

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.6

DOI: 10.22227/2305-5502.2018.1.6

РАЗВИТИЕ РАСЧЕТНОЙ СХЕМЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ СМЕСИ ПОЛИМЕРА С РАСТВОРИТЕЛЕМ

А.В. Мацевич, О.М. Ворожейкина

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26*

Предмет исследования: одним из перспективных направлений в области физики полимеров является разработка расчетных схем, позволяющих количественно оценивать свойства полимеров. В настоящей работе предложена расчетная схема для количественной оценки температуры кипения растворов полимера в органическом растворителе. Схема основана на химическом строении полимера и растворителя. Для компонентов рассчитывается параметр растворимости Гильдебранда, скрытая теплота испарения и температура кипения растворителя.

Цели: получить уравнение, связывающее температуру кипения раствора полимера в выбранном растворителе с температурой кипения чистого растворителя, молекулярными массами повторяющегося звена полимера и молекулы растворителя, весовой долей полимера в растворе, параметром растворимости Гильдебранда и молярным объемом повторяющегося звена полимера.

Материалы и методы: параметр растворимости Гильдебранда раствора и полимера, а также ван-дер-ваальсов объем рассчитывали методом А.А. Аскадского; энтальпию испарения растворителя при температуре кипения выражали через параметр растворимости Гильдебранда. Учитывали зависимость энтальпии испарения от температуры. Проведена компьютеризация метода, согласно которой все расчеты проводятся автоматически после занесения в компьютер химической структуры полимера и растворителя.

Результаты: получено уравнение, связывающее эбуллиоскопическую константу раствора полимера малой концентрации с температурой кипения растворителя, молярным объемом растворителя и параметром Гильдебранда. Результаты анализа проверены для системы полистирол/толуол; показана возможность практического применения предлагаемого метода.

Выводы: метод, представленный в данной статье, позволяет без трудоемкого эксперимента предсказывать эбуллиоскопическую константу. В свою очередь, метод дает возможность оценивать молекулярную массу полимера при небольшом ее значении.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: температура кипения растворов, параметр растворимости, скрытая теплота испарения, молекулярная масса полимеров, метод эбуллиоскопии

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мацевич А.В., Ворожейкина О.М. Развитие расчетной схемы для оценки температуры кипения смеси полимера с растворителем // Строительство: наука и образование. 2018. Т. 8. Вып. 1 (27). Ст. 6. Режим доступа: <http://nso-journal.ru>.

THE DEVELOPMENT OF THE CALCULATION MODEL FOR THE ESTIMATION OF THE BOILING POINT OF THE POLYMER-SOLVENT MIXTURES

A.V. Matsevich, O.M. Vorozheykina

*Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU),
26 Yaroslavlshoshe, Moscow, 129337, Russian Federation*

Subject of the study: one of the most promising areas in the field of polymer physics is the development of the calculation models allowing to quantify the properties of polymers. This work provides the calculation model for the quantitative assessment of the boiling point of solutions of polymer in the organic solvent. The model is based on the chemical structure of polymer and solvent. For the components the Hildebrand solubility parameter, the latent heat of vaporization and the boiling point of the solvent are calculated.

Objectives: to generate the equation connecting the boiling point of polymer solution in the chosen solvent with the boiling point of the pure solvent, the molecular weights of the repeating unit of polymer and the molecule of solvent, the weight fraction of polymer in solution, the Hildebrand solubility parameter and the molar volume of the repeating unit of polymer.

Materials and methods: the Hildebrand solubility parameter of solutions and polymers and also the van der Waals volume were calculated using the method of A.A. Askadsky; the enthalpy of vaporization of the solvent at the boiling point was

expressed through the Hildebrand solubility parameter. The dependence of the enthalpy of vaporization from the temperature was taken into consideration. The computerization of the method was implemented, according to which all calculations are performed automatically after entering the information on the chemical structure of polymer and solvent into the computer.

Results: the equation connecting the ebulliometric constant of the low concentration polymer solution with the boiling point of the solvent, the molar volume of the solvent and the Hildebrand parameter was generated. The results of the analysis were checked with regard to the system of polystyrene/toluene; the possibility of practical application of the offered method was shown.

Conclusions: the method presented in this article allows to predict the ebulliometric constant without the performance of the time-consuming experiment. In turn, it gives the chance to estimate the molecular weight of the polymer at its small value.

