

УДК 541.64:539.199

**РАСЧЕТ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ С РАСПЛАВАМИ
ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИ- И ДИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ЭНТРОПИЙНЫЙ ФРАГМЕНТ МАКРОМОЛЕКУЛ
В ЖИДКОСТИ**

Мирошинченко А. А.

По данным равновесия жидкость – пар в системах линейные гетероцепные полимеры или димеры – низкомолекулярные органические вещества в широком интервале температур определена разница мольной избыточной энтропии смешения $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ низкомолекулярных веществ при их предельном разбавлении в расплавах полимеров и димеров. Получены уравнения для расчета $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ в системах, включающих слабо- и сильноассоциированные водородными связями полимеры. Сформулировано понятие об энтропийном фрагменте макромолекул в жидкости. В рамках теории соответственных состояний рассчитаны параметры энтропийных фрагментов макромолекул в расплавах и значения $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ ряда веществ, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом.

Функции $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$, а также мольный объем энтропийного фрагмента макромолекул V_{ϕ} в их расплавах не имеют строгого теоретического описания и экспериментального обоснования, поэтому расчет значений $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$, по Флори – Хаггинсу [1], выполняемый в формальном приближении модели Гильдебранда – Скетчарда [2, 3] для регулярных растворов по уравнению

$$\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}/R = \ln(V_i/V_j) - (V_i - V_j)/V_{\phi} \quad (1)$$

(V_i, j – мольные объемы чистых низкомолекулярных веществ при температуре равновесия системы; R – универсальная газовая постоянная), также имеет отмеченные недостатки.

Цель настоящей работы – анализ экспериментальных значений $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$, найденных по вышеописанной методике при различных температурах равновесия систем расплавы высокомолекулярных веществ (ВМС) – низкомолекулярные органические вещества, в рамках уравнения (1) и вывод экспериментально обоснованных уравнений для расчета величин $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ с учетом V_{ϕ} как функции T и параметров элементарного термодинамического звена (ЭЗ) макромолекул в жидкости [4].

Значения $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$, различных веществ определены по данным равновесия жидкость – пар в системах расплавы ВМС – низкомолекулярные вещества [4] по нижеприведенным уравнениям путем расчета зависимостей отношения коэффициентов активности низкомолекулярных веществ (γ_i/γ_j) $^{\infty}$ от T [4] и их дифференцирования в конечных разностях по урав-

чению вида

$$\frac{\Delta\Delta H_{i-j}^{\infty}}{RT^2} = \frac{\ln(\gamma_i/\gamma_j)_{T_1}^{\infty} - \ln(\gamma_i/\gamma_j)_{T_2}^{\infty}}{T_2 - T_1} = K \quad (2)$$

$$-\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}/R = \ln(\gamma_i/\gamma_j)^{\infty} - \Delta\Delta H_{i-j}/RT = \ln(\gamma_i/\gamma_j) - KT, \quad (3)$$

тде $\Delta\Delta H_{i-j}^{\infty}$ – разница мольных избыточных энталпий смешения низкомолекулярных веществ i, j ; K – значение производной в узком интервале T , составляющем $10-20^{\circ}$.

В соответствии с уравнениями (2), (3) рассчитаны значения величин $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ для пар веществ: дифенил – нафталин, аценафтен – нафталин, флюорен – нафталин, нафталин – индол в расплаве слабоассоциированного линейного полимера – полиэтиленгликольдипината (ПЭГА), сильноассоциированного из-за образования водородных связей полимера – полiamida-548 (ПА-548) и высокомолекулярного димерного соединения N',N'-диэтилдибензимидазолилбутана (ДДБ). Значения $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ для отдельных пар веществ в смесях с указанными ВМС представлены на рис. 1.

Подстановка в уравнение (1) экспериментальных значений величин $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$, $V_{i,j}$ и его решение относительно $V_{\text{вф}}$ дает весьма малые значения этой величины, даже меньшие, чем мольный объем ЭЗ полимера $V_{\text{вз}}$ (рис. 2), расчет которого рассмотрен ниже.

