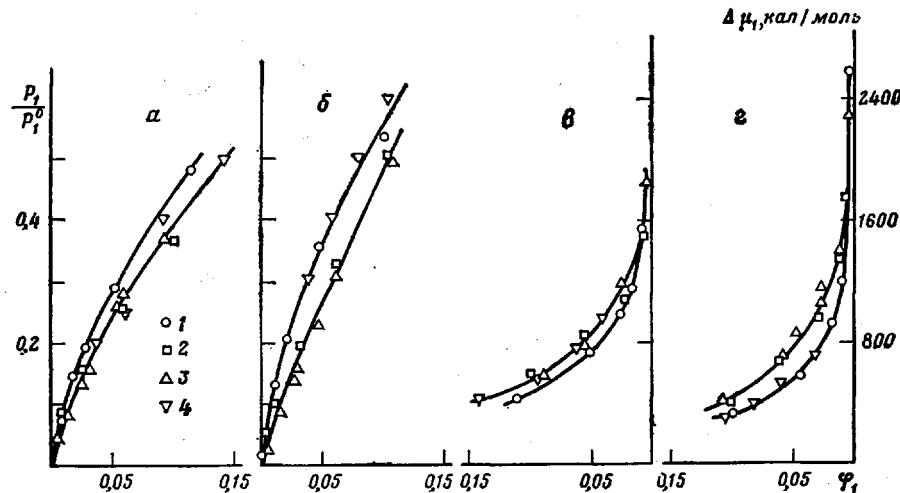


Рис. 3. Зависимость относительного давления пара p_1/p_1^0 (а, б) и разности химических потенциалов (в, г) растворителя от его объемной доли φ_1 при 25°С для растворов ПИБ с $M \cdot 10^{-3} = 20$ (1), 85 (2), 280 (3) и 2600 (4) в изооктане (а, в) и бензole (б, г)

опыта) объемная доля растворителя φ_1 в растворе увеличивается. Дальнейшее возрастание ММ практически ничего не изменяет или изменяет мало. Это дает возможность сопоставлять экспериментальные данные, полученные для образцов ПИБ разной молекулярной массы. Так, было показано, что сорбционная способность образца ПИБ с $M=2,6 \cdot 10^6$ по отношению к изооктану по мере увеличения температуры непрерывно уменьшается, а по отношению к бензолу сначала возрастает, а затем уменьшается [9].

Термодинамические параметры взаимодействия ПИБ с растворителями. На основании данных обращенной газовой хроматографии рассчитывали для бесконечно разбавленных относительно сорбата растворов коэффициент активности сорбата γ_1^∞ по уравнению

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_s p_1^0 \bar{M}_2} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0), \quad (9)$$

где V_s — абсолютный удерживаемый объем, V_1^0 и B_{11} — мольный объем и второй вириальный коэффициент пара сорбата при температуре опыта T ; \bar{M}_2 — средняя молекулярная масса полимера.

Кроме значений \bar{M}_2 в уравнение (9) подставляли, как это предлагаются в работе [10], значение молекулярной массы термодинамического сегмента M_c , которое принимали равным 1500 [5]. Помимо этого было ис-

Таблица 1

Параметры термодинамического взаимодействия системы ПИБ — изооктан
и ПИБ — бензол