KEY WORDS: boiling point of solutions, solubility parameter, latent heat of vaporization, molecular weight of polymers, ebulliometric method

FOR CITATION: Matseevich A.V., Vorozheykina O.M. Razvitie raschetnoy skhemy dlya otsenki temperatury kipeniya smesi polimera s rastvoritelem [The development of the calculation model for the estimation of the boiling point of the polymer-solvent mixtures]. Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie [Construction: Science and Education]. 2018, vol. 8, issue 1 (27), paper 6. Available at: <http://nso-journal.ru>. (In Russian)

ВВЕДЕНИЕ

Методы определения молекулярных масс полимеров изложены в ряде учебников и учебных пособиях. Среди этих методов вискозиметрия, светорассеяние, седиментация, эбуллио- и криоскопия, а также ряд других. Однако при описании этих методов вопросы, связанные с предсказанием физических параметров, необходимых для количественной оценки молекулярной массы, как правило, не рассматриваются. К таким характеристикам относятся параметр растворимости Гильдебранда, скрытая теплота испарения, температура кипения растворителя и др. Расчетным методам оценки параметров, которые позволяют осуществлять прогноз поведения растворов полимеров в органических растворителях и целенаправленно подбирать их для растворения полимера заданного химического строения, посвящена данная работа.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Методы количественного анализа физических параметров полимеров и растворителей детально изложены в работах [1–8]. Рассматриваются способы расчета энергии когезии, параметра растворимости Гильдебранда, ван-дер-ваальсова объема повторяющегося звена полимера и молекулы растворителя. Сами методы эбуллиоскопии изложены в учебниках и учебных пособиях [9–19]. Следует отметить, что все методы расчета компьютеризованы и позволяют рассчитывать все параметры в автоматическом режиме на основании химического строения повторяющегося звена полимера и молекулы растворителя, изображенного с помощью специального редактора на экране дисплея.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Проведен теоретический анализ изменения температуры кипения раствора при различной уме-

ренной концентрации полимера, введенного в растворитель. Значение энтальпии испарения растворителя при температуре кипения выражено через параметр растворимости Гильдебранда, который, в свою очередь, зависит от температуры. В результате получено соотношение, связывающее температуру кипения раствора полимера с мольной и весовой долей растворенного полимера. Это позволяет прогнозировать эбуллиоскопическую константу и оценивать молекулярную массу полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрим влияние полимера, растворенного в жидкости, на температуру кипения раствора. Процедура справедлива при умеренной концентрации полимера. В соответствии с правилом о том, что при температуре кипения давление равно внешнему давлению, можем записать

$$P = P_1^0 x_1 = P_{ext}, \quad (1)$$

где P_1^0 — давление растворителя; x_1 — мольная доля растворителя; P_{ext} — внешнее давление.

После логарифмирования и дифференцирования получаем

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T} + \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_{ext}}{\partial T} = 0. \quad (2)$$

Заметим, что производная по температуре равна 0, поскольку $P_{ext} = \text{const}$. Тогда имеем

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = - \frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T}. \quad (3)$$

В соответствии с уравнением Клайперона—Клаузиуса запишем:

$$\frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}, \quad (4)$$

где $\Delta_v H$ — энтальпия испарения растворителя при температуре кипения.

Подставляя уравнение (4) в (3), получаем

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = -\frac{\Delta_v H}{RT^2}. \quad (5)$$

Интегрирование выражения (5) внутри интервала температур от T_0 (когда $x_1 = 1$) до T_1 (когда мольная доля растворителя равна x_1) приводит к следующему уравнению:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_v H \Delta T_b}{RT_0 T_1} \quad (6)$$

или

$$\Delta T_b = -\frac{RT_0 T_1}{\Delta_v H} \ln x_1, \quad (7)$$

где $\Delta T_b = T_1 - T_0$, T_0 — температура кипения растворителя; T_1 — температура кипения раствора.

Выразим уравнение (7) через мольную долю растворенного полимера:

$$\ln(1 - x_2) = -\frac{\Delta_v H \Delta T_b}{RT_0 T_1}. \quad (8)$$

Теперь выразим энтальпию испарения растворителя при температуре кипения $\Delta_v H$ через параметр растворимости δ (параметр Гильдебранда). Этот параметр рассчитывается из следующего уравнения [1–6]:

$$\delta^2 = \frac{E^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s}, \quad (9)$$

где $E^* = kE_0$ — энергия когезии жидкости, уменьшенная во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсов объем молекулы меньше мольного объема; k — коэффициент молекулярной упаковки жидкости.

