

УДК 541.64:539.2:536.7

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. А. К. Дадиванян*, О. В. Ноа**

*Московский государственный областной университет
105005 Москва, ул. Радио, 10а

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 25.05.2006 г.
Принята в печать 10.08.2006 г.

Концепция ближнего ориентационного порядка применена для расчета термодинамических характеристик растворов полимеров в рамках решеточной модели. Показано, что учет ближнего ориентационного порядка позволяет объяснить отрицательные значения энтропии смешения и существование нижней критической температуры растворения как в растворах полимеров, так и в растворах низкомолекулярных соединений. Установлено, что системы с нижней критической температурой смешения могут существовать уже при небольшом увеличении степени ориентационного порядка в растворах по сравнению со значениями этой величины в компонентах.

Известно, что в растворах полимеров существует корреляция ориентаций полимерных цепей и окружающих их молекул растворителя – ближний ориентационный порядок полимер–растворитель [1–3]. Ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей существенно влияет на оптические [1–5], спектральные [6], электрические [7, 8] и релаксационные [9–12] свойства макромолекул и молекул растворителя, теплоту плавления растворителя в системе полимер–растворитель [13]. Мы попытались выяснить, нельзя ли использовать концепцию ближнего ориентационного порядка для объяснения некоторых особенностей термодинамического поведения растворов полимеров, в частности уменьшение энтропии при растворении ($\Delta S_{\text{см}} < 0$), наличие НКТР, которые не объясняются в рамках статистических теорий [14–16]. Хотя в ряде работ были сделаны попытки учета влияния изменения ориентационного порядка полимер–растворитель при образовании раствора на энтропию смешения, в них не рассматривались параметры, характеризующие ориентационный порядок [17, 18].

Существование НКТР теоретически анализировалось с помощью закона соответственных состояний и приведенных величин, таких как приве-

денное давление, приведенная энтропия и другие, которые не являются молекулярными характеристиками [19, 20].

В нашей работе мы использовали традиционный подход – решеточную модель, введя в нее учет ориентационных состояний полимерных цепей и молекул растворителя.

Для построения корректной модели важно представлять, насколько может быть велик вклад ориентированных молекул растворителя в основные характеристики термодинамического поведения раствора. Для этого необходимо оценить, какая доля растворителя находится в ориентированном состоянии.

Исследование зависимости оптической анизотропии макромолекул от концентрации полимера методами динамического двойного лучепреломления и фотоупругости показывает, что относительно полимерной цепи могут ориентироваться только молекулы растворителя, образующие вокруг нее монослой [5, 21, 22].

Для выяснения того, насколько ориентация молекул растворителя зависит от окружающих молекул, в работе [23] было проведено исследование оптической анизотропии ПВА в смешанных растворителях бензол–циклогексанон, бензол–тетрахлорметан, толуол–тетрахлорметан.

E-mail: olganoah@inbox.ru (Ноа Ольга Викторовна).

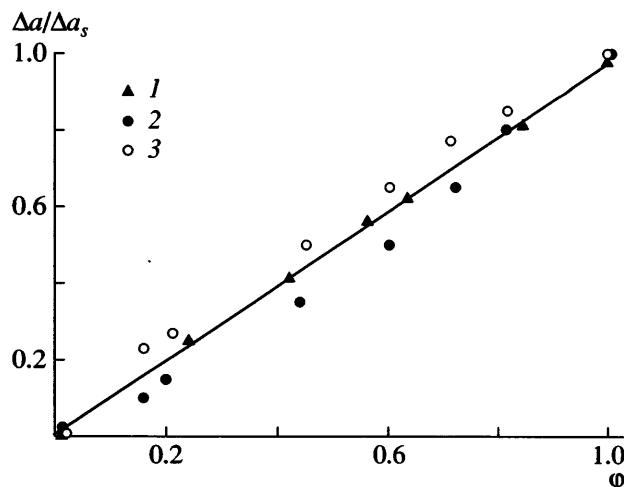


Рис. 1. Зависимость относительного вклада анизотропного растворителя в измеряемую величину сегментной анизотропии ПВА от объемной доли ϕ анизотропного растворителя для систем толуол–тетрахлорметан (1), бензол–тетрахлорметан (2) и бензол–циклогексанон (3).