Структурную формулу ЭЗ макромолекул ВМС идентифицировали ранее [4] по псевдокритической температуре их ЭЗ – $T_{\text{вз}}^k$. Из общих термодинамических предпосылок выполнения уравнения (1) следует, что при $T \rightarrow T_{\text{вз}}^k$, $V_{\text{вф}} \rightarrow V_{\text{вз}}^k$, где $V_{\text{вз}}^k$ – псевдокритический мольный объем ЭЗ. Указанное граничное условие отвечает общим термодинамическим принципам равновесия жидкость – пар в рассматриваемых системах [4].

Множественная корреляция экспериментальных значений величин $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ в соответствии с уравнением (1) показала, что для неполярных веществ (дифенил, нафталин) в $T_{\text{вз}}^k$ имеет место соотношение $V_{\text{вф}} = (V_{\text{вз}}^k)^{2/3}$, справедливое для слабоассоциированных ВМС (например, ПЭГА). С учетом этого уравнение (1) преобразуется к виду

$$\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}/R_{(T_{\text{вз}}^k)} = \ln(V_i/V_j) - (V_i - V_j)/(V_{\text{вз}}^k)^{2/3} \quad (4)$$

Показатель степени $2/3$ ранее был экспериментально получен в работе [5] при расчетах приведенного объема аморфных ВМС в рамках теории соответственных состояний в приложении к макромолекулам.

Для низкомолекулярных веществ разной химической природы, например индола и нафталина, имеющих разную полярность [4], соотношение (4) не выполняется (рис. 2), т. е. отсутствует однозначное решение соотношения (4) относительно $V_{\text{вф}}$. Использование уравнения (4) в широком диапазоне температур и для веществ различной полярности требует учета химической природы последних, а также ВМС.

В результате множественной корреляции экспериментальных данных о $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ для 4 пар низкомолекулярных веществ различной полярности [4] в расплавах ПЭГА, ПА-548 и ДДБ в рамках уравнения (4) получены следующие формулы для расчета $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ в системах со слабоассоциированными

$$\frac{\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}}{R_{(T)}} = \ln \frac{V_i}{V_j} - \frac{\bar{V}_i^{1/3} - \bar{V}_j^{1/3}}{(n_S \cdot V_{\text{вз}})} \quad (5)$$

