

УДК 541.64:536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОГО
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ЗВЕНА МАКРОМОЛЕКУЛ
ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ИХ РАСПЛАВАХ

Миршиниченко А. А.

По данным равновесия жидкость — пар в системах расплавы гетероцепных линейных полимеров или димеров — низкомолекулярные растворители определены температурные зависимости относительной летучести растворителей. Установлено наличие общего для них температурного предела отношений их коэффициентов активности, характерного для каждого высокомолекулярного соединения. Даны термодинамическая интерпретация этой величины. Идентифицирована структурная формула элементарных термодинамических звеньев и рассчитаны их характеристические температуры для различных полимеров.

Теория растворов линейных полимеров, развитая в работах Пригожина, Флори — Хаггинса [1], использует понятие термодинамического сегмента макромолекулы высокомолекулярного соединения (ВМС), ответственного за избыточные термодинамические функции смешения в системах полимеры — низкомолекулярные вещества (растворители), причем такой сегмент включает до десяти (а в отдельных случаях и более) элементарных структурных единиц полимера [1, 2].

В рамках теории межмолекулярного взаимодействия в жидкостях [3] нельзя обосновать возможность одновременного взаимодействия всей цепи столь большого сегмента полимера с небольшой молекулой низкомолекулярного вещества. Поэтому закономерно предположить, что за термодинамику межмолекулярного взаимодействия низкомолекулярных веществ в расплавах и растворах полимеров ответственно элементарное термодинамическое звено полимерной цепи, физические параметры которого, как и молекул низкомолекулярных жидкостей, могут характеризовать свойства полимера.

Цель настоящей работы — разработка методики и исследование (в рамках общих принципов термодинамики равновесия жидкость — пар в неидеальных растворах) физической природы элементарного термодинамического звена макромолекул в их расплавах, а также выявление связи физических констант элементарного термодинамического звена макромолекул с теплофизическими характеристиками ВМС.

Для исследования равновесия жидкость — пар наиболее целесообразно использовать метод ГЖХ [2]. Преимуществом ГЖХ является предельное разбавление сорбатов в расплаве ВМС, что исключает нарушение структуры расплава последнего.

В условиях ГЖХ жидккая фаза представлена расплавом ВМС(р), сорбируемыми низкомолекулярными веществами — сорбатами (*i, j*), инертным газом-носителем (*g*), диффундирующими в расплав ВМС. Паровая фаза включает компоненты *i, j* и *g*. Существующий в хроматографии термин «летучесть фазы» для ВМС физически не оправдан и может трактоваться исключительно как потеря веса полимером в виде продуктов его термодеструкции [4, 5]. Равновесие жидкость — пар в ГЖХ реализуется в изотерме *T* при концентрации ВМС в жидкости *X_p*, стремящейся к единице, при концентрации сорбатов *X_{i,j}*, стремящейся к нулю. Концентрация ВМС в паровой фазе *Y_p* и сорбатов *Y_{i,j}* стремится к нулю, а концентрация инертного газа-носителя *Y_g* — к единице. Равновесие устанавливается при постоянном (в среднем по длине колонки) давлении *p* в системе, обычно не превышающем несколько атмосфер.

Коэффициент активности сорбата $\gamma_{i,j}^{\infty}$ в условиях ГЖХ в расплаве ВМС при известных для неидеальных растворов допущениях [6] описывается уравнением вида

$$\ln \gamma_i^{\infty} = \ln \gamma_i^{*\infty} - (1/RT) \cdot [p_i(B_{ii} - V_i) + p(2B_{ir} - B_{rr} - V_i)], \quad (1)$$

где $\gamma_i^{*\infty}$ — коэффициент активности сорбата без учета неидеальности паровой фазы, определяемый непосредственно из экспериментов по ГЖХ

$$\ln \gamma_i^{*\infty} = \ln(p_i Y_i / p_i X_i) = \ln(RT/p_i V_{c_i} M_{\text{тф}}), \quad (2)$$