Зависимости относительной избыточной сегментной оптической анизотропии ПВА, вносимой анизотропным растворителем, от состава смешанного растворителя, молекулы одного из компонентов которого являются оптически анизотропными (бензол, толуол), а молекулы другого – изотропными (тетрахлорметан) или малоАнизотропными (циклогексанон), приведены на рис. 1. Как видно, величина оптической анизотропии ПВА в системе тетрахлорметан–толуол расстет прямо пропорционально объемной доле анизотропного растворителя. Линейная зависимость избыточной анизотропии от объемной доли анизотропного растворителя означает, что соседние молекулы не влияют на ориентацию молекул растворителя относительно полимерной цепи.

Небольшие отклонения от линейности, наблюдаемые для систем бензол–тетрахлорметан, бензол–циклогексанон, могут быть объяснены избирательной сорбцией, что подтверждается данными по характеристической вязкости.

Таким образом, взаимодействие полимерной цепи с изолированной молекулой растворителя можно рассматривать, не учитывая влияния окружающего растворителя. Определим теперь распределение ориентаций молекул растворителя. Для этого надо рассчитать энергию взаимодей-

ствия молекулы растворителя с полимерной цепью.

В качестве примера была исследована система ПИБ–бензол, для которой характерно наличие двух критических температур растворения – верхней (297 К) и нижней (433 К) [24, 25].

Вычисления проводили методом атом-атомных потенциалов с учетом внутреннего вращения вокруг единичных связей. Рассчитывали энергию взаимодействия между молекулой растворителя и участком полимерной цепи и проводили минимизацию энергии. Ближний порядок макромолекулы в растворе аналогичен ее дальнему порядку в кристаллическом состоянии [26], поэтому рассматривалась спираль 8_5 [27].

Для расчетов брали участок цепи длиной 20 Å. Группы CH, CH₂ и CH₃ заменили модельными атомами, энергия взаимодействия которых хорошо описывает взаимодействие указанных групп [28]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование. Энергию взаимодействия молекул представляли в виде суммы энергий взаимодействия между атомами полимера и растворителя, которую рассчитывали по соотношению

$$E_{ij} = A/R_{ij}^{12} + B/R_{ij}^6, \quad (1)$$

где R – расстояние между атомами i и j , $A = 1.15 \times 10^{10}$ Дж моль⁻¹ Å¹², $B = -5.3 \times 10^6$ Дж моль⁻¹ Å⁶.

Положение центра масс молекулы бензола относительно углеводородной цепи определяли в цилиндрической системе координат Z, r, α , ось которой совпадает с осью спирали. Взаимная ориентация молекул характеризуется углами Эйлера θ , Φ и ψ . Симметрия молекул позволила менять θ и Φ с шагом 15° в пределах 0°–90° (θ) и –90°...+90° (Φ), α – с шагом 30° в интервале (0°, 360°). Величину ψ считали равной 0° и 30°, значение Z брали равным 10 Å, а исходное значение r – равным 5 Å. Для данных значений θ , Φ , ψ , Z и α находили r , при котором энергия взаимодействия минимальна. Проведение минимизации по r обусловлено тем, что в растворе молекулы плотно упакованы, и мы можем рассмотреть только состояния, соответствующие плотной упаковке.

Вычисления показали существенную зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов θ и Φ . Это означает, что вероятность реализации ориентаций с различными значениями указанных углов также сильно различается. Разобьем телесный угол на равные сегменты со сторонами $\Delta\theta = 15^\circ$, $\Delta\Phi = 15^\circ$. Поскольку зависимость E от θ и Φ является монотонной, будем считать, что в каждом из сегментов величина энергии остается постоянной и равной ее значению в центре сегмента. Пользуясь функцией распределения Больцмана и зная величину E , можно определить вероятность ориентации с данными значениями θ_i и Φ_k :

$$W_{ik} = \frac{e^{-\frac{E_{ik}}{kT}} \sin \theta_i \Delta\theta \Delta\Phi}{\sum_{i,k} e^{-\frac{E_{ik}}{kT}} \sin \theta_i \Delta\theta \Delta\Phi} \quad (2)$$