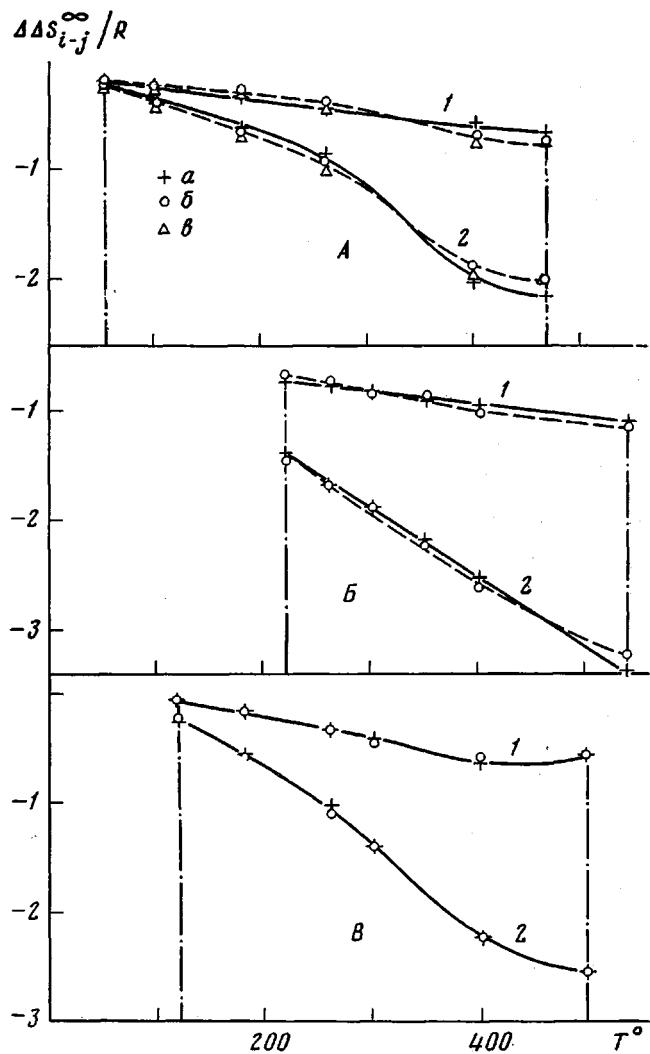


Рис. 1. Разница мольных избыточных энтропий смешения $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}/R$ пар веществ дифенил – нафталина (1) и нафталин – индол (2) с расплавом ПЭГА (A), ПА-548 (B) и ДДБ (B) по данным экспериментов (a) и расчетов по формулам (5), (13) для A, б; (5), (14) для A, в; (6), (13) для B, б; (7) для B, в пары 1, и (8) для B, в пары 2.

и сильноассоциированными линейными полимерами

$$\frac{\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}}{R(T)} = \ln \frac{V_i}{V_j} - \frac{V_i^{\bar{P}_i^{1/3}} - V_j^{\bar{P}_j^{1/3}}}{\left[\frac{1}{2} (n_S \cdot V_{\text{зз}})^{\bar{P}_{\text{зз}}^{1/3,2/3}} \right]^{2/3}}, \quad (6)$$

а также в системах с димерами для низкомолекулярных веществ, по геометрическим размерам соизмеримых с молекулой димера

$$\frac{\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}}{R(T)} = \ln \frac{V_i}{V_j} - \frac{V_i^{\bar{P}_i^{1/3}} - V_j^{\bar{P}_j^{1/3}}}{[(n_S^{\text{дс}} + 1) \cdot V_{\text{зз}}]^{\bar{P}_{\text{зз}}^{1/3,2/3}}} \quad (7)$$

или с ЭЗ последнего

$$\frac{\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}}{R(T)} = \ln \frac{V_i}{V_j} - \frac{V_i^{\bar{P}_i^{1/3}} - V_j^{\bar{P}_j^{1/3}}}{[n_S^{\text{дс}} \cdot V_{\text{зз}}]^{\bar{P}_{\text{зз}}^{1/3,2/3}}}, \quad (8)$$

где \bar{P} – приведенная поляризация низкомолекулярных веществ i, j энтропийного фрагмента полимера или ЭЗ димера соответственно; n_S – число