где p_i — упругость пара чистого сорбата, p — общее давление газовой фазы, V_{c_i} — удельный удерживаемый объем сорбата в ГЖХ [2], $M_{\text{тф}}$ — ММ термодинамического фрагмента ВМС. Переходя к относительным термодинамическим величинам $\gamma_i/\gamma_j^{\infty}$, выражение (1) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i/\gamma_j^{\infty} &= \ln \gamma_i/\gamma_j^{*\infty} - (1/RT) \cdot [p_i(B_{ii} - V_i) - p_j(B_{jj} - V_j) - \\ &- p(2B_{ir} - 2B_{jr} + V_j - V_i)] = \ln \gamma_i/\gamma_j^{*\infty} - \Delta \Delta z_{i-j}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta \Delta z_{i-j}$ — поправка на неидеальность паровой фазы. Величина $\gamma_i/\gamma_j^{*\infty}$ рассчитывается из экспериментов

$$\ln \gamma_i/\gamma_j^{*\infty} = \ln V_{a_{j-i}} (p_j/p_i) = \ln \alpha_{i-j}^{\infty} (p_j/p_i) = \ln(\tau_i/\tau_j) \cdot (p_j/p_i), \quad (4)$$

где $V_{a_{j-i}}$ — относительный удерживаемый объем сорбатов, α_{i-j}^{∞} — относительная летучесть сорбатов, τ_i, τ_j — абсолютные времена удерживания сорбатов в ГЖХ [2].

С учетом соотношения (4) преобразуем выражение (3) к виду

$$\ln \gamma_i/\gamma_j^{\infty} = \ln \alpha_{i-j}^{\infty} - (\ln p_j/p_i + \Delta \Delta z_{i-j}) = \ln \alpha_{i-j}^{\infty} - \Delta \Pi_{i-j}, \quad (5)$$

где $\Delta \Pi_{i-j}$ — логарифм отношения упругости пара чистых сорбатов с учетом неидеальности паровой фазы.

Из термодинамики неидеальных растворов [7, 8] известно, что в случае предельного разбавления всех компонентов, кроме растворителя, при температуре равновесия, стремящейся к критической температуре растворителя T_p^k , имеют место предельные условия $\gamma_{i,j}^{\infty} \rightarrow 1$ и $\gamma_i/\gamma_j^{\infty} \rightarrow 1$, являющиеся общим принципом в термодинамике неидеальных растворов.

С учетом этого преобразуем выражение (5) к виду

$$\ln V_{a_{j-i}} = \ln \alpha_{i-j}^{\infty} = \Delta \Pi_{i-j} \quad (\text{при } T \rightarrow T_p^k) \quad (6)$$

Отсюда следует, что функции, представляющие обе части тождества в координатах функция — температура, пересекаются в точке T_p^k для любых пар компонентов i, j .

Из теории ГЖХ [9] известно, что зависимость $\ln \alpha_{i-j}^{\infty}$ от обратной температуры носит линейный характер; это позволяет экстраполировать ее вплоть до T_p^k . Величина $\Delta \Pi_{i-j}$ определяется расчетным путем по молекулярным данным для чистых сорбатов по формулам (3) и (5).

Таким образом, из достаточно строгого термодинамического соотношения (6) можно определить T_p^k , а в приложении к расплавам полимеров — псевдокритическую температуру элементарного термодинамического звена их макромолекул T_{ss}^k , ответственного за межмолекулярное взаимодействие в системе высокомолекулярное соединение — сорбат. Дифференцируя значения $\ln \alpha_{i-j}^{\infty}$ по $1/T$ и переходя к пределу в T_{ss}^k , получим

$$\frac{d \ln \alpha_{i-j}^{\infty}}{d 1/T_{ss}^k} = \Delta \Delta H_{i-j}^{\infty} = T_{ss}^k \Delta \Delta S_{i-j}^{\infty}, \quad (7)$$

где $\Delta \Delta H_{i-j}^{\infty}$ и $\Delta \Delta S_{i-j}^{\infty}$ — соответственно избыточная мольная энталпия и энтропия смешения сорбатов с расплавами ВМС. Расчет критических и псевдокритических температур органических веществ с высо-