Значения W_{ik} для температур 297 (ВКТР) и 433 К (НКТР) приведены на рис. 2. Видно, что как при 297 К, так и при 433 К величина W_{ik} сильно зависит от взаимной ориентации молекул растворителя и полимерной цепи, причем вероятность реализации некоторых состояний намного больше вероятности реализации остальных. Можно исключить те ориентации, вероятность которых значительно меньше максимальной. Если считать в исследованной нами системе реализующимися только те состояния, вероятность которых ΔW_{ik} отличается от максимального значения не более чем на порядок, исключенной оказывается половина состояний. При этом суммарная вероятность реализации данных состояний равна 0.1. Если исключить состояния с $\Delta W_{ik} < 0.2(\Delta W_{ik})_{\max}$, то исключенными оказываются $3/4$ состояний с суммарной вероятностью 0.2. В чистом бензole, как показали исследования деполяризации рассеяния света и эффекта Керра, при 297 К степень ориентационного порядка выше, чем в его растворах. С повышением температуры ближний ориентационный порядок разрушается, и при температурах, близких к критической, распределение молекул по ориентациям становится хаотическим, т.е. все ориентации равновероятны и реализуются все ориентационные состояния [29, 30].

Таким образом, ориентационный порядок в растворе может быть выше, чем в чистой жидкости.

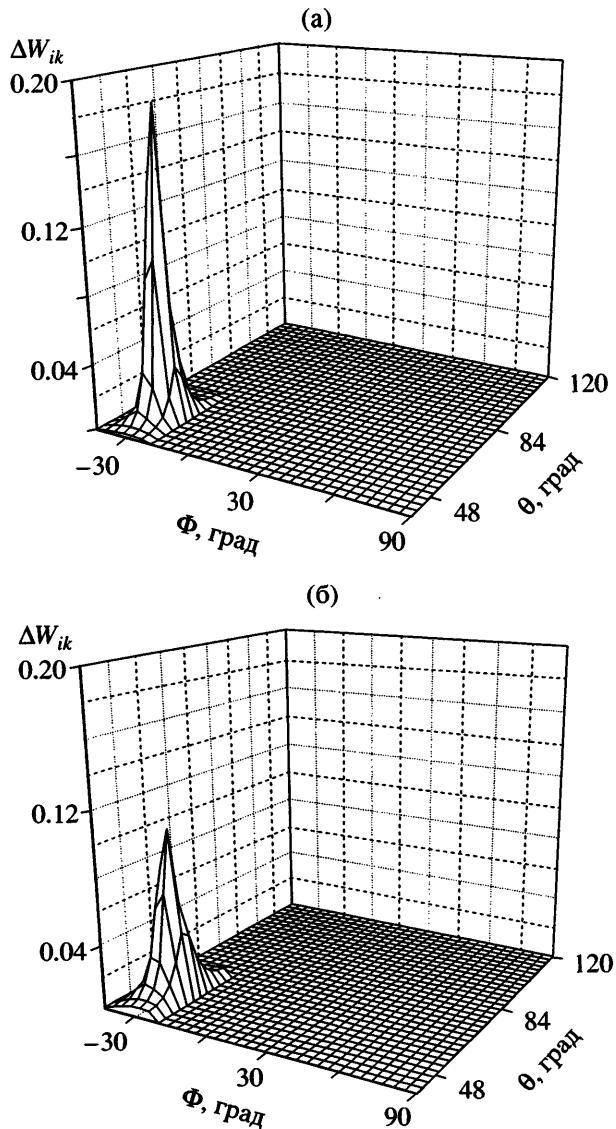


Рис. 2. Зависимость вероятности фиксированной ориентации молекулы растворителя ΔW_{ik} от величин углов θ и Φ для $T = 297$ (а) и 433 К (б).

сти, что объясняет наблюдаемое в эксперименте уменьшение энтропии смешения [25, 31].

