

УДК 541.64:536.7

## ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С ВОДОЙ, ТОЛУОЛОМ И ХЛОРОФОРМОМ

© 1999 г. А. П. Сафонов, А. А. Ковалев

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 14.07.98 г.

Принята в печать 17.09.98 г.

Измерены энталпии растворения кристаллических ПЭО ( $M = 1.7 \times 10^6$ ) и ПЭГ ( $M = 3 \times 10^3$ ) и энталпии разбавления их гомогенных растворов и гетерогенных смесей с водой, толуолом и хлороформом в избытке соответствующих растворителей при 298 К. Рассчитаны значения энталпии смешения во всей области составов, включающие вклады взаимодействия компонентов и разрушения кристаллической решетки частично кристаллических полимеров. Предложен способ разделения этих вкладов на основании фазовых диаграмм систем и значений энталпии плавления полимеров. Полученные величины энталпии взаимодействия ПЭО и ПЭГ с растворителями согласуются с литературными данными по энталпии смешения в соответствующих низкомолекулярных системах как по знаку и величине изменения энталпии, так и по характеру ее концентрационной зависимости. Энталпия взаимодействия отрицательна для растворов в хлороформе во всей области составов и для растворов в воде и в толуоле при малых и средних концентрациях полимера. Экзотермический эффект взаимодействия увеличивается при переходе от водных растворов к растворам в толуоле и хлороформе, а также при уменьшении ММ полимера.

### ВВЕДЕНИЕ

Вопросы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными веществами привлекают к себе внимание как фундаментальными, так и прикладными аспектами проблемы. Среди полимерных материалов большое место занимают смеси на основе кристаллических полимеров, например ПЭ, ПК, ПА, полиэфиров и т.д.

Между тем, термодинамика взаимодействия кристаллических полимеров с низкомолекулярными веществами изучена сравнительно слабо. Отличительной чертой этого процесса является то, что при смешении происходит разрушение кристаллической решетки полимера, сопровождаемое поглощением скрытой теплоты плавления. Поэтому энталпию смешения кристаллического полимера с низкомолекулярным веществом принято представлять в виде суммы двух вкладов: энталпии плавления полимерных кристаллов и энталпии взаимодействия аморфного полимера с низкомолекулярным веществом, в частности с растворителем [1]

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{вз}} \quad (1)$$

Экспериментальные значения энталпии смешения кристаллических полимеров с растворителями в литературе представлены лишь результатами исследований растворов ПЭО и ПЭГ [2–11]. Это не случайно, поскольку при комнатной температуре они растворимы во многих органических растворителях и в воде. Для низкомолекулярных гомологов с  $M$  до  $5 \times 10^3$  были проведены прямые калориметрические измерения энталпии смешения с водой, метанолом, этанолом, бензолом, метиленхлоридом, хлороформом, тетрахлорметаном и диоксаном [2–8]. Для жидких (при комнатной температуре) гомологов были получены концентрационные зависимости энталпии смешения во всей области составов и показано, что смешение является экзотермическим процессом. Для ПЭГ с  $M = (3–5) \times 10^3$  кристаллических при комнатной температуре, энталпия смешения была определена лишь в области гомогенности, т.е. до массовой доли ПЭГ ~ 0.4. Учет теплоты плавления позволил вычислить энталпию взаимодействия ПЭГ с растворителями, которая была отрицательной.

Для более высокомолекулярных образцов ПЭГ и ПЭО с  $M$  до  $4 \times 10^4$  были измерены

энталпии разбавления растворов с массовой долей ПЭГ <0.2 в воде, этаноле и бензole. При этом было показано, что разбавление сопровождается выделением тепла [9, 10]. Температурную зависимость энталпии растворения ПЭО в воде исследовали в работе [11]; при повышении температуры отрицательные значения энталпии растворения становятся положительными. Теплота растворения в воде образцов ПЭО разной ММ была измерена в работе [12].

В целом анализ экспериментальных данных, представленных в литературе, показывает, что энергетика взаимодействия ПЭО и ПЭГ с растворителями исследована весьма односторонне: наиболее подробно изучены процессы в системах, в которых полимер не находился в кристаллическом состоянии: т.е. исследовали растворение олигомеров и разбавление растворов полимеров. Что же касается изменений энталпии при образовании концентрированных растворов ПЭО разного состава, в ходе чего изменяется степень его кристалличности, то такие данные в литературе отсутствуют.