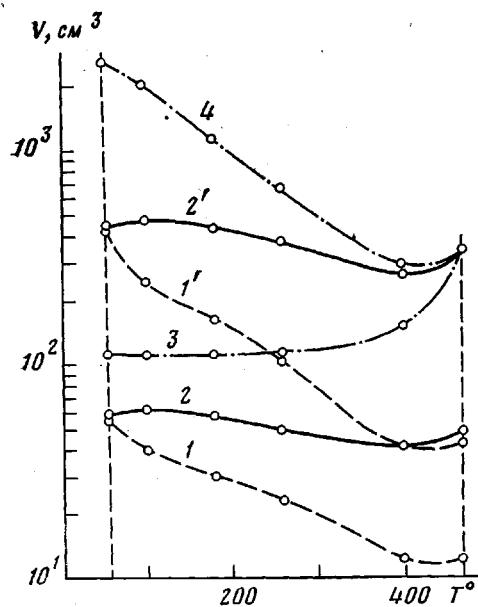


Рис. 2

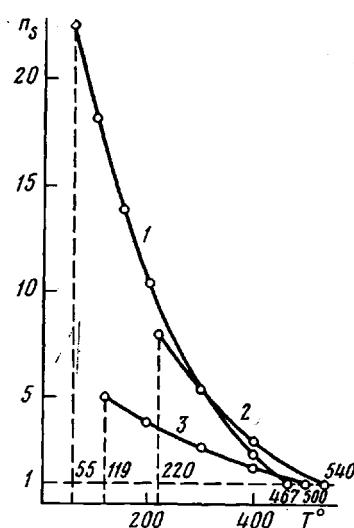


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости мольных объемов $V_{\text{эф}}$ (1, 1', 2, 2', 4) и ЭЗ (3) макромолекул ПЭГА, определенные по уравнениям (1) (1, 2), (4) (1', 2'), (5) (4) по данным для пар нафталин – индол (1, 1'), дифенил – нафталин (2, 2') и обеих пар (4), а для ЭЗ (3) – по методу соответственных состояний

Рис. 3. Температурные зависимости эффективного числа ЭЗ n_s в энтропийном фрагменте ПЭГА (1); ПА-548 (2); ДДБ (3) в приближении уравнения (9) для слабоассоциированных полимеров

ЭЗ в энтропийном фрагменте ВМС без одного, статистически связанныего с сорбированной молекулой низкомолекулярного вещества; $V_{\text{эз}}$ – мольный объем ЭЗ ВМС при температуре равновесия; индексы эф и эз соответствуют величинам, относящимся к ЭФ и ЭЗ соответственно.

В уравнениях (5)–(8) $V_{\text{эф}}$ равен произведению $V_{\text{эз}}$ ВМС на эффективное число ЭЗ в энтропийном фрагменте n_s . При этом $V_{\text{эз}}$ рассчитывается как функция T на основании теории соответственных состояний для органических жидкостей [6] с учетом псевдокритических параметров ЭЗ ВМС: объема $V_{\text{эз}}^k$, давления $P_{\text{эз}}^k$, температуры $T_{\text{эз}}^k$ (таблица), рассчитанных на основании ранее определенных структурных формул ВМС [4] по методу молекулярных групповых составляющих Формана – Тодеса и Лидерсена [4, 6]. Расчет $V_{\text{эз}}$ при различных температурах выполняли в соответствии с приведенной корреляцией Лидерсена – Гринкорна – Хоугена [6]. Для ПЭГА $V_{\text{эз}}$ при различных значениях T приведены на рис. 2.

Число ЭЗ в ЭФ ВМС N_s в диапазоне $T_{\text{эз}}^k - T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура конца плавления ВМС, определяется по уравнению, полученному корреляцией экспериментальных данных о $V_{\text{эф}}$

$$(N_s - 1)^{\eta} = n_s^{\eta} = 1 + (n_s^{*\eta} - 1) \frac{T_{\text{эз}}^k - T}{T_{\text{эз}}^k - T_{\text{пл}}}, \quad (9)$$

где n_s^* – значение величины n_s при $T_{\text{пл}}$ ВМС – рассчитывается по ниже приведенному уравнению или определяется по экспериментальным данным о $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ в $T_{\text{пл}}$ в соответствии с уравнениями (5)–(8).

$$n_s^* = N_s^* - 1 = \left(\frac{T_{\text{эз}}^k}{T_{\text{пл}}} \right)^{(T_{\text{эз}}^k / T_{\text{пл}}) + 1} \left(\frac{V_{\text{эз}}^k}{V_{\text{пл}}^k} \right) - 1, \quad (10)$$

где $T_{\text{эз}}^k$ – температура псевдокипения ЭЗ ВМС [4], рассчитываемая по методу молекулярных групповых составляющих Лидерсена на основании структурных формул ЭЗ ВМС или определяемая экспериментально [4]