Это означает, что при 297 К числа ориентационных состояний в бензole и в системе ПИБ–бензол могут отличаться незначительно, а при 433 К число ориентационных состояний в чистом бензole значительно больше, чем в системе ПИБ–бензол.

Определим энтропию смешения при растворении, применяя известный подход Гильдебранда и Флори [32]. В случае малых молекул

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right), \quad (3)$$

где n_1 – число молекул первого компонента, n_2 – число молекул второго компонента, или

$$\Delta S_{\text{см}} = -k(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (4)$$

(N_1 – мольная доля первого компонента, N_2 – мольная доля второго компонента).

Рассмотрим, как можно учесть в энтропии смешения вклад, обусловленный изменением ориентационного порядка компонентов при образовании раствора. Пусть взаимная ориентация молекул до смешения характеризуется числами состояний α_1 и α_2 , а после смешения – числами β_1 и β_2 , где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму компоненту соответственно. Тогда число ориентационных состояний до растворения будет равно $\alpha_1^{n_1} \alpha_2^{n_2}$, а после растворения – $\beta_1^{n'_1} \beta_2^{n'_2}$, где n'_1 и n'_2 – количества молекул компонентов 1 и 2 с числами ориентационных состояний в растворе β_1 и β_2 соответственно. Заметим, что n'_1 изменяется от $n'_1 = n_2 Z_{02} N_1$ (при $n_1 \gg n_2$) до $n'_1 = n_1$, аналогично n'_2 изменяется от $n'_2 = n_1 Z_{01} N_2$ (при $n_2 \gg n_1$) до $n'_2 = n_2$. Здесь Z_{01} и Z_{02} – координационные числа молекул компонентов 1 и 2 соответственно.

Вклад в энтропию смешения, обусловленный изменением ориентационного порядка, определяется как

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{оп}} = k \left(n'_1 \ln \frac{\beta_1}{\alpha_1} + n'_2 \ln \frac{\beta_2}{\alpha_2} \right) \quad (5)$$

Тогда полная энтропия смешения будет равна:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= \Delta S_{\text{см}}^{\text{поз}} + \Delta S_{\text{см}}^{\text{оп}} = \\ &= -k(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) - k \left(n'_1 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + n'_2 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) = \\ &= -k \left\{ \ln \left[N_1^{n'_1} \left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} \right] + \ln \left[N_2^{n'_2} \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)^{n'_2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta S_{\text{см}}^{\text{поз}}$ – вклад в энтропию смешения, обусловленный изменением позиционного порядка,

$\Delta S_{\text{см}}^{\text{оп}}$ – вклад в энтропию смешения, обусловленный изменением ориентационного порядка.

Для нахождения условий, при которых энтропия смешения отрицательна, приравняем $\Delta S_{\text{см}}$ к нулю. При этом должно выполняться равенство

$$\ln \left[N_1^{n'_1} \left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} \right] + \ln \left[N_2^{n'_2} \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)^{n'_2} \right] = 0, \quad (7)$$

что приводит к соотношению

$$N_1^{n'_1} \left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} N_2^{n'_2} \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)^{n'_2} = 1 \quad (8)$$

Свободная энергия $\Delta G_{\text{см}}$ равна

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}} \quad (9)$$

Поэтому при $N_1^{n'_1} \left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} N_2^{n'_2} \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)^{n'_2} < 1$ $\Delta S_{\text{см}}$ положительна, и система имеет ВКТР, а при $N_1^{n'_1} \left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} N_2^{n'_2} \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)^{n'_2} > 1$ – отрицательна, и система имеет НКТР.

Для раствора полимера энтропия определится как

$$\begin{aligned} S_{\text{раствора}} &= -k \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + X n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + X n_2} - \right. \\ &\quad \left. - n_2 (X - 1) \ln \frac{Z - 1}{e} - n'_1 \ln \beta_1 - n'_2 X \ln \beta_2 \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь X – отношение объема макромолекулы к объему молекулы растворителя, Z – координационное число участка макромолекулы (сегмента), имеющего объем, равный объему молекулы растворителя, n'_1 – количество молекул растворителя, ориентированных относительно макромолекул, β_1 – число их ориентационных состояний, n'_2 – количество сегментов макромолекулы с числом ориентационных состояний β_2 .