В этой связи задача настоящей работы – калориметрическое измерение энталпии смешения ПЭО и ПЭГ с водой, толуолом и хлороформом во всей области составов при 298 К и расчет энталпии взаимодействия компонентов с учетом кристаллического состояния полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили коммерческие образцы ПЭО ( $M = 1.7 \times 10^6$ ) и ПЭГ ( $M = 3 \times 10^3$ ), их ММ определяли вискозиметрически [1]. Использованные растворители очищали перегонкой, осуществляя контроль чистоты по величине показателя преломления.

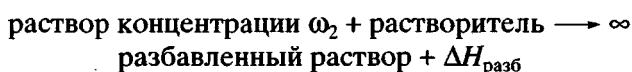
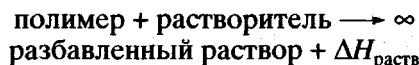
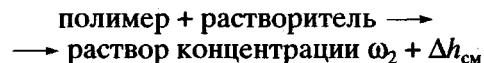
Энталпии растворения полимеров и энталпии разбавления предварительно приготовленных гомогенных растворов и гетерогенных смесей полимеров с растворителями разных составов в избытке растворителя измеряли на калориметрах Кальве ДАК-1-1 и МИД-200. Относительная погрешность измерений не превышала 2%.

Температуру и теплоту плавления полимеров в чистом виде и в смесях с растворителями определяли на адиабатическом сканирующем калориметре ДСМ-3А при сканировании со скоростью нагревания 8 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [1], что прямое калориметрическое измерение энталпии смешения полимера с растворителем во всей области составов возможно только для жидких олигомерных продуктов. Для более высокомолекулярных полимеров, находящихся в твердом состоянии, образование концентрированных растворов в силу малой подвижности макромолекул кинетически заторможено и не может быть проведено за время калориметрического опыта. Поэтому в таком случае для определения средней удельной энталпии смешения  $\Delta h_{cm}$  используют термохимический цикл, предложенный Тагер [13]. Согласно этому методу, измеряют энталпию растворения полимера  $\Delta H_{раств}$  и энталпию разбавления  $\Delta H_{разб}$  заранее приготовленных растворов полимера с разной массовой долей  $\omega_2$  в большом избытке растворителя.

Термохимический цикл образуют следующие процессы:



Тогда

$$\Delta h_{cm} = \omega_2(\Delta H_{раств} - \Delta H_{разб}) \quad (2)$$

Поскольку растворы приготавливают вне калориметра, они могут быть гомогенизированы в течение любого, сколь угодно длительного времени. Метод не содержит ограничений по фазовому и агрегатному состоянию компонентов и может быть использован для изучения как гомогенных растворов, так и гетерогенных смесей. Это позволяет применять предложенный термохимический цикл к процессу взаимодействия кристаллического полимера с растворителем.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости энталпий разбавления растворов ПЭГ и ПЭО во всей области составов в воде, толуоле и хлороформе. Видно, что во всех случаях кривые имеют сложный вид с несколькими экстремумами. Энталпии растворения ПЭГ и ПЭО в толуоле и хлороформе положительны, а в воде – отрицательны. Непосредственная трактовка зависимостей  $\Delta H_{разб}$  затруднена, поскольку эти величины являются интегральными, включающими вклады от всех процессов, происходящих при разбавлении раствора от заданной концентрации до бесконечно малой, например разруше-

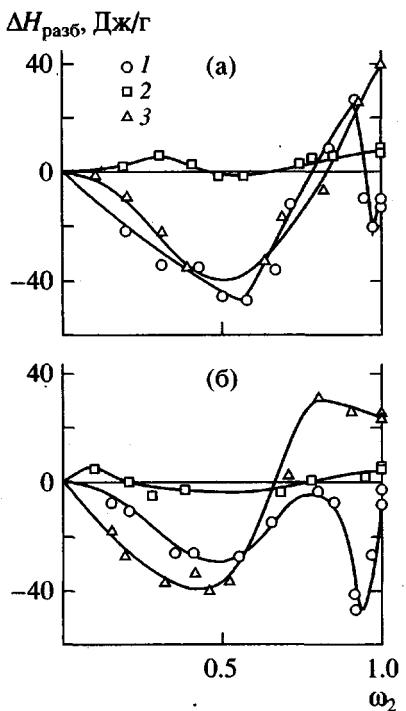


Рис. 1. Концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов ПЭГ (а) и ПЭО (б) в воде (1), толуоле (2) и в хлороформе (3) при 298 К.