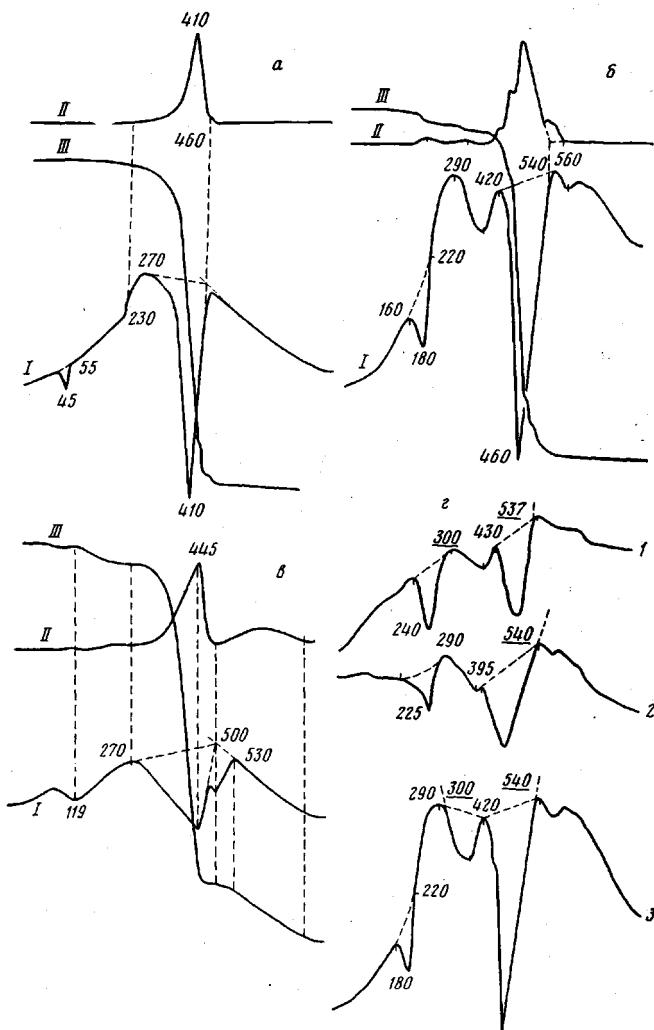


Рис. 1. Кривые ДТА (I), дифференциальной потери веса (II) и потери веса (III) для ПЭГА (a), ПА-548 (б) и ДДБ (в), а также кривые ДТА для вторичного капрона (1), ПА-54 (2) и ПА-548 (3) (г), снятые в среде азота. Скорость подъема температуры 10 град/мин

кой точностью может осуществляться по молекулярным групповым составляющим по аддитивной схеме в рамках метода Формана — Тодеса, используемого в настоящей работе для расчета T^* отдельных сорбатов. Этот метод требует знания структурной формулы вещества. Идентификация структурной формулы элементарного термодинамического звена макромолекул ВМС проводилась путем расчета T^* различных по размерам фрагментов макромолекул ВМС и сопоставления расчетных значений с экспериментально найденными $T_{\text{эксп}}^*$.

Исследования $\alpha_{i-\infty}$ выполняли методом ГЖХ. В качестве линейных гетероцепочных полимеров использовали полиэтиленгликольдицинат (ПЭГА) и полиамиды ПА-548, ПА-54, в качестве димерного соединения — N,N'-диэтилдибензимидазолилбутан (ДДБ). Теплофизические характеристики ВМС (температуры начала и конца плавления $T_{\text{пл}}$), начала разложения $T_{\text{ир}}$ и полного разложения $T_{\text{пр}}$ определяли дериватографическим методом в среде азота на дериватографе системы Паулик — Эрдей. Идентифицированные по результатам дериватографических исследований (рис. 1) значения $T_{\text{пл}}$ исследованных ВМС удовлетворительно согласуются с опубликованными данными (для ПЭГА — 52° [10], для ПА-548 — 180° [11] и для ПА-54 — 220° [12]).

В качестве инертного носителя для ВМС использовали целит-545. Количество ВМС при его приготовлении составляло 10% от веса сорбента. После предварительной осушки сорбенты кондиционировали в хроматографе в токе гелия, очищенного от следов кислорода на медном контакте или с помощью индикаторной трубки

на кислород, при 200° для сорбента с ПЭГА и ДДБ или при 230° для сорбента с ПА-548 и ПА-54.