Энтропия полимера до растворения S^* задается выражением

$$S^* = kn_2 \left[\ln X + (X - 1) \ln \frac{Z - 1}{e} - n_2 X \ln \alpha_2 \right], \quad (11)$$

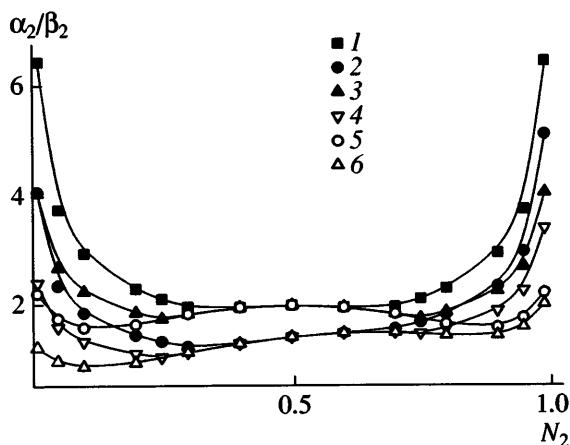


Рис. 3. Зависимости величины α_2/β_2 от массовой доли растворенного вещества N_2 для растворов низкомолекулярных соединений. $Z = 2$ (1, 2), 3 (3, 4) и 6 (5, 6); $\alpha_1/\beta_1 = \alpha_2/\beta_2$ (1, 3, 5) и $2\alpha_2/\beta_2$ (2, 4, 6).

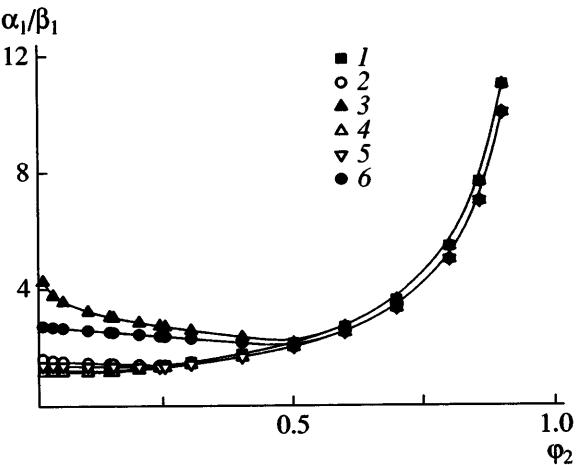


Рис. 4. Зависимости величин α_1/β_1 от объемной доли полимера ϕ_2 . $X = 10$ (1-3) и 300 (4-6). $Z = 6$ (1, 4), 3 (2, 5) и 1 (3, 6).

а энтропия чистого растворителя – формулой

$$S^0 = kn_1 \ln \alpha_1 \quad (12)$$

Введем ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли растворителя и полимера соответственно:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + Xn_2} \quad \text{и} \quad \phi_2 = \frac{Xn_2}{n_1 + Xn_2}$$

В связи с тем, что взаимодействие полимер–растворитель оказывает влияние на ориентацию только тех молекул, которые находятся в первом монослое вокруг полимерной цепи, при тех значениях ϕ_1 , когда весь растворитель входит в первый моносвой, $n'_1 = n_1$. При более высоких концентрациях растворителя $n'_1 = n_2 X Z_0 \phi_1$, где Z_0 – число молекул растворителя, приходящихся на участок макромолекулы, имеющий объем, равный объему молекулы растворителя, а XZ_0 – общее число молекул растворителя, заполняющих первый моносвой. Обработка данных по нескольким десяткам систем показала, что моносвой заполняется при объемной доле полимера 0.1–0.2 [22].