Величина E^* представлена как

$$E^* = \sum_i \Delta E_i^*,$$

где ΔE_i^* — вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия.

Но параметр растворимости определяется из уравнения

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_0}{V}}, \quad (10)$$

где $\Delta E_0 = \Delta H_0 - RT$; ΔH_0 — скрытая теплота испарения; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; V — мольный объем жидкости.

Используя все эти обозначения, следует записать

$$\frac{\Delta H_0 - RT}{V} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s}. \quad (11)$$

Поскольку параметр растворимости рассчитывается по уравнению (9) при комнатной температуре, как и мольный объем V , получаем

$$\Delta H_0 = V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R298. \quad (12)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_v H &= V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R298 - RT_0 = \\ &= V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R(298 - T_0). \end{aligned} \quad (13)$$

Деля числитель и знаменатель уравнения (13) на T_1 , получаем

$$\ln(1 - x_2) = -\frac{\Delta_v H \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)}{RT_0}. \quad (14)$$

Подставляя уравнение (13) в (14), имеем

$$\begin{aligned} \ln(1 - x_2) &= \\ &= -\frac{\left[V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R(298 - T_0) \right] \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)}{RT_0}. \end{aligned} \quad (15)$$

Уравнение (15) позволяет рассчитывать температуру кипения раствора T_1 , зависящую от мольной доли растворенного вещества x_2 . С этой целью может быть использована следующая корреляция:

$$\ln(1 - x_2) = -\frac{[V\delta^2 + R(298 - T_0)] \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)}{RT_0}. \quad (16)$$

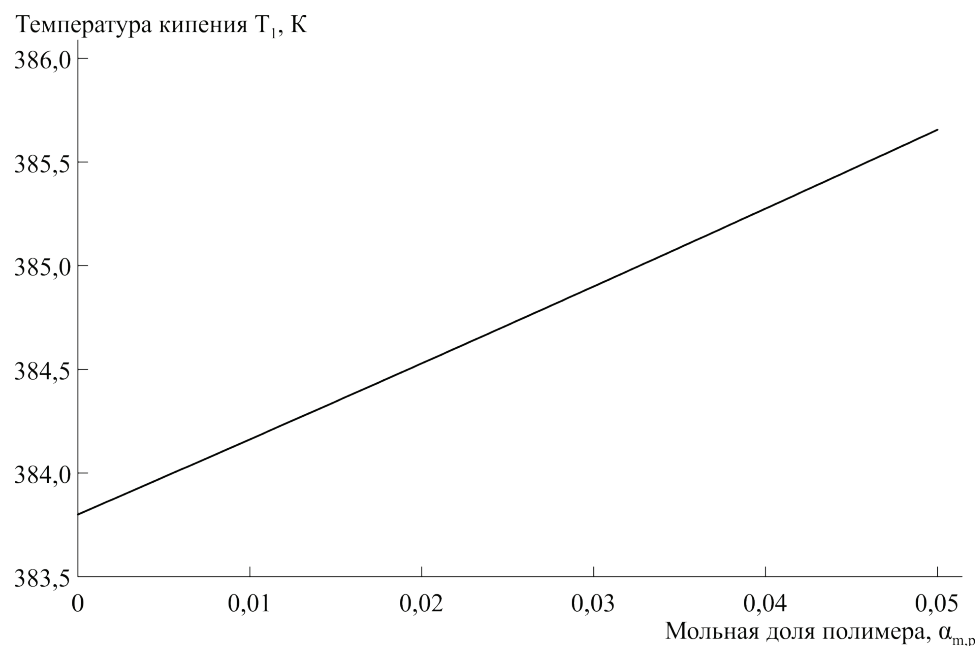
Из уравнения (16) может быть записано выражение для T_1 :

$$T_1 = \frac{T_0}{1 + \frac{RT_0 \ln(1 - x_2)}{V\delta^2 + R(298 - T_0)}}. \quad (17)$$

Рисунок демонстрирует зависимость температуры кипения раствора T_1 от мольной доли полистирола $\alpha_{m,p}$. Растворитель — толуол. Параметры, необходимые для расчета, — это $V = 106 \text{ см}^3/\text{моль}$; $\delta = 18,1 \text{ Дж}/\text{см}^3$; $T_0 = 383,8 \text{ К}$.