| $T, ^\circ\text{C}$ | $M \cdot 10^{-3}$ | ПИБ — изооктан | | | | | | ПИБ — бензол | | | | | |
|---------------------|-------------------|----------------|-----------------------------|--------------|----------------|----------------------------|----------------------|--------------|-----------------------------|--------------|----------------|----------------------------|----------------------|
| | | K_L | $V_B, \text{см}^3/\text{г}$ | S_{χ_1} | S_{Ω_1} | $S_{\gamma_1} (\bar{M}_1)$ | $S_{\gamma_1} (M_C)$ | K_L | $V_B, \text{см}^3/\text{г}$ | S_{χ_1} | S_{Ω_1} | $S_{\gamma_1} (\bar{M}_1)$ | $S_{\gamma_1} (M_C)$ |
| 25,0 | 20 | 205 | 200 | 1,41 | 15,25 | 0,0869 | 1,158 | 200 | 196 | 1,40 | 11,79 | 0,0460 | 0,613 |
| | 85 | 280 | 274 | 1,10 | 11,13 | 0,0149 | 0,846 | 275 | 269 | 1,08 | 8,59 | 0,0079 | 0,447 |
| | 280 | 360 | 352 | 0,85 | 8,66 | 0,0035 | 0,659 | 310 | 303 | 0,96 | 7,63 | 0,0021 | 0,397 |
| 48,8 | 20 | 117 | 108 | 0,98 | 10,07 | 0,0574 | 0,765 | 105 | 96 | 1,09 | 8,92 | 0,0348 | 0,464 |
| | 85 | 130 | 119 | 0,88 | 9,06 | 0,0124 | 0,689 | 118 | 108 | 0,98 | 7,93 | 0,0073 | 0,412 |
| | 280 | 164 | 150 | 0,63 | 7,10 | 0,0029 | 0,533 | 142 | 130 | 0,79 | 6,59 | 0,0018 | 0,343 |
| 79,4 | 20 | -- | -- | -- | -- | 0,0369 | -- | -- | -- | -- | -- | 0,0237 | -- |
| | 85 | 67 | 57 | 0,52 | 6,49 | 0,0087 | 0,493 | 59 | 50 | 0,69 | 6,08 | 0,0056 | 0,316 |
| | 280 | -- | -- | -- | -- | 0,0026 | -- | -- | -- | -- | -- | 0,0017 | -- |

Таблица 2

Избыточные парциальные мольные свободные энергии смешения $\mu_1^{E\infty}$
(Сорбат — ПИБ (кал/моль))

| $M \cdot 10^{-3}$ | $\mu_1^{E\infty}$ при температуре, $^\circ\text{C}$ | | | | | |
|-------------------|---|--------|----------|--------|----------|--------|
| | 25 | | 48,8 | | 79,4 | |
| | изооктан | бензол | изооктан | бензол | изооктан | бензол |
| 20 | -1446 | -1822 | -1826 | -2147 | -2308 | -2618 |
| 85 | -2488 | -2866 | -2819 | -3146 | -3320 | -3631 |
| 280 | -3342 | -3642 | -3738 | -4027 | -4154 | -4466 |

пользовано уравнение, предложенное Паттерсоном и др. [11]

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_B p_1^0 M_1} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0), \quad (10)$$

где Ω_1^∞ — коэффициент активности, отнесенный к весовой доле сорбата, и M_1 — его молекулярная масса.

Избыточные парциальные свободные энергии, энтропии и энталпии смешения рассчитывали по уравнениям

$$\bar{G}_1^{E\infty} = \mu_1^{E\infty} = RT \ln \gamma_1^\infty \quad (11)$$

$$\bar{H}_1^{E\infty} = R \partial \ln \gamma_1^\infty / \partial (1/T) \quad (12)$$

$$\bar{S}_1^{E\infty} = \frac{\bar{H}_1^{E\infty} - \mu_1^{E\infty}}{T} \quad (13)$$

Параметр Флори — Хаггинса χ_1^∞ определяли по уравнению

$$\chi_1^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_B p_1^0 \rho_2} - \left(1 - \frac{V_1^0}{\bar{M}_2 V_2} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0), \quad (14)$$

где ρ_2 и V_2 — плотность и удельный объем ПИБ.