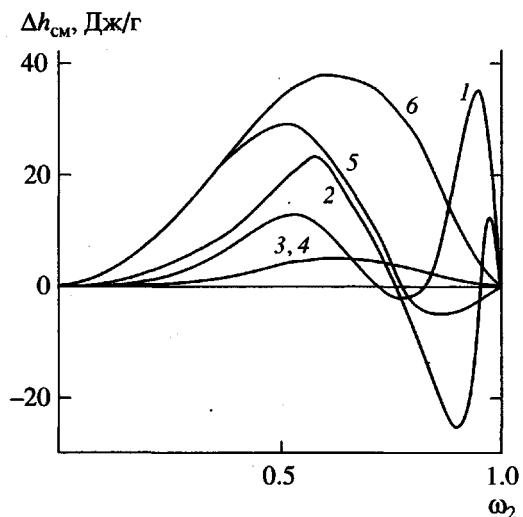


Рис. 2. Концентрационные зависимости средней удельной энталпии смешения систем ПЭО–вода (1), ПЭГ–вода (2), ПЭО – толуол (3), ПЭГ–толуол (4), ПЭО–хлороформ (5) и ПЭГ–хлороформ (6) при 298 К.

ние кристаллической решетки полимера, изменение степени сольватации и ассоциации компонентов раствора при разбавлении и т.д.

По величинам  $\Delta H_{\text{разб}}$  по формуле (2) были рассчитаны концентрационные зависимости значе-

ний энталпии смешения ПЭО и ПЭГ с растворителями во всей области составов при 298 К (рис. 2). Видно, что зависимости  $\Delta h_{\text{см}}$  для растворов в толуоле и хлороформе имеют относительно простой вид. Для обоих полимеров в толуоле значения  $\Delta h_{\text{см}}$  невелики, положительны и мало отличаются друг от друга. Для растворов ПЭГ в хлороформе значения  $\Delta h_{\text{см}}$  также положительны во всей области составов, а для растворов ПЭО имеется область отрицательных значений при больших концентрациях полимера. Ее наличие, по-видимому, обусловлено взаимодействием аморфной части ПЭО с хлороформом, которое в данной области составов не сопровождается разрушением кристаллической решетки. Концентрационные зависимости  $\Delta h_{\text{см}}$  для растворов ПЭО и ПЭГ в воде имеют более сложный вид: на них можно выделить два участка положительных и один участок отрицательных значений  $\Delta h_{\text{см}}$  (более выражен в случае ПЭО).

Показанные на рис. 2 концентрационные зависимости представляют практический интерес, так как отражают тепловые эффекты, наблюдаемые при образовании смесей ПЭО и ПЭГ разного состава с растворителями. В целом во всех системах преобладают положительные значения  $\Delta h_{\text{см}}$ , что указывает на основной вклад энталпии плавления кристаллов полимера в данную величину. Дело в том, что по определению энталпия смешения представляет собой разность между энталпийю раствора и энталпиями чистых компонентов. Поэтому энталпия плавления вносит вклад в тепловой эффект смешения раствора любой концентрации и маскирует эффекты, связанные с взаимодействием компонентов. Для анализа взаимодействия ПЭО и ПЭГ с растворителями необходимо вычленить из величины  $\Delta h_{\text{см}}$  вклад, связанный с плавлением кристаллов полимера при растворении.

Формула (1), приведенная выше, носит самый общий характер и для практического применения должна быть конкретизирована. Нам представляется удобным использовать идею разделения вкладов в тепловой эффект применительно к величинам  $\Delta H_{\text{разб}}$  растворов кристаллических полимеров, поскольку именно они являются первичными экспериментальными данными, используемыми для расчета значений  $\Delta h_{\text{см}}$ .