После кондиционирования количество ВМС в сорбентах контролировали методом ТГА, а также путем отжига сорбентов в токе воздуха. Испытания показали, что количество ВМС от расчетного уменьшилось на 1–1,2% и составило в среднем 9% от веса сорбента.

В качестве сорбатов использовали нафталин, дифенил, флюорен, аценафтен и индол в их эквимольном насыщенном при 20° растворе в бензоле. Использование высококипящих сорбатов обусловлено необходимостью определения величин α_{i-j}^{∞} при высоких температурах (160 – 260°), а также целесообразностью сведения к минимуму диапазона надкритических для сорбатов температур, в котором свойства последних необходимо экстраполировать.

Физические характеристики сорбатов, используемые в расчетах величин Δz_{i-j} и $\Delta \Pi_{i-j}$, имеются в литературе лишь частично. Поэтому для ряда сорбатов был проведен расчет их физических свойств вплоть до критических констант. Приемлемость методов расчета критических свойств сорбатов проверялась по опубликованным экспериментальным данным для нафталина и дифенила. Установлено, что расчет T^* сорбатов с погрешностью в пределах $\pm 2\%$ может осуществляться на основании групповых составляющих по методу Формана – Тодеса или Лидерсена [13].

Упругость паров чистых сорбатов до 300° заимствована из литературы, а при высоких температур рассчитана по уравнению Риделя – Планка – Миллера [13]

Таблица 1

Константы уравнения (8) для расчета упругости пара и константы расчета мольного объема $V_{i,j}$ сорбатов в области высоких температур

Сорбат	Константы уравнения (8)				Константы для расчета $V_{i,j}$		
	T^* , К	g	G	$\lg p^*$	A	$-B \cdot 10^{-2}$	$C \cdot 10^{-4}$
Нафталин	751	2,020	1,598	1,602	147,7	12,240	2,448
Дифенил	800	2,138	1,657	1,618	153,0	8,567	2,672
Индол	791	2,158	1,656	1,582	112,9	7,060	1,884
Аценафтен	817	2,161	1,638	1,505	197,1	22,920	3,564
Флюорен	835	2,261	1,681	1,512	213,2	23,930	3,464

с константами (табл. 1), полученными автором по экспериментальным данным, приведенным в справочной литературе

$$\lg p = (G/T_r) \cdot [1 - T_r^2 + g(1 - T_r)^3] + \lg p^* \quad (8)$$

где T_r – приведенная температура, равная T/T^* .

Значения $V_{i,j}$ для дифенила и нафталина приняты по литературным данным, а для индола, аценафтина, флюорена – рассчитаны по методу Лидерсена – Гринкорва – Хоугена [13] с использованием критических параметров чистых веществ. В области низких температур расчетные значения мольного объема для жидкых сорбатов удовлетворяют экспериментальным значениям.

Для экстраполяции значений $V_{i,j}$ в область высоких (в том числе надкритических) температур, мольные объемы представляли в виде полинома второй степени по температуре [14]. Коэффициенты степенного ряда рассчитывали по значениям величин $V_{i,j}$ в интервале температур от $T_{пл}$ до $0,6T^*$ сорбатов. Верхний предел отвечает температуре, выше которой значения $V_{i,j}$ начинают экспоненциально расти, стремясь к T^* сорбатов. В настоящей работе значения коэффициентов степенного ряда (табл. 1) определяли по трем значениям $V_{i,j}$ при температурах плавления, кипения и $0,6T^*$ сорбатов.

Расчет вторых вириальных коэффициентов неполярных сорбатов осуществляли по Воолю [15]. Вторые вириальные коэффициенты для полярных сорбатов вычисляли с использованием потенциала Штокмайера по методике [13].