На основании статических измерений расчет $\Delta \mu_1$ и χ_1 производили по уравнениям

$$\Delta \mu_1 = RT \ln p_1 / p_1^0 \quad (15)$$

$$\ln p_1 / p_1^0 = RT [\ln (1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2], \quad (16)$$

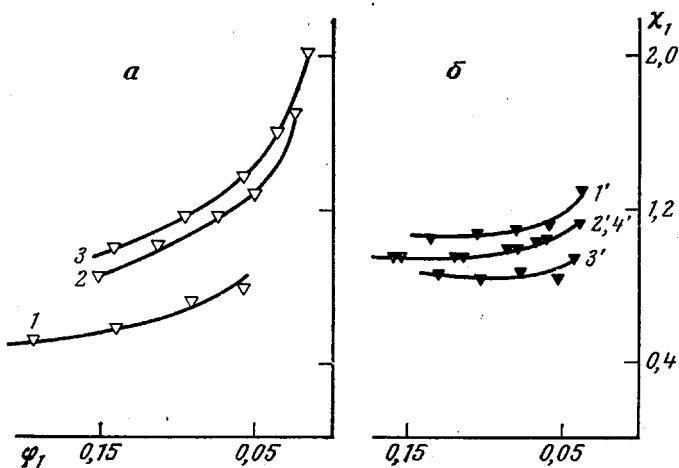


Рис. 4. Зависимость параметра взаимодействия χ_1 от объемной доли растворителя φ_1 для растворов ПИБ с $M=2600 \cdot 10^3$ в изооктане (а) и бензole (б) при 25 (1, 1'), 65 (2'), 80 (2), 100 (3'), 115 (3) и 130° С (4')

где p_1/p_1^0 — относительное давление пара сорбата, φ_2 — объемная доля ПИБ в растворе, над которым измерено давление пара.

Парциальные энталпии и энтропии смешения $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{S}_1$ рассчитывали по уравнениям

$$\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial T} = -\Delta\bar{S}_1 \quad (17)$$

$$\frac{\partial \frac{\Delta\mu_1}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta\bar{H}_1}{T^2} \quad (18)$$

Все рассчитанные параметры приведены в табл. 1—3 и на рис. 3—5. Из табл. 1 следует, что значения $\gamma_1^\infty(\bar{M}_2)$, $\gamma_1^\infty(M_c)$ и Ω_1^∞ численно отличаются друг от друга, но все они с температурой и молекулярной массой полимера изменяются одинаково: при постоянной температуре с увеличением ММ и при постоянной ММ с увеличением температуры значения всех этих параметров, а также значение χ_1^∞ уменьшаются. Значения χ_1^∞ очень велики и практически одинаковы для бензола и изооктана.

Из табл. 2 видно, что величины избыточных парциальных свободных энергий, или избыточных химических потенциалов $\mu_1^{E\infty}$, отрицательны и также очень велики. Для системы ПИБ — бензол по абсолютной величине они больше, чем для системы ПИБ — изооктан.

Таблица 3

Парциальные избыточные энталпии и энтропии смешения $\bar{H}_1^{E\infty}$ (кал/моль) и $\bar{S}_1^{E\infty}$ (кал·моль·град) (обращенная газовая хроматография) и парциальные энталпии и энтропии смешения (статический метод)

| Система | Температура, °С | | | | | | | |
|----------------|-----------------------|--|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|---|
| | 25—80 | | 25 | | 50 | | 80 | |
| | $\bar{S}_1^{E\infty}$ | $\Delta\bar{S}_1$ $\varphi_1=0,050$ | $\bar{H}_1^{E\infty}$ | $\Delta\bar{H}_1$ $\varphi_1\rightarrow 0$ | $\bar{H}_1^{E\infty}$ | $\Delta\bar{H}_1$ $\varphi_1\rightarrow 0$ | $\bar{H}_1^{E\infty}$ | $\Delta\bar{H}_1$ $\varphi_1\rightarrow 0$ |
| ПИБ — изооктан | 14,9 | -2,4 | 1100 | -1530 | 1100 | -1770 | 1100 | -2060 |
| ПИБ — бензол | 15,1 | 11,0 | 850 | 2520 | 850 | 2970 | 850 | 3650 |