Характеристические параметры ЭЗ и ЭФ макромолекул ПЭГА, ПА-548 и ДДБ

Формула ЭЗ полимера, димера	ММ ЭЗ, г/моль	$T_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}}$	$T_{\text{ПК}}^{\text{K}}$	$T_{\text{пл.}}^{\text{K}}$	$V_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}}$, см ³ /моль	$V_{\text{ПЛ.}}^{\text{ЭЗ}}$, см ³ /моль	$P_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}} \cdot 10^3$, Па	$\mu_{\text{ЭЗ}}$, Д	$R_{\text{ЭЗ}}^{\text{Д}}$, см ³ /моль	N_s^* , ед. ЭЗ	n_s^* , ед. ЭЗ
ПЭГА – [(CH ₂) ₄ (CO)O]	100	740	502	328	340	113	35,06	1,83	51	23,5	22,5
ПА-548 – [(CH ₂) ₅ (CO)NH] –	113	810	578	493	433	140	29,38	3,9	36	9	8
ДДБ – [(CH) ₄ C ₃ N ₂ · C ₂ H ₅ (CH ₂) ₂] –	173	773	543	392	565	183	26,55	2,4	53	6	5

по данным термогравиметрического анализа образцов ВМС как температура начала термодеструкции полимера.

Рассчитанные по формуле (10) значения N_s^* и n_s^* для ВМС приведены в таблице. На рис. 3 представлены зависимости n_s от T для ПЭГА, ПА-548 и ДДБ, рассчитанные по формуле (9). Примечательно, что в области малых значений T и больших значений n_s (рис. 3) последние величины в уравнениях (5)–(8) могут быть заменены на N_s , что не приводит к существенным ошибкам при расчете $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$. В то же время в области высоких T , в том числе в $T_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}}$, в уравнениях (5)–(8) необходимо учитывать только n_s , что соответствует значениям $V_{i,j}$, полученным в результате их экстраполяции в область высоких температур по ранее принятой методике [4]. Поэтому уравнения (5)–(8) также учитывают и метод экстраполяции $V_{i,j}$ в область высоких температур.

Расчет приведенной поляризации \bar{P} низкомолекулярных веществ i, j (нормирующего параметра, учитывающего влияние T и природы веществ на эффективный мольный объем последних в расплаве ВМС) осуществляется по уравнению

$$\bar{P}_i = P_{iT}/P_{iT_{\text{пл}}} \quad (11)$$

где

$$P_i = P_i^{\text{д}} + P_i^{\text{ор}} = R_i^{\text{д}} + 4/\pi N_A \mu_i^2 q/kT,$$

индексы д и ор соответствуют величинам дисперсионной и ориентационной поляризации молекул; $R_i^{\text{д}}$ – мольная рефракция; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; q – фактор заторможенности внутреннего вращения молекулы низкомолекулярного вещества, сорбированного на ЭЗ макромолекулы ВМС; μ – дипольный момент вещества.

Значение q в формуле (11) тождественно фактору заторможенности внутреннего вращения молекулы ВМС [7] и в соответствии с выполненными исследованиями удовлетворительно рассчитывается по уравнению

$$q \cong (T/T_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}})^{1/4} \quad (12)$$

Расчет $\bar{P}_{\text{эф}}$ для ВМС осуществляли по нижеприведенному уравнению с учетом суммарного дипольного момента ЭФ ВМС $\mu_{\text{эф}}$ как функции N_s в рамках допущения, что ЭФ ВМС является самостоятельным жестким элементом в макромолекуле полимера [7], состоящим из эффективного числа ЭЗ n_s , определяемого по формуле (9)

$$\mu_{\text{эф}}^2 = n_s^2 \cdot \mu_{\text{ЭЗ}}^2$$

В качестве стандартной температуры приведения для ЭФ полимера принимали $T_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}}$, что подтверждено расчетами $\Delta\Delta S_{i-j}^{\infty}$ по уравнениям (5) и (6)

$$\bar{P}_{\text{эф}} = P_{\text{эф}}/P_{\text{эф}T_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}}} = \alpha_{\text{эф}}/T_{\text{ЭЗ}}^{\text{K}} / \alpha_{\text{эф}T}, \quad (13)$$

где

$$P_{\text{эф}} = n_s [R_{\text{ЭЗ}}^{\text{д}} + (4/9N_A \pi n_s \mu_{\text{ЭЗ}}^2/kT)],$$

$$\alpha_{\text{эф}} = n_s [(3R_{\text{ЭЗ}}^{\text{д}}/4N_A \pi) + n_s \mu_{\text{ЭЗ}}^2/3kT],$$