Параметры V и δ рассчитаны с помощью компьютерной программы «Каскад», за что авторы выражают благодарность сотрудникам ИНЭОС РАН.

Принимая во внимание, что молекулярная масса полимера значительно выше молекулярной массы растворителя, интервал мольных долей, показанный



Зависимость температуры кипения раствора T_1 полистирола в толуоле от мольной доли полистирола $\alpha_{m,p}$

на рисунке, очень узкий. Если мы хотим выразить зависимость температуры кипения раствора T_1 от весовой доли полимера, следует заменить мольную долю полимера $\alpha_{m,p}$ на весовую долю $\alpha_{w,p}$ согласно соотношению

$$x_2 = \alpha_{m,p} = \frac{1}{1 + \frac{M_p}{M_s} \left(\frac{1}{\alpha_{w,p}} - 1 \right)}, \quad (18)$$

где M_p и M_s — молекулярные массы полимера и растворителя соответственно.

Подстановка формулы (18) в уравнение (17) дает следующий результат:

$$T_1 = \frac{T_0}{1 + \frac{RT_0 \ln \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{M_p}{M_s} \left(\frac{1}{\alpha_{w,p}} - 1 \right)} \right]}{V\delta^2 + R(298 - T_0)}}. \quad (19)$$

Теперь следует связать температуру кипения растворителя T_0 со скрытой теплотой испарения

жидкости ΔH_0 . Для этой цели мы можем использовать уравнение Гильдебранда [6]

$$\Delta H_0 = (23,7T_0 + 0,02T_0^2 - 2950) \cdot 4,18 \text{ Дж/моль} \quad (20)$$

или уравнение Уокера

$$\Delta H_0 = (5075 + 3443 \cdot 10^{-2}T_0 + 2299 \cdot 10^{-5}T_0^2 + 1262 \cdot 10^{-7}T_0^3) \cdot 4,18 \text{ Дж/моль}. \quad (21)$$

Таким образом, имеется возможность расчета скрытой теплоты испарения жидкости ΔH_0 по уравнению (12), а затем — температуры кипения растворителя T_0 по уравнениям (20) и (21).

ВЫВОДЫ

Предложена расчетная схема для количественной оценки температуры кипения растворов полимера в органическом растворителе. Все расчеты проводятся на основе химического строения полимера и растворителя [1–7], не требуют проведения предварительных экспериментов, и, следовательно, обладают прогностической силой. Сами же величины температур кипения важны для оценки молекулярной массы полимеров методом эбуллиоскопии [4–12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Askadskii A.A. Computational materials science of polymers. Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2003. 695 p.
2. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М. : Научный Мир, 2009. 384 с.
3. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996. 336 p.
4. Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования. М. : Изд-во АСВ, 2015. 408 с.

5. *Askadskii A.A.* Lectures on the physico-chemistry of polymers. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2003, 218 p.
6. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1.: Атомно-молекулярный уровень. М. : Научный Мир, 1999. 544 с.
7. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М. : Химия, 1983. 248 с.
8. *Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г.* Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М. : Химия, 1996. 432 с.
9. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Научный Мир, 2007. 576 с.
10. *Manea M.* High solid binders. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008, 239 p.
11. *Wilson J.M., Newcombe R.J., Denaro A.R.* Experiments in physical chemistry. 2nd revised and enlarged ed. Elsevier, 2016. 408 p.
12. *Gedde U.W.* Polymer physics. Springer Science & Business Media, 2013. 298 p.
13. *Wunderlich B.* Thermal analysis of polymeric materials. Springer Science & Business Media, 2005. 894 p.
14. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., стер. М. : Академия, 2006. 368 с.
15. *Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е.* Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений. М. : КолосС, 2008. 395 с.
16. Производство изделий из полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского и др. СПб. : Профессия, 2004. 464 с.
17. *Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н.* и др. Основы технологии переработки пластмасс. М. : Химия, 1995. 526 с.
18. *Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С.* и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии / под ред. А.А. Берлина. СПб. : Профессия, 2008. 556 с.
19. *Лысенко Е.А., Ефимова А.А., Чернов И.В., Литманович Е.А.* Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров: в 2 ч. М.: Изд. Моск. ун-та, 2011. Ч. 1. 67 с.

Поступила в редакцию 3 июля 2017 г.