Таблица 2

Константы степенного ряда для расчета поправок на неидеальность паровой фазы

Сорбат и система	Знак Δz , $\Delta \Delta z$	Значения констант		
		A	$B \cdot 10^{-4}$	$C \cdot 10^{-6}$
Нафталин	+	0,8644	40,426	4,81
Индол	+	0,4388	20,662	2,43
Нафталин – индол	+	0,4235	19,670	2,37
Аценафтен – нафталин	-	0,4343	20,705	2,55
Флюорен – нафталин	-	0,6210	30,570	3,62
Дифенил – нафталин	-	0,2370	11,44	1,44

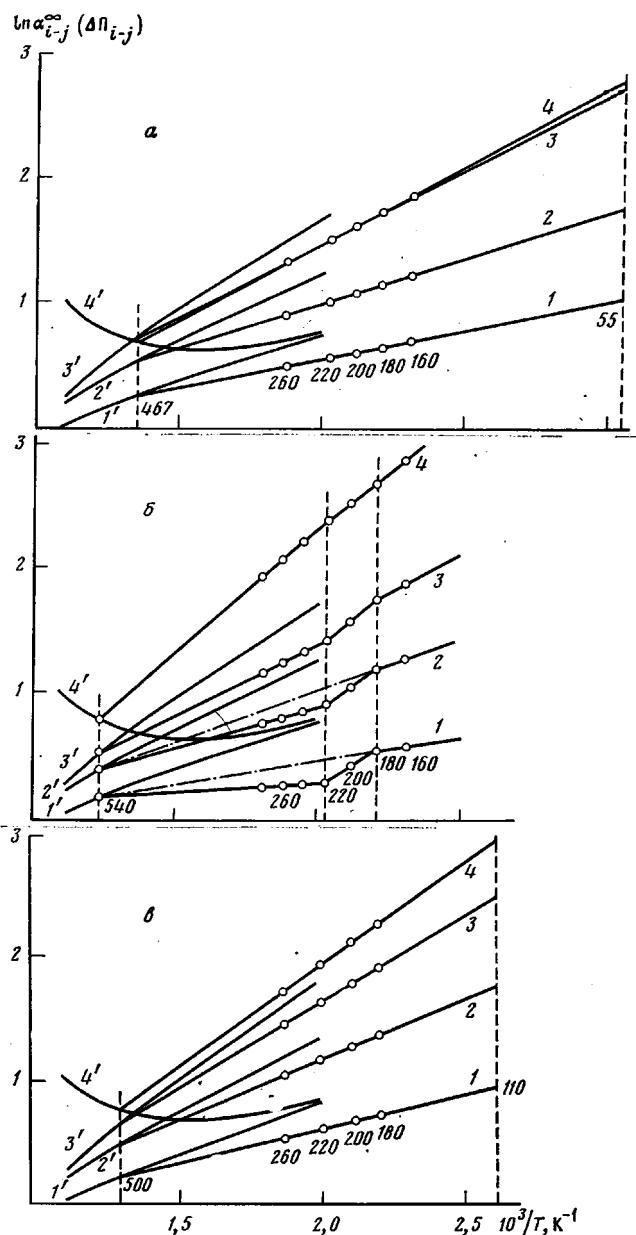


Рис. 2. Температурные зависимости относительной летучести α_{i-j}^∞ (1–4) и отношения упругости паров чистых сорбатов с учетом неидеальности паровой фазы $\Delta\Pi_{i-j}$ (1'–4'), для систем нафталин – дифенил (1, 1'), нафталин – аценафтен (2, 2'), нафталин – флюорен (3, 3') и нафталин – индол (4, 4') в расплаве ПЭГА (а), ПА-548 (б) и ДДБ (в). Штриховыми линиями показаны начало, конец плавления ВМС и $T_{\text{пл}}^*$ макромолекул, штрихпунктирными – экстраполяция избыточных свойств сорбатов на твердом ПА-548

На основании полученных расчетных данных были найдены значения поправок $\Delta z_{i,j}$ и $\Delta \Delta z_{i,j}$. Экстраполяцию величин $\Delta z_{i,j}$ и $\Delta \Delta z_{i,j}$ в область надкритических для сорбатов температур осуществляли по степенному ряду второй степени по температуре с коэффициентами, рассчитанными по значениям поправок в интервале $T_{\text{пл}} - 0,6T^*$ для исследованных сорбатов (табл. 2).

Экспериментальные исследования величин α_{i-j}^∞ сорбатов выполняли с использованием в качестве газа-носителя гелия, очищенного от следов кислорода, который, как показала практика, существенно влияет на свойства сорбентов и результаты экспериментов при высоких температурах, что, вероятно, объясняется окислением ВМС в условиях ГЖХ.