где $\alpha_{\text{эф}}$ – поляризуемость ЭФ макромолекулы ВМС. В соответствии с выражением (13) $\bar{P}_{\text{эф}}$ может также выражаться и через поляризуемость, что возможно и для \bar{P} низкомолекулярных веществ. При расчете $\bar{P}_{\text{эф}}$ n_s отве-

чает температуре равновесия системы ВМС – низкомолекулярные вещества, а в процедуре приведения $P_{\text{эф}}$ по уравнению (13) изменяется только T на T_{ss}^* . Значения μ для чистых низкомолекулярных веществ заимствованы из работы [8], а для ЭЗ приняты по ближайшим низкомолекулярным аналогам ЭЗ ВМС [7], в том числе по этилацетату для ПЭГА, ε -каапролактаму для ПА-548 [8]; значения μ_{ss} различных ВМС приведены в таблице.

Учитывая, что в соответствии с выражением (9) n_s изменяется от 1 в T_{ss}^* до максимума в $T_{\text{пп}}$, превалирующий вклад $P_{\text{оп}}$ в $P_{\text{эф}}$, значения $\bar{P}_{\text{эф}}$ ВМС приближенно в соответствии с уравнением (13) могут оцениваться по формуле вида

$$\bar{P}_{\text{эф}} \cong T/T_{\text{ss}}^* \quad (14)$$

При расчете $\bar{P}_{\text{эф}}$ для димерных соединений типа ДДБ, которые по сравнению с полимерами можно отнести к низкомолекулярным веществам в качестве температуры приведения, как показали исследования, необходимо принимать $T_{\text{пп}}$ димерного соединения, как и для низкомолекулярных веществ (11), и учитывать при этом только P_{ss} димера в соответствии с уравнением вида

$$\bar{P}_{\text{ss}} = P_{\text{ss}T}/P_{\text{ss}T_{\text{пп}}}$$

Величина n_s^{*c} в выражениях (7) и (8) характеризует эффективное число ЭЗ в ЭФ димера с учетом доли разрешенных степеней свободы для поступательного движения ЭФ димера. Значения n_s^{*c} при различной температуре рассчитываются по уравнению (9), где величина n_s^* определяется по формуле

$$n_s^* = (N_s^* - 1)m,$$

где m – доля разрешенных степеней свободы для ЭФ димера в $T_{\text{пп}}$ последнего, равная согласно расчетам для ДДБ 1/3. Значение N_s^* для димеров, так же как и для полимеров, определяются по уравнению (10) или из экспериментальных данных о $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$ в $T_{\text{пп}}$ димера по уравнениям (7) или (8).

Нормирующий параметр приведения мольного объема простых веществ и ЭФ ВМС ($\bar{P}_{i,j}$, $\bar{P}_{\text{эф}}$), предложенный в настоящей работе, обеспечивает однозначно определение $V_{\text{эф}}$, в том числе и V_{ss}^* , по экспериментальным значениям $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$, для различных низкомолекулярных веществ в расплавах ВМС. Улучшение сходимости при определении $V_{\text{эф}}$ полимеров, например для ПЭГА, в процессе развития модели (1) по стадиям (4) и (5) подтверждает это (рис. 2).

Рассчитанные по формулам (5), (6) и экспериментальные значения $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$, для различных низкомолекулярных веществ и ВМС в исследованной экспериментально области $T=160-260^\circ$ [4] хорошо согласуются между собой (рис. 1), погрешность расчетов не превышает ошибки экспериментов $\pm 5\%$ (средняя погрешность расчетов $\pm 2,5\%$), а в области экстраполированных температур, в том числе в T_{ss}^* , не превышает 10%. Использование приближенного параметра приведения (14) также возможно, однако погрешность расчетов при этом возрастает до 9%. Для димера использование выражений (7), (8) обеспечивает расчет $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$ с ошибкой не более $\pm 2\%$.