Принята в доработанном виде 18 декабря 2017 г.

Одобрена для публикации 29 декабря 2017 г.

ОБ АВТОРАХ: **Мацевич Андрей Вячеславович** — аспирант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; avmac@mail.ru;

Ворожейкина Ольга Михайловна — старший преподаватель кафедры прикладной математики, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, ovorozheykina@gmail.com.

INTRODUCTION

The methods of calculation of the molecular weight of polymers are stated in a number of textbooks and training manuals. Among these methods there are viscosimetry, light scattering, sedimentation, ebulliometric method, cryoscopy and also some other methods. However at the description of these methods the questions connected with the prediction of the physical parameters necessary for the quantitative assessment of molecular weight, as a rule, are not considered. The Hildebrand solubility parameter, the latent heat of vaporization, the boiling point of the solvent, etc. also belong to such characteristics. This work focuses on the calculation methods which allow to carry out the prediction of the performance of polymers solutions in organic solvents and to purposefully select them for the dissolution of polymer of the specified chemical structure.

LITERATURE REVIEW

The methods of the quantitative analysis of the physical parameters of polymers and solvents are de-

scribed in details in works [1–8]. In these studies the ways of calculation of the cohesive energy, the Hildebrand solubility parameter, the van der Waals volume of the repeating unit of polymer and the molecule of solvent are considered. The ebulliometric methods themselves are stated in the textbooks and training manuals [9–19]. It should be noted that all methods of calculation are computer-based and allow to calculate all parameters in the automatic mode according to the chemical structure of the repeating unit of polymer and the molecule of solvent displayed on the display screen with the help of the special editor.

MATERIALS AND METHODS

The theoretical analysis of changes of the boiling point of solution at various moderate concentrations of the polymer administered in the solvent has been carried out. The value of an enthalpy of vaporization of solvent at the boiling point is expressed through the Hildebrand solubility parameter, which, in turn, depends on the temperature. As a result, the ratio connecting the boiling point of polymer solution with the molar and

weight fraction of the dissolved polymer has been received. It allows to predict the ebulliometric constant and to estimate the molecular weight of the polymer.

RESEARCH RESULTS

Let us consider the influence of the polymer dissolved in liquid on the boiling point of solution. The procedure is valid at the moderate concentration of polymer. According to the rule that at the boiling point the pressure is equal to the external pressure, we can write down

$$P = P_1^0 x_1 = P_{ext}, \quad (1)$$

where P_1^0 — the pressure of the solvent; x_1 — the molar fraction of the solvent; P_{ext} — the external pressure.

After taking the logarithm and the derivation we obtain the following:

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T} + \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_{ext}}{\partial T} = 0. \quad (2)$$

It should be noted that the derivative of the temperature is equal to 0 because the $P_{ext} = \text{const}$. Then we have

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = - \frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T}. \quad (3)$$

In accordance with the Clausius-Clapeyron equation we can write down the following:

$$\frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}, \quad (4)$$

where $\Delta_v H$ — the enthalpy of vaporization of the solvent at the boiling point.

By substituting the equation (4) in (3), we get

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = - \frac{\Delta_v H}{RT^2}. \quad (5)$$

The integration of the expression (5) within the temperature interval from T_0 (when $x_1 = 1$) till T_1 (when the molar fraction of the solvent is equal to x_1) is resulted in the following equation:

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta_v H \Delta T_b}{RT_0 T_1} \quad (6)$$

or

$$\Delta T_b = - \frac{RT_0 T_1}{\Delta_v H} \ln x_1, \quad (7)$$

where $\Delta T_b = T_1 - T_0$; T_0 — the boiling point of the solvent; T_1 — the boiling point of the solution.

Let us express the equation (7) through the molar fraction of the dissolved polymer:

$$\ln(1 - x_2) = - \frac{\Delta_v H \Delta T_b}{RT_0 T_1}. \quad (8)$$

Now let us express the enthalpy of vaporization of the solvent at the boiling point $\Delta_v H$ through the solu-

bility parameter δ (the Hildebrand parameter). This parameter is calculated on the basis of the following equation [1–6]:

$$\delta^2 = \frac{E^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s}, \quad (9)$$

where $E^* = kE_0$ — the cohesive energy of the liquid, reduced by the number of times equal to the amount representing by how many times the van der Waals volume of a molecule is less than the molar volume; k — the coefficient of the molecular packing of liquid.