Экспериментальные значения величин $\ln \alpha_{i-j}^\infty$ в различных системах как функции $1/T$ представлены на рис. 2. За исключением температур

Таблица 3

Идентификация характеристических температур элементарного термодинамического звена ВМС

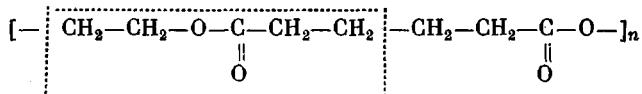
Полимер	$T_{\alpha\alpha}^K$, °C			$T_{\alpha\alpha}^{PK}$, °C	
	данные ГЖХ	данные ДТА	расчет	данные ДТА	расчет
ПЭГА	460	460	467	230	230
ПА-548	540	540	540	290–300	300
ПА-54	540	537–540	537	290–300	300
ДДБ	500	500	498–520	270	270

фазового перехода твердый полимер — расплав полимера, полученные зависимости в исследованном диапазоне температур являются прямыми. В области указанного перехода у ПА-548 наблюдается резкое уменьшение значений α_{i-j}^∞ , что закономерно обусловлено скачкообразным увеличением энталпии поликарбамида в этой области температур [12]. Установлена тождественность значений α_{i-j}^∞ сорбатов на расплаве ПА-548 и ПА-54; в области 220–260° расхождения не превышают погрешности экспериментов (3%).

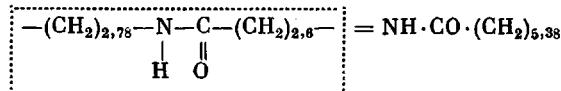
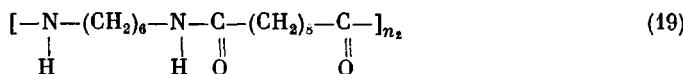
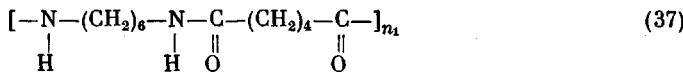
В рамках изложенной методики зависимости $\ln \alpha_{i-j}^\infty$ от обратной температуры использовали для графического определения $T_{\alpha\alpha}^K$ различных ВМС. Из рис. 2 следует, что для индивидуальных ВМС тождество (6) выполняется при строго постоянной для различных сорбатов температуре $T_{\alpha\alpha}^K$, характерной для каждого ВМС. В рамках указанной процедуры были определены $T_{\alpha\alpha}^K$ для всех исследованных ВМС (табл. 3). Идентификацию структурных формул элементарного термодинамического звена макромолекул ВМС осуществляли по $T_{\alpha\alpha}^K$ в рамках метода расчета T^k по молекулярным групповым составляющим Формана — Тодеса [13].

Исследованиями и расчетами (табл. 3) установлено, что найденным методом ГЖХ значениям $T_{\alpha\alpha}^K$ отвечают расчетные T^k для звена цепи полимеров, являющегося минимальным фрагментом их макромолекул, сохраняющим химические признаки ВМС, и стехиометрически повторяющегося в макромолекулах последних.

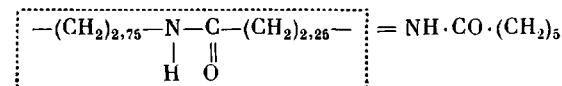
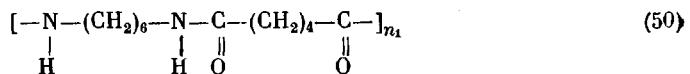
Ниже представлены структурные формулы элементарных структурных единиц ВМС и элементарного термодинамического звена их макромолекул (выделены штриховой линией). Для смешанных полимеров (их состав принят по данным работы [11]) в круглых скобках показаны вклады отдельных структурных единиц в элементарное термодинамическое звено таких полимеров в мольных процентах.