Рассмотрение выражений (5)–(8) в пределе по T при T_{ss}^* показывает, что $V_{\text{эф}}$ стремится к V_{ss}^* для ВМС, слабоассоциированных водородными связями. В этих же условиях неприведенный по поляризации $V_{\text{эф}}$ димера при сорбции на нем соизмеримых с ним молекул простых веществ (7) стремится к объему молекулы димера (как у обычных жидкостей), а для молекул низкомолекулярных веществ, соизмеримых с ЭЗ димера (8), стремится к объему ЭЗ последнего (как у расплавов полимеров). Это согласуется с представлениями теории растворов Гильдебранда – Скет-

чарда [3], служившей нулевым приближением при выводе уравнений (5)–(8).

Уравнение (6) для сильноассоциированных ВМС содержит половинное число n_s , n_s' , определяемое по уравнениям (9), (10) для слабоассоциированных полимеров, что, вероятно, обусловлено уменьшением числа степеней свободы у ЭФ таких ВМС. Доля разрешенных степеней свободы для ЭФ ДДБ, равная из экспериментов 1/3, вероятно, объясняется стерическими факторами, в первую очередь возможной ассоциацией ЭЗ вдоль плоскости колец, что приводит к вырождению части трансляционных степеней свободы у ЭЗ и ЭФ ДДБ. Указанием на возможную ассоциацию макромолекул ДДБ с образованием полимероподобных макромолекул является число ЭЗ в ЭФ ДДБ при $T_{\text{пл}}$, равное 6 (таблица).

На основании проведенных исследований можно заключить, что ЭФ макромолекул ВМС в жидкости представляет собой уменьшающийся с температурой элемент цепи последних, размеры которого определяются разрешенными степенями свободы трансляционных колебаний ЭФ ВМС в данном жидкок состояния и величиной самого ЭЗ. ЭФ стремится к минимуму в $T_{\text{зз}}^*$ и к максимуму в $T_{\text{пл}}$ полимера. Расчет параметров ЭЗ и ЭФ ВМС может выполняться в рамках теории соответственных состояний, как и для обычных органических веществ.

Таким образом, полученные уравнения (5)–(8) позволяют с удовлетворительной точностью рассчитать разницу избыточных мольных энтропий смешения различных по химическим свойствам низкомолекулярных веществ в предельном разбавлении последних в расплавах ВМС. Предложенные уравнения являются аналитическими функциями, не содержащими корреляционных констант, и позволяют определять $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$ по молекулярным данным для низкомолекулярных веществ и ЭЗ ВМС в рамках теории соответственных состояний для органических низкомолекулярных жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. 128 с.
2. Meen D. L., Morris F., Purnell J. H., Srivastava O. P. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, v. 69, № 12, p. 2080.
3. Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L. Regular and Related solutions. Princeton: Van Nostrand – Reinhold, 1970, p. 12.
4. Мирошниченко А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2334.
5. Olabisi O., Simha R. Macromolecules, 1975, v. 8, № 2, p. 211.
6. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971, с. 110.
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 261.
8. Осинов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 414 с.

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

Поступила в редакцию
26.VII.1981

CALCULATION OF EXCESS ENTROPY OF MIXING OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS WITH MELTS OF HETEROCHAIN POLY- AND DIMER COMPOUNDS AND THE ENTROPY CONTRIBUTION OF MACROMOLECULES IN THE LIQUID.

Miroshnichenko A. A.

Summary

The difference of the molar excess entropy of mixing $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$ of low-molecular organic compounds at their limiting dilution in melts of linear heterochain polymers and dimers has been determined from the date of liquid – vapor equilibrium in the wide temperature range. The equations for the calculation of $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$ in systems including the polymers being weakly and strongly associated by hydrogen bonds were derived. The concept of the entropy contribution of macromolecules in the liquid was formulated. In the framework of the theory of corresponding states the parameters of the entropy contributions of macromolecules in melts and $\Delta\Delta S_{i-j}^\infty$ values of some compounds were calculated which coincide satisfactory with the experiment.