The value E^* is represented as

$$E^* = \sum_i \Delta E_i^*,$$

where ΔE_i^* — the contribution of each atom and of each type of the intermolecular interaction.

But the solubility parameter is defined from the equation

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_0}{V}}, \quad (10)$$

where $\Delta E_0 = \Delta H_0 - RT$; ΔH_0 — the latent heat of vaporization; R — the absolute gas constant; T — the absolute temperature; V — the molar volume of the liquid.

Using all these designations, let us write down

$$\frac{\Delta H_0 - RT}{V} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s}. \quad (11)$$

As the solubility parameter is calculated according to the equation (9) at the room temperature, as well as the molar volume V , we get the following:

$$\Delta H_0 = V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R298. \quad (12)$$

Then

$$\begin{aligned} \Delta_v H &= V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R298 - RT_0 = \\ &= V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R(298 - T_0). \end{aligned} \quad (13)$$

By dividing the numerator and the denominator of the equation (13) by T_1 , we get

$$\ln(1 - x_2) = - \frac{\Delta_v H \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)}{RT_0}. \quad (14)$$

By substituting the equation (13) in (14), we get

$$\ln(1-x_2) = - \frac{\left[V \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s} + R(298 - T_0) \right] \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)}{RT_0} \quad (15)$$

The equation (15) allows to calculate the boiling point of solution T_1 which depends on the molar fraction of the dissolved substance x_2 . For this purpose, the following correlation can be used:

$$\ln(1-x_2) = - \frac{\left[V\delta^2 + R(298 - T_0) \right] \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)}{RT_0} \quad (16)$$

With the help of the equation (16) we can write down the expression for T_1 :

$$T_1 = \frac{T_0}{1 + \frac{RT_0 \ln(1-x_2)}{V\delta^2 + R(298 - T_0)}} \quad (17)$$

The figure shows the dependence of the boiling point of solution T_1 on the molar fraction of the polystyrene $\alpha_{m,p}$. The solvent — toluene. The parameters necessary for calculation are: $V = 106 \text{ cm}^3/\text{mole}$; $\delta = 18.1 \text{ J/cm}^3$; $T_0 = 383.8 \text{ K}$.

The parameters V and δ are calculated by means of the computer program “Cascade”, and in that respect the authors express gratitude to the employees of INEOS RAS.

Taking into consideration the fact that the molecular weight of polymer is much higher than the molecular weight of solvent, the interval of molar fractions

shown in the figure is very narrow. If we want to express the dependence of the boiling point of solution T_1 on a weight fraction of polymer, it is necessary to replace the molar fraction of polymer $\alpha_{m,p}$ with a weight fraction $\alpha_{w,p}$ according to the proportion

$$x_2 = \alpha_{m,p} = \frac{1}{1 + \frac{M_p}{M_s} \left(\frac{1}{\alpha_{w,p}} - 1 \right)} \quad (18)$$

where M_p and M_s — the molecular weights of the polymer and the solvent respectively.

The substitution of the formula (18) in the equation (17) produces the following result:

$$T_1 = \frac{T_0}{1 + \frac{RT_0 \ln \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{M_p}{M_s} \left(\frac{1}{\alpha_{w,p}} - 1 \right)} \right]}{V\delta^2 + R(298 - T_0)}} \quad (19)$$