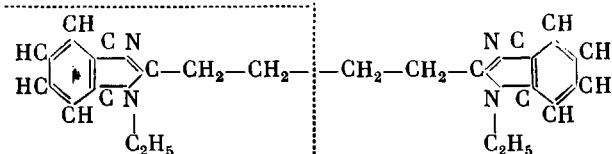
ПЭГА



П-548



II-54



ДДБ

Выявленные значения $T_{\text{зз}}^{\text{k}}$ весьма точно идентифицируются на дериватограммах (рис. 1) как температуры конца основного эндотермического процесса термодеструкции ВМС, т. е. температуры полного разложения последних. Эта температура отвечает пересечению восходящей ветви основного эндотермического пика кривой ДТА с его основанием или с продолжением последующей нисходящей ветви кривой ДТА.

Кроме того, была сделана попытка идентификации на кривых ДТА (рис. 1) другой характеристической температуры элементарного термодинамического звена — температуры псевдокипения $T_{\text{зз}}^{\text{pk}}$, рассчитываемой для обычных жидкостей через их T^{k} , а для ВМС — через $T_{\text{зз}}^{\text{k}}$, по методу молекулярных групповых составляющих Лидерсена [13]. Результаты идентификации (табл. 3) показывают удовлетворительное соответствие расчетных значений $T_{\text{зз}}^{\text{k}}$ вершине первого экзотермического пика, расположенного после $T_{\text{пл}}$ ВМС, чему отвечает температура начала термодеструкции — разложения полимера, протекающего с эндотермическим эффектом.

Связь параметров элементарного термодинамического звена с термодинамикой сорбции и теплофизическими характеристиками ВМС наглядно прослеживается и на примере смешанных полиамидов ПА-548 и ПА-54, имеющих практически тождественные параметры термодинамического звена и как следствие этого — практически одинаковые сорбционные характеристики по отношению к сорбатам и одинаковые теплофизические характеристики, отвечающие расчетным значениям $T_{\text{зз}}^{\text{pk}}$ и $T_{\text{зз}}^{\text{k}}$.

Результаты исследований позволяют провести определенную аналогию между $T_{\text{зз}}^{\text{pk}}$, $T_{\text{зз}}^{\text{k}}$ и T^{k} , T^{k} низкомолекулярных веществ, при которых состояние жидкой фазы претерпевает изменение: в первом случае — как частная неустойчивость жидкости при данных параметрах состояния, а во втором — как общая неустойчивость жидкости при критических параметрах состояния. В обоих случаях разрушение жидкого состояния характеризуется эндотермическим эффектом, энергия которого расходуется у простых жидкостей на преодоление энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ММВ}}$ в виде энергии отключения межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ММВ}}^{\text{o}}$ [16], в том числе и водородных связей [3], а у ВМС — как на преодоление указанных сил, так и (определяющим образом) на разрушение химических связей в цепи макромолекул, вероятно, в первую очередь между элементарными термодинамическими звеньями.

В рамках изложенных представлений на неустойчивость расплава ВМС при $T_{\text{зз}}^{\text{pk}}$ представляет практический интерес анализ соотношения между энергией разрыва связи С—С E_c , соединяющей термодинамические звенья в цепи реальных ВМС, с одной стороны, и кинетической энергией молекул ВМС в расплаве, приходящейся на два связанных термодинамических звена $2E_{\text{зз}}^{\text{k}}$ — с другой. При этом энергия испарения их составляет $2E_{\text{ММВ}}^{\text{o}}$. Условия неустойчивости расплава ВМС при $T_{\text{зз}}^{\text{pk}}$ представим

в виде тождества

$$E_c \cong 2(E_{ss}^k - E_{MMB}^o),$$

где

$$E_{ss}^k \cong C_p M_{ss} T_{ss}^{kk}, \quad E_{MMB}^o \cong (L_{ss} - RT_{ss}^{kk})$$

или

$$E_c \cong 2[C_p M_{ss} T_{ss}^{kk} - (L_{ss} - RT_{ss}^{kk})] \quad (9)$$

Здесь C_p — удельная теплоемкость, M_{ss} — молекулярная масса, L_{ss} — мольная теплота испарения элементарного термодинамического звена или его низкомолекулярного аналога, R — газовая постоянная.