Прежде всего следует выяснить, как будет выглядеть концентрационная зависимость  $\Delta H_{\text{разб}}$  при постоянной температуре для гипотетического случая растворения кристаллического полимера в идеальном растворителе, т.е. в отсутствие теплового эффекта, обязанныго разности в энер-

гии взаимодействия однородных и разнородных молекул. Схематичный вид таких зависимостей для полностью и частично кристаллического полимера представлен на рис. 3.

Для полностью кристаллического полимера энталпия растворения, соответствующая точке *A* на графике, равна энталпии плавления кристаллов при температуре опыта. Все гетерогенные смеси полимера с растворителем содержат меньшее количество кристаллов полимера и характеризуются пропорционально меньшим значением  $\Delta H_{\text{разб}}$  вплоть до точки *B*, отвечающей пределу растворимости полимера при данной температуре и лежащей на линии ликвидуса фазовой диаграммы полимер–растворитель. Поскольку растворитель принят идеальным, разбавление растворов с концентрацией меньше, чем *B*, не сопровождается тепловыми эффектами.

Для частично кристаллического полимера точка *B* соответствует энталпии плавления, которая меньше, чем для полностью кристаллического образца. При добавлении в систему растворителя он вначале распределяется в аморфной части, количество кристаллов остается неизменным, и  $\Delta H_{\text{разб}}$  не изменяется с составом вплоть до точки *G*, где концентрация раствора в аморфной фазе становится равной пределу растворимости полимера при данной температуре. В смесях, в которых концентрация полимера меньше, чем в точке *G*, количество кристаллов пропорционально уменьшается, и  $\Delta H_{\text{разб}}$  также снижается вплоть до точки *D*, которая соответствует пределу растворимости частично кристаллического полимера.

Положение точки *G* на графике может быть определено следующим образом. Пусть  $\kappa$  – степень кристалличности полимера, а  $(1 - \kappa)$ , следовательно, доля аморфной части.  $D$  – это предел растворимости полимера, т.е.  $\omega_D$  – массовая доля полимера в насыщенном растворе. Тогда чтобы аморфная часть полимера стала представлять собой раствор, насыщенный относительно кристаллов, потребуется добавить к ней  $(1 - \kappa)(1 - \omega_D)$  растворителя. Следовательно, абсцисса точки *G* на графике равна  $(1 - (1 - \kappa)(1 - \omega_D))$ . Если степень кристалличности рассчитывается как отношение энталпии плавления частично кристаллического полимера к энталпии плавления полностью кристаллического образца, нетрудно показать, что точка *G* лежит на пересечении наклонной линии от точки *D* до энталпии плавления 100% кристаллов и горизонтальной линии, выходящей из точки *B*.

Таким образом, чтобы вычленить вклад разрушения кристаллической решетки при растворе-

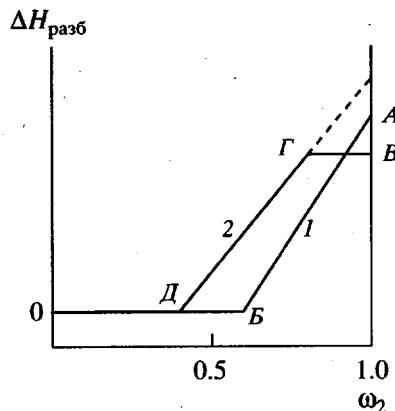


Рис. 3. Схематичная концентрационная зависимость энталпии разбавления растворов полностью (1) и частично (2) кристаллического полимера в идеальном растворителе.

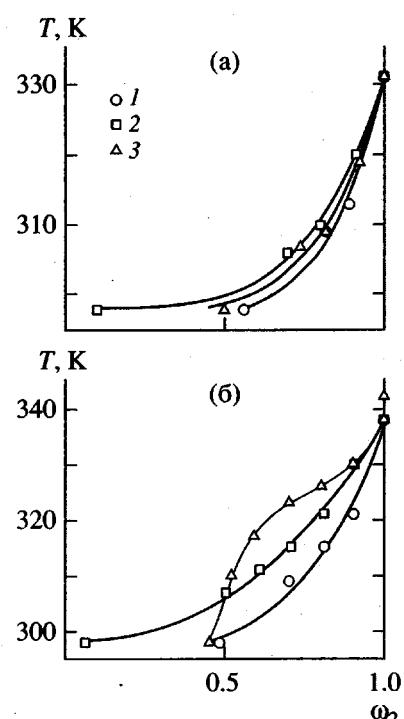


Рис. 4. Фазовые диаграммы растворов ПЭГ (а) и ПЭО (б) в воде (1), толуоле (2) и в хлороформе (3).