Тогда для энтропии смешения получим выражение

$$\Delta S_{cm} = S_{раствора} - S^* - S^0 = \\ = -k \left[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n'_1 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + n'_2 X \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right] \quad (13)$$

или

$$\Delta S_{cm} = -k \ln \left\{ \phi_1^{n'_1} \left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} \left[\phi_2^{n'_2} \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)^{Xn'_2} \right] \right\} \quad (14)$$

В случае растворения аморфных полимеров, в которых нет массивных боковых групп (ориентационный порядок которых может изменяться при растворении) и не происходят конформационные изменения в основной цепи и в боковых группах, можно пренебречь вкладом ориентации макромолекулярных цепей в энтропию смешения и считать $\alpha_2 = \beta_2$. Тогда

$$\Delta S_{cm} = -k \ln \left[\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} \phi_1^{n'_1} \phi_2^{n'_2} \right] \quad (15)$$

Условие $\Delta S_{cm} = 0$ приводит к выражению

$$\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} \phi_1^{n'_1} \phi_2^{n'_2} = 1 \quad (16)$$

При значениях $\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} \phi_1^{n'_1} \phi_2^{n'_2} < 1$ величина ΔS_{cm} положительна, а при $\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)^{n'_1} \phi_1^{n'_1} \phi_2^{n'_2} > 1$ – отрицательна, т.е., как и для низкомолекулярных соединений, в первом случае растворение происходит при повышении температуры, и система имеет ВКТР, а во втором – при понижении температуры, и система имеет НКТР.

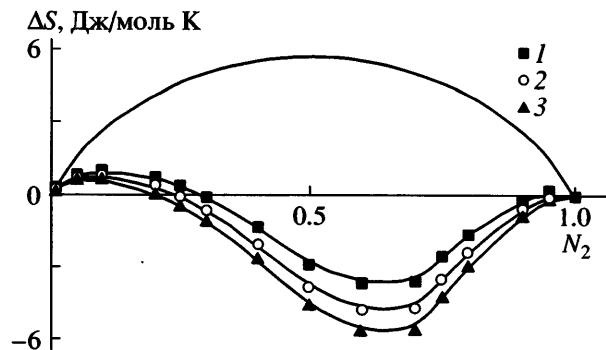


Рис. 5. Зависимость энтропии смешения от массовой доли растворенного низкомолекулярного соединения. $Z_1 = 2$, $Z_2 = 1$; $\alpha_1/\beta_1 = 2$; $\alpha_2/\beta_2 = 4$ (1), 5 (2) и 6 (3); верхняя кривая – без учета ориентации.

Величины α_i/β_i определяют границы областей с ВКТР и НКТР.

Проанализируем, при каких значениях α_i/β_i величина ΔS_{cm} положительна, т.е. система имеет ВКТР, а при каких отрицательна, что дает НКТР.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости величин α_i/β_i от N_2 для растворов низкомолекулярных соединений (рис. 3) и от φ_2 для системы ПИБ–бензол (рис. 4), при которых $\Delta S_{cm} = 0$. Как видно, системы с отрицательными значениями энтропии смешения (с НКТР) могут существовать при достаточно низких значениях α_i/β_i , т.е. при небольшом превышении степени ориентационного порядка в растворе по сравнению со значением этой величины в компонентах.

Рассмотрим, какие разумные значения можно принять для отношения α_i/β_i . Величина α_1/β_1 для системы ПИБ–бензол, как и для других систем, принимает различные значения с разными вероятностями. Поэтому для величин $\ln \alpha_i$ и $\ln \beta_i$, входящих в уравнения (6) и (13), необходимо брать средние значения, равные

$$\overline{\ln \alpha_i} = \sum_k w_k \ln \alpha_k \quad (17)$$

$$\overline{\ln \beta_i} = \sum_k w_k \ln \beta_k$$

Если считать, что при 433 К все ориентационные состояния молекул чистого растворителя