Известно, что вопреки первоначальным предпосылкам теории для большинства систем полимер – растворитель χ_1 не является постоянной величиной, а изменяется с концентрацией, причем эти изменения особенно резко происходят в области высоких содержаний полимера в растворе [12]. Для растворов гибкодепных полимеров χ_1 является возрастающей функцией концентрации, что подтверждается рис. 4. Экстраполяция криевых очень сложна; кроме того, при $\varphi_2 \rightarrow 1$ кривые зависимости $\chi_1 = f(\varphi_2)$ часто проходят через максимум. Поэтому такой экстраполяции мы не производили. Однако из сравнения данных рис. 4 и табл. 1 можно сделать вывод, что для очень разбавленных относительно сорбата растворов значения χ_1^∞ и χ_1 , полученные статическим методом совпадают.

То же самое можно сказать относительно μ_1^E . На рис. 3, e, g представлена концентрационная зависимость $\Delta\mu_1$ для обеих систем. Она выражается, как обычно, кривыми, которые при $\varphi_2 \rightarrow 1$ стремятся к минус бесконечности. Так же изменяется химический потенциал идеального раствора, и, следовательно, $\mu_1^E = \mu_i - \mu_1^i$ [13]. Поэтому μ_1^E вообще не может быть конечной величиной. Но для очень разбавленных относительно сорбата растворов величины $\Delta\mu_1$ того же порядка, что и μ_1^{∞} , рассчитанные по данным обращенной газовой хроматографии, если в уравнение (11) подставлены значения $\gamma^\infty(\bar{M}_2)$.

Таким образом, метод обращенной газовой хроматографии позволяет получать правильные по знаку и порядку величины μ_1^{∞} и χ_1^∞ . Но, к сожалению, эти величины характеризуют только поведение системы при концентрациях, близких к $\varphi_2=1$ и высоких температурах, и не находятся в корреляции с аналогичными данными, полученными для другой области концентраций и температур. Покажем это, для чего проанализируем результаты, представленные в таблицах и на рисунках.

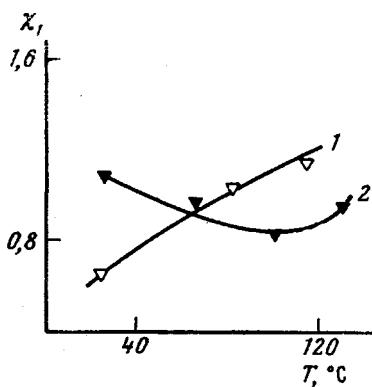
Рис. 5. Зависимость параметра взаимодействия χ_1 от температуры T при $\varphi_1=0,100$ для растворов ПИБ с $M=2600 \cdot 10^3$ в изооктане (1) и бензole (2)

аналогичными данными, полученными для другой области концентраций и температур. Покажем это, для чего проанализируем результаты, представленные в таблицах и на рисунках.

Так, из данных табл. 1 следует, что изооктан и бензол при 25° С одинаково плохие растворители ПИБ ($\chi_1^\infty \approx 1,4$). Более того, значения μ_1^{∞} изооктана менее отрицательны, чем бензола (табл. 2). Однако известно, что при комнатной температуре изооктан – хороший растворитель ПИБ, а бензол – плохой: примерно при 16° С бензольные растворы ПИБ расслаиваются, температура этой системы равна 24° С [14].

В полимерномологическом ряду по мере увеличения молекулярной массы растворимость полимера уменьшается: уменьшаются положительные значения A_2 и увеличиваются χ_1 [12]. Для области концентраций, близких к $\varphi_2=1$, и динамический и статический методы приводят к обратному выводу: χ_1^∞ и χ_1 с ростом ММ уменьшаются. Это объясняется тем, что степень набухания полимера возрастает по мере увеличения его молекулярной массы (низкомолекулярные полимеры вообще лишены способности набухать). При определенных значениях концентрации изотермы сорбции одного и того же сорбата на полимерномологах пересекаются [15].