рении, необходимо иметь данные об энталпии плавления полимера, степени его кристалличности и концентрации насыщенного раствора при температуре опыта.

Для всех исследованных систем методом сканирующей калориметрии были получены фазовые диаграммы, приведенные на рис. 4. Видно, что они представляют собой линии ликвидуса. Во всех случаях линия ликвидуса для более высокого

**Таблица 1.** Параметры, используемые для расчета вклада плавления кристаллов полимера в энталпии разбавления растворов ПЭО и ПЭГ

Система	$\omega_2$ в насыщенном растворе при 298 К	$\kappa, \%$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
ПЭГ–вода	0.56	92.6	188
ПЭО–вода	0.48	64.5	131
ПЭГ–толуол	0.10	92.6	188
ПЭО–толуол	0.06	64.5	131
ПЭГ–хлороформ	0.50	92.6	188
ПЭО–хлороформ	0.45	64.5	131

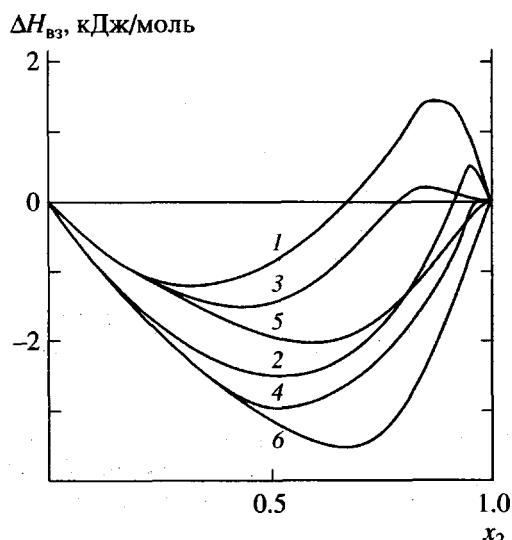
молекулярного ПЭО лежит выше, чем для ПЭГ. С использованием фазовых диаграмм были определены значения концентрации насыщенных растворов при 298 К, которые приведены в табл. 1. Там же даны значения энталпии плавления ПЭО и ПЭГ, измеренные методом сканирующей калориметрии, и степень кристалличности полимеров, рассчитанная по соотношению энталпий плавления данных образцов и ПЭО 100%-ной кристалличности (+203 Дж/г), взятой из работы [14].

Приведенные в табл. 1 параметры были использованы для расчета вклада разрушения кристаллической решетки в энталпии разбавления ПЭГ и ПЭО во всей области составов. При расчете использовали значения теплоты плавления, из-

меренные при температуре плавления и пренебрегали ее зависимостью от температуры, поскольку для ПЭГ и ПЭО температура плавления выше комнатной всего на 20–40 К. Можно полагать, что такая разница мало сказывается на энергии межмолекулярных связей в кристаллах полимера, разрушающихся при плавлении. Полученные значения вклада кристалличности были вычтены из экспериментальных величин  $\Delta H_{\text{разб}}$ , и на основании исправленных значений по формуле (2) были рассчитаны величины средней мольной энталпии взаимодействия ПЭО и ПЭГ с растворителями во всей области составов  $\Delta H_{\text{вз}}$ . Эта величина представляет собой энталпию смешения с растворителями гипотетических образцов ПЭО и ПЭГ, полностью аморфных при температуре опыта.