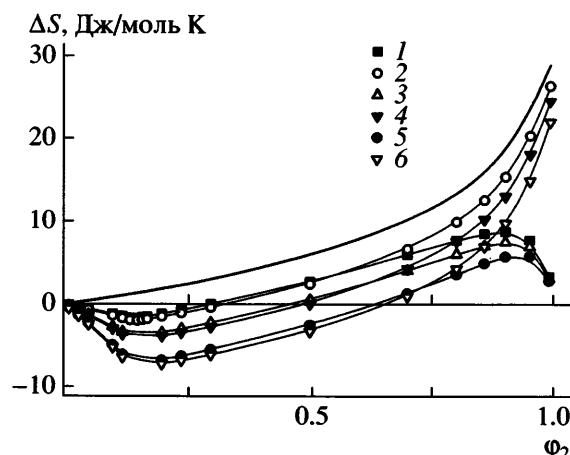


Рис. 6. Зависимость энтропии смешения от объемной доли полимера. $Z = 6$; $\alpha/\beta = 1.5$ (1, 2), 2 (3, 4) и 3 (5, 6); $X = 10$ (1, 3, 5) и 300 (2, 4, 6); верхняя кривая – без учета ориентации.

равновероятны, обработка данных, приведенных на рис. 2, приводит к значению $\overline{\ln \alpha_1} - \overline{\ln \beta_1} \approx 1.9$. Это значение является максимальным, так как любая “организация” молекул бензола приведет к его уменьшению.

На рис. 5 и 6 приведены зависимости энтропии смешения от массовой и объемной доли растворенного вещества при растворении низкомолекулярных соединений и полимеров. Для сравнения там же показаны зависимости $\Delta S_{cm} = f(N_2)$ и $\Delta S_{cm} = f(\varphi_2)$, полученные без учета ближнего ориентационного порядка. Из рисунков следует, что при учете ориентационного порядка и для низкомолекулярных соединений, и для полимеров в определенной области концентраций энтропия смешения принимает отрицательные значения, тогда как без его учета $\Delta S_{cm} > 0$ во всей области концентраций.

Используя зависимость энталпии смешения от концентрации

$$\Delta H \sim Z\varphi_2 n_1, \quad (18)$$

мы рассчитали зависимости $T_{cm} = \Delta H/\Delta S$ от концентрации и нашли относительные значения НКТР (рис. 7 и 8). Заметим, для того чтобы рассчитать точные значения НКТР и сравнить их с известными из литературы экспериментальными величинами, необходимо знать величину ΔH вблизи критической точки. Поскольку мы не располагали такими данными, расчет НКТР проведен с точностью до константы. Как видно на ри-

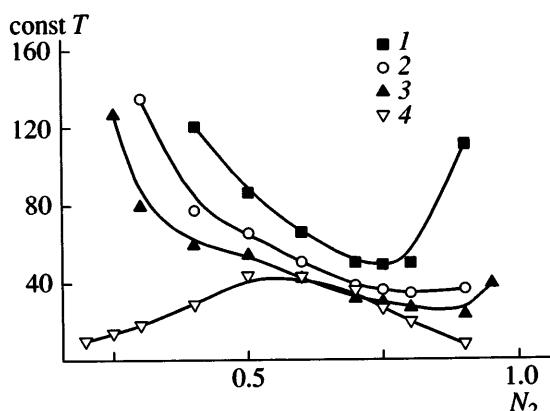


Рис. 7. Зависимость критической температуры растворения от концентрации для низкомолекулярных соединений. $Z_1 = 2$; $Z_2 = 1$; $\alpha_1/\beta_1 = 2$; $\alpha_2/\beta_2 = 4$ (1), 5 (2) и 6 (3); 4 – без учета ориентации.

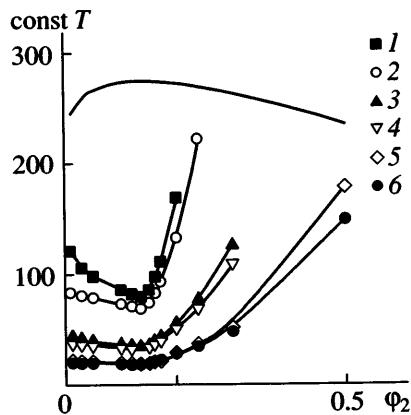


Рис. 8. Зависимость критической температуры растворения от объемной доли полимера. $Z = 6$; $\alpha/\beta = 1.5$ (1, 2), 2 (3, 4) и 3 (5, 6); $X = 10$ (1, 3, 5) и 300 (2, 4, 6); верхняя кривая – без учета ориентации.