Проверку последнего соотношения выполняли для ПА-548 и ПА-54. При этом значение E_c связи С—С принято по парафинам С₁₀—С₁₂ [17] при их распаде на два радикала С₆ или С₈, что соответствует числу углеродных атомов в элементарном термодинамическом звене макромолекул ПА, значения C_p расплавов ПА заимствованы из литературы, M_{ss} определены по структурным формулам термодинамических звеньев ВМС, T_{ss}^{kk} — по данным табл. 3, L_{ss} определены через псевдокритические параметры звена (T_{ss}^k , p_{ss}^k , T_{ss}^{kk}) по методу Чена (53,9) и Риделя (55,2 кДж/моль) [13]. В расчетах принято среднее значение 54,5 кДж/моль.

Результаты расчетов показали практически полную сходимость известных значений [17] E_c , равных 325,2—324,4±8,36 кДж, с рассчитанными по параметрам элементарного термодинамического звена полиамида в рамках тождества (9): 319 кДж для ПА-548 и 324 кДж для ПА-54.

Таким образом, параметры элементарного термодинамического звена для ВМС в расплаве имеют достаточно строгое молекулярно-кинетическое истолкование в рамках термодинамики органических жидкостей [3].

Отмеченный на кривых ДТА (рис. 1) небольшой экзотермический эффект при прохождении T_{ss}^{kk} в свете вышеизложенного, очевидно, имеет энтропийную природу и связан с возрастанием энтропии расплава ВМС при разрыве макромолекул. Однако превалирующий энергетический вклад эндотермического эффекта при разрыве связей в цепи ВМС уменьшает этот первый эффект.

Примечателен тот факт, что линейная зависимость $\ln \alpha_i^\infty$ от обратной температуры имеет место до и после T_{ss}^{kk} ПА-548. При этом наблюдается сходимость обеих экстраполированных прямых при T_{ss}^k . В свете вышеизложенного это позволяет предположить, что элементарное термодинамическое звено ВМС также ответственно и за термодинамику адсорбции низкомолекулярных веществ на твердых ВМС.

Таким образом, элементарное термодинамическое звено в макромолекуле представляет собой минимальный фрагмент, включающий специфичную для данного ВМС функциональную группу и половинное количество сопряженных с ней углеводородных групп. Для димера указанный фрагмент равен половине его макромолекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978. 543 с.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. 128 с.
3. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 295 с.
4. Джерард В., Хаукес С., Муни Э. В кн.: Тр. II Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964, с. 267.
5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
6. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. В кн.: Химия и термодинамика растворов. Л.: ЛГУ, 1964, с. 119.
7. Chuch P. L., Prausnitz J. M. Industr. and Engng Chem., 1968, v. 60, № 3, p. 34.
8. Кричевский И. Р. Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М.: Химия, 1975. 120 с.
9. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 247 с.
10. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 30.

11. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 523 с.
12. Пивень А. Н., Гречаная Н. А., Чернобыльский М. И. Теплофизические свойства полимерных материалов. Киев: Высшая школа, 1976. 179 с.
13. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 702 с.
14. Праузниц Дж. М., Эккерт К. А., Орай Р. В., О'Коннелл Дж. П. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей/Под ред. Платонова В. М.: Химия, 1971, с. 75.
15. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 438 с.
16. Гордынский В. А., Бахшиев Н. Г., Карадашина Л. Ф. В кн.: Спектрохимия внутренних и межмолекулярных взаимодействий. Л.: ЛГУ, 1975, вып. 1, с. 63.
17. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (справочник). М.: Наука, 1974. 351 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт реактивов и химически чистых
материалов для электронной техники

Поступила в редакцию
4.VI.1984

STUDY OF THE NATURE OF ELEMENTARY THERMODYNAMIC UNIT OF MACROMOLECULES OF HETEROCHAIN POLYMERS IN MELTS

Miroshnichenko A. A.

Summary

The temperature dependences of relative volatility of solvents in the systems: melts of heterochain linear polymers or their dimers – low-molecular solvents have been determined according the data of liquid-vapor equilibrium. The existence of general temperature limit of ratios of their activity coefficients being characteristic for each high-molecular compound was found. The thermodynamic interpretation of this value is given. The structural formula of elementary thermodynamic units is identified, and the characteristic temperatures for various polymers are calculated.