Концентрационные зависимости  $\Delta H_{\text{вз}}$  от мольной доли звеньев полимера  $x_2$  для растворов ПЭО и ПЭГ в воде, толуоле и в хлороформе при 298 К представлены на рис. 5. Значения  $\Delta H_{\text{вз}}$  по абсолютной величине достигают 1–4 кДж/моль, что характерно для систем с донорно-акцепторными межмолекулярными взаимодействиями между компонентами [15]. Во всех системах донором электронной пары, по-видимому, выступает эфирный атом кислорода звена полимера, а акцепторами являются атомы водорода молекулы воды,  $\pi$ -электронная система ароматического кольца толуола и атом водорода молекулы хлороформа [15].

Из рис. 5 видно, что кривые  $\Delta H_{\text{вз}}$  полностью лежат в области отрицательных значений для растворов в хлороформе, а для растворов в воде и толуоле знак  $\Delta H_{\text{вз}}$  изменяется: на большей части концентрационной шкалы со стороны малых и средних концентраций полимера значения  $\Delta H_{\text{вз}}$  отрицательны, а в области высоких концентра-



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости средней мольной энталпии взаимодействия в системах ПЭО–вода (1), ПЭГ–вода (2), ПЭО – толуол (3), ПЭГ–толуол (4), ПЭО–хлороформ (5) и ПЭГ–хлороформ (6) при 298 К.

Таблица 2. Сопоставление  $\Delta H_{\text{вз}}$  ПЭГ, ПЭО и их низкомолекулярных аналогов [17] с растворителями

Система	$\Delta H_{\text{вз}} \text{ макс}$	$\Delta H_{\text{вз}} \text{ мин}$
	кДж/моль	
ПЭГ–вода	0.505	-2.5
ПЭО–вода	1.5	-1.5
Диметиловый эфир этиленгликоля–вода	0.288	-1.35
ПЭГ–хлороформ	0	-3.5
ПЭО–хлороформ	0	-2.0
Диметиловый эфир этиленгликоля–хлороформ	0	-4.9

ций полимера – положительны. В целом можно отметить следующие закономерности.

Во-первых, как для ПЭО, так и для ПЭГ значения  $\Delta H_{\text{вз}}$  в разных растворителях близки между собой вплоть до  $x_2 \approx 0.2$ –0.4. При больших концентрациях экзотермические эффекты взаимодействия увеличиваются в ряду вода, толуол, хлороформ. Это не означает, что в указанном ряду возрастает энергия межмолекулярных связей, образуемых звенями полимера и молекулами растворителей. Скорее такой характер зависимости обусловлен тем, что в указанном ряду ослабевают связи между молекулами самих растворителей: от водородных связей в воде до относительно слабых  $\pi$ – $\pi$ -связей в толуоле и ван-дер-ваальсовых диполь–дипольных взаимодействий в хлороформе [16]. Поскольку по определению  $\Delta H_{\text{вз}}$  представляет собой разность энталпий раствора и чистых компонентов, уменьшение энергии когезии последних приводит к увеличению отрицательных значений  $\Delta H_{\text{вз}}$ .

Во-вторых, для всех растворителей кривые  $\Delta H_{\text{вз}}$  для высокомолекулярного ПЭО лежат выше, чем для низкомолекулярного ПЭГ. По-видимому, это обусловлено энергией когезии самого полимера, которая возрастает с увеличением его ММ.

Полученные значения  $\Delta H_{\text{вз}}$  хорошо согласуются с литературными данными [17, 18] по энталпии смешения в аналогичных низкомолекулярных системах – как по величинам (что видно из данных, приведенных в табл. 2), так и по характеру концентрационных зависимостей. В частности, это касается знакопеременного характера кривых  $\Delta H_{\text{вз}}$  для растворов в воде. Такой вид зависимостей типичен для водных растворов циклических простых эфиров и кетонов [17, 18]. Высказывается мнение [18], что отрицательные значе-

ния  $\Delta H_{\text{вз}}$  в данном случае связаны главным образом не с сильным специфическим взаимодействием с водой, поскольку эфирный атом кислорода образует менее прочные водородные связи, чем существующие в самой воде, а с явлением гидрофобной гидратации, т.е. включением молекул растворенного вещества в полости ажурной структуры воды. В области малых и средних концентраций растворенного вещества эти эффекты преобладают, и в растворе сохраняются ассоциаты молекул воды с упрочненной структурой, что часто называют образованием айсбергов (iceberg formation). В области высоких концентраций растворенного вещества структура воды окончательно разрушается, что приводит к изменению знака  $\Delta H_{\text{вз}}$ .