сунках, величины $\Delta S_{\text{см}}$ и $T_{\text{кр}}$ зависят от молекулярной массы и отношений α_i/β_i и принимают значения, близкие к известным из эксперимента [31].

Таким образом, учет ближнего ориентационного порядка позволяет объяснить отрицательные значения энтропии смешения и существование НКТР как в растворах полимеров, так и в растворах низкомолекулярных соединений. Системы с отрицательными значениями энтропии смешения, т.е. с НКТР, могут существовать уже при небольшом увеличении степени ориентационного порядка в растворах по сравнению со значениями этой величины в компонентах. НКТР смешена в сторону

большей концентрации компонента, степень ориентационного порядка в котором при растворении увеличивается больше. При отсутствии конформационных изменений в макромолекулах НКТР находится в области низких концентраций полимера. Нижняя критическая температура растворения уменьшается с ростом α_i/β_i и с ростом молекулярной массы.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.А. Платэ, А.А. Литмановичу и Е.А. Литманович за полезное обсуждение и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжеев Г.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1063.
- Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Открытия. Изобретения. 1987. № 43.
- Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1359; А. 1999. Т. 41. № 12. С. 1999.
- Frisman E.V., Dadivyan A.K. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 1001.
- Дадиванян А.К., Ноа О.В. // Вестн. Московского государственного областного университета. 2004. № 1–2. С. 48.
- Dadivyan A.K. // Polym. Prepr. 1975. Т. 16. № 2. Р. 654.
- Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 1. С. 28.
- Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. P. 575.
- Дадиванян А.К., Джавашян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 674.
- Платэ Н.А., Шибаев В.П., Тальрозе Р.В. // Успехи химии и технологии полимеров. М.: Химия, 1973. С. 127.
- Platé N.A., Shibaev V.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1974. V. 8. P. 117.
- Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley 1995.
- Дадиванян А.К., Ноа О.В., Киракосян Л.Х. // Вестн. Московского государственного областного университета. Труды Центра фундаментальных научных исследований. 2004. № 2. С. 23.

14. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
15. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2003.
16. Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H. Makromolekulare Chemie. Basel; Boston; Berlin: Birkhauser Verlag, 2003.
17. Munster A. Die Physik der Hochpolymeren. Berlin; Gottingen; Heidelberg: Springer, 1953. В. 2.
18. Пригожин И. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
19. Prigogine J., Trappeniers N., Mathod V. // Disc. Faraday Soc. 1953. № 15. P. 93.
20. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3507.
21. Дадиванян А.К., Гарифян В.Х., Саркисян Ж.А., Асланян В.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 745.
22. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Новикович В.М. // Вестн. Московского педагогического университета. 2002. № 5. С. 144.
23. Дадиванян А.К., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 1499.
24. Krigbaum W.R., Flory P.J. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. № 1. P. 37.
25. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1977.
26. Птицын О.Б., Шаронов Ю.А. // Журн. техн. физики. 1957. Т. 27. № 9. С. 2762.
27. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
28. Katz L., Levinthal S. // Ann. Rev. of Biophys. Bioeng. 1972. V. 1. P. 465.
29. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977.
30. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984.
31. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
32. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.

Short-Range Orientational Order and Thermodynamic Properties of Polymer Solutions

A. K. Dadivanyan^a and O. V. Noa^b

^a Moscow State Regional University,
ul. Radio 10a, Moscow, 105005 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: olganoah@inbox.ru

Abstract—The concept of short-range orientational order was applied to the calculation of thermodynamic characteristics of polymer solutions in terms of the lattice model. It was shown that allowance for short-range order makes it possible to explain negative values of entropy of mixing and the existence of lower critical solution temperature in both polymer solutions and solutions of low-molecular-mass compounds. It was found that systems with lower critical solution temperature can exist even when the degree of orientational order in solutions slightly increases as compared with the corresponding values of this parameter in their components.