Следовательно, в той области концентраций, где ведутся хроматографические исследования, наблюдаются закономерности, отличные от области больших разбавлений. И это понятно, так как в данной области протекает самая первая стадия проникновения молекул сорбата в полимер, которая не так сильно зависит от природы жидкостей, как стадия собственно растворения. Таким образом, полученные данные по обращенной газовой хроматографии нельзя распространять на более разбавленные растворы.



Но самое главное состоит в том, что хроматографические данные неправильно отражают температурные изменения параметров термодинамического сродства. Так, из табл. 1, 2 следует, что по мере повышения температуры отрицательные значения μ_1^{∞} возрастают и χ_1^{∞} уменьшается, т. е. качество обоих растворителей улучшается. Отсюда следует, что для исследуемых систем значения H_1^{∞} и S_1^{∞} , рассчитанные по уравнениям (12) и (13), положительны (табл. 4). Это справедливо для растворов ПИБ в бензоле, для которых значения парциальных энталпий и энтропий, рассчитанных из хроматографических данных, по знаку совпадают со значениями этих же параметров, рассчитанных по уравнениям (17) и (18). Но это несправедливо для системы ПИБ – изооктан. С повышением температуры сродство изооктана к ПИБ меняется экстремально, система обладает как верхней, так и нижней критическими температурами растворения [16]. Из рис. 5 видно, что χ_1 для этой системы меняется по кривой с минимумом.

Величины $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{S}_1$, рассчитанные по уравнениям (17) и (18), в интервале температур от 25 до 80°С имеют отрицательные значения (табл. 3), в то время как из хроматографических данных получаются положительные значения указанных параметров. Все это свидетельствует о том, что метод обращенной газовой хроматографии не всегда правильно передает температурную зависимость термодинамических параметров.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
16 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Lichtenhaller, D. D. Liu, J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, 7, 565, 1974.
2. R. D. Nuwman, J. M. Prausnitz, *J. Phys. Chem.*, 76, 1492, 1972.
3. Л. В. Адамова, Кандидатская диссертация, Свердловск, Уральский гос. ун-т им. А. М. Горького, 1974.
4. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлова, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», 1970, стр. 143.
5. А. А. Тагер, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
6. J. M. Brawn, J. E. Guillet, *Macromolecules*, 8, 557, 1975.
7. А. Е. Нестеров, Докторская диссертация, Киев, ИХХС АН УССР, 1976.
8. Ю. С. Липатов, Синтез и модификация полимеров, «Наука», 1976, стр. 175.
9. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, В. В. Серпинский, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., A16, 203, 1974.
10. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A14, 1919, 1974.
11. D. D. Patterson, Y. B. Tewary, H. P. Schreiber, J. E. Guillet, *Macromolecules*, 4, 356, 1971.
12. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, 1953.
13. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
14. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 386.
15. Т. В. Гаговская, В. А. Карагин, А. А. Тагер, Ж. физ. химии, 29, 883, 1955.
16. G. Delmas, D. Patterson, I. S. Somsynsky, J. Polymer Sci., 57, 79, 1962.

THE POSSIBILITY TO USE THE METHOD OF INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY FOR CALCULATING THERMODYNAMIC PARAMETERS OF THE AFFINITY BETWEEN A POLYMER AND SOLVENT

Tager A. A., Ktrillova T. I., Ikanina T. V.

Summary

The present paper is devoted to compare thermodynamic data for the solutions of polyisobutylene (PIB) in benzene and isoocetane obtained by the method of inverse gas chromatography (IGC) to those obtained by the classical static method in the temperature range from 25°С to 80°С. It is shown that in the region of the very high polymer concentrations when its volume fraction $\varphi_2 \rightarrow 1$, the thermodynamic parameters obtained by the IGC method and the static method are close to each other and greatly differ from the same parameters calculated for less concentrated solutions. For the systems with low critical temperature of solution the IGC method does not give the right temperature relationship for the parameters of thermodynamic affinity that leads to incorrect signs of enthalpies and entropies of mixing.