По-видимому, в водных растворах ПЭО и ПЭГ наблюдается та же картина. Полученные экспериментальные данные согласуются с представлениями о гидрофобном характере гидратации ПЭО и ПЭГ в воде [19]. В хлороформе структурообразование растворителя посредством донорно-акцепторных связей отсутствует, поэтому взаимодействие полимеров с растворителем во всей области составов сопровождается выделением тепла, обусловленным, по-видимому, специфическими донорно-акцепторными связями между звенями полимера и молекулами хлороформа. Следует отметить, что гидрофобные, а в общем случае и сольвофобные, эффекты наблюдаются в таких системах, в которых растворитель ассоциирован специфическими взаимодействиями, чего нет в хлороформе. В связи со сказанным выше представляют интерес значения  $\Delta H_{\text{вз}}$  для растворов ПЭО и ПЭГ в толуоле, которые обнаруживают общие черты с аналогичными зависимостями для водных растворов. Это позволяет предположить, что растворение ПЭО в толуоле (что само по себе представляет нетривиальный

факт, поскольку полимер является полярным, а растворитель неполярным) может быть обусловлено структурированием самого растворителя и образованием сольвофобных структур в растворе, стабилизованных в области малых и средних концентраций полимера и разрушающихся в области его высоких концентраций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tager A.A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Malcolm G.N., Rowlinson J.S. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 951.
3. Lakhanpal M.L., Lal M., Sharma R.K. // Indian J. Chem. 1965. V. 3. № 12. P. 547.
4. Lakhanpal M.L., Taneja H.L., Sharma R.K. // Indian J. Chem. 1966. V. 4. № 1. P. 12.
5. Lakhanpal M.L., Kapoor V., Sharma R.K. // Indian J. Chem. 1966. V. 4. № 1. P. 59.
6. Lakhanpal M.L., Parashar R. // Indian J. Chem. A1983. V. 22. № 1. P. 59.
7. Maron S.N., Felisco F.E. // J. Macromol. Sci. B. 1972. V. 6. № 1. P. 79.
8. Shonert H., Monshausen F. // Colloid and Polym. Sci. 1980. V. 258. № 5. P. 578.
9. Daoust H., St Cyr D. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 596.
10. Koller J., Killmann E. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 12. S. 3579.
11. Nakayama H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. P. 1683.
12. Волынская А.В., Годовский Ю.К., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1059.
13. Tager A.A., Dombeck J.C. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 69.
14. Broun W., Hellwege K.H., Knappe W. // Kolloid. Z. und Z. fur Polymere. 1967. B. 215. № 2. S. 10.
15. Tager A.A. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 1993.
16. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
17. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.
18. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
19. Kjelander R., Florin E. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 9. P. 2053.

### Enthalpy of Interaction of Crystalline Poly(ethylene oxide) with Water, Toluene, and Chloroform

A. P. Safronov and A. A. Kovalev

*Ural State University,  
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia*

**Abstract**—The enthalpies of dissolution of crystalline PEO ( $M = 1.7 \times 10^6$ ) and PEG ( $M = 3 \times 10^3$ ) and the enthalpies of dilution of their homogeneous solutions and heterogeneous mixtures with water, toluene, and chloroform in excess of the corresponding solvents at 298 K were measured. The values of the enthalpy of mixing were calculated for the entire composition range, including the contributions from the component interaction and the destruction of crystal lattice of semicrystalline polymers. A procedure for the separation of these contributions based on the phase diagrams of mixtures and the values of the enthalpies of polymer fusion was proposed. The obtained values of the enthalpy of interaction of PEO and PEG with the solvents agree with the published data on the enthalpy of mixing in the corresponding low-molecular-mass systems both in the sign and in the value of the change in enthalpy as well as in the pattern of its concentration dependence. The enthalpy of interaction is negative for the solutions in chloroform over the entire composition range and for the solutions in water and toluene at low and moderate polymer concentrations. The exothermal effect of interaction increases upon passing from aqueous solutions to the solutions in toluene and chloroform as well as upon a decrease in the polymer molecular mass.