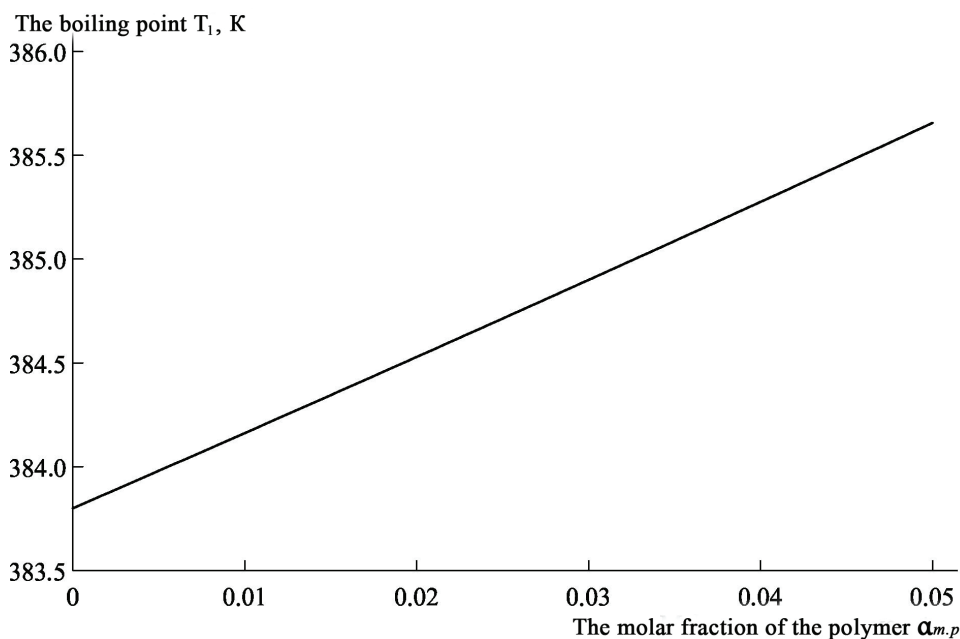
Now it is necessary to connect the boiling point of the solvent T_0 with the latent heat of vaporization of the liquid ΔH_0 . For this purpose we can use the Hildebrand’s equation [6]

$$\Delta H_0 = (23.7T_0 + 0.02T_0^2 - 2950) \times 4.18 \text{ J/mole} \quad (20)$$

or the Walker equation

$$\Delta H_0 = (5075 + 3443 \times 10^{-2}T_0 + 2299 \times 10^{-5}T_0^2 + 1262 \times 10^{-7}T_0^3) \times 4.18 \text{ J/mole} \quad (21)$$

Thus, there is a possibility to calculate the latent heat of vaporization of the liquid ΔH_0 in accordance with the equation (12), and then — the boiling point of the solvent T_0 according to the equations (20) and (21).



The dependence of the boiling point of solution T_1 of polystyrene in the toluene on the molar fraction of the polystyrene $\alpha_{m,p}$

CONCLUSIONS

The calculation model for the quantitative assessment of the boiling point of solutions of polymer in the organic solvent has been offered. All calculations are carried out on the basis of the chemical structure of

polymer and the solvent [1–7], do not require carrying out the preliminary experiments, and, therefore, have the predictive force. The values of the boiling points themselves are important for the estimation of the molecular weight of polymers by using the ebulliometric method [4–12].

REFERENCES

1. Askadskii A.A. *Computational materials science of polymers*. Cambridge, Cambridge International Science Publishing, 2003. 695 p.
2. Askadskiy A.A., Khokhlov A.R. *Vvedenie v fiziko-khimiya polimerov* [Introduction to the physico-chemistry of polymers]. Moscow, Nauchnyy Mir Publ., 2009. 384 p. (In Russian)
3. Askadskii A.A. *Physical Properties of Polymers. Prediction and Control*. Amsterdam, Gordon and Breach Publishers, 1996. 336 p.
4. Askadskiy A.A., Popova M.N., Kondrashchenko V.I. *Fiziko-khimiya polimernykh materialov i metody ikh issledovaniya* [Physicochemistry of polymeric materials and methods for their study]. Moscow, ASV Publ., 2015. 408 p. (In Russian)
5. Askadskii A.A. *Lectures on the physico-chemistry of polymers*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2003, 218 p.
6. Askadskiy A.A., Kondrashchenko V.I. *Komp'yuternoe materialovedenie polimerov* [Computer materials science of polymers]. vol. 1.: *Atomno-molekulyarnyy uroven'* [Atomic molecular level]. Moscow, Nauchnyy Mir Publ., 1999. 544 p. (In Russian)
7. Askadskiy A.A., Matveev Yu.I. *Khimicheskoe stroenie i fizicheskie svoystva polimerov* [Chemical structure and physical properties of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 248 p. (In Russian)
8. Geller B.E., Geller A.A., Chirtulov V.G. *Prakticheskoe rukovodstvo po fizikokhimiya voloknoobrazuyushchikh polimerov* [Practical guidance on the physicochemistry of fiber-forming polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1996. 432 p. (In Russian)
9. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. 4th ed, revised & enlarged. Moscow, Nauchnyy Mir Publ., 2007. 576 p. (In Russian)
10. Manea M. *High solid binders*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008, 239 p.
11. Wilson J.M., Newcombe R.J., Denaro A.R. *Experiments in physical chemistry*. 2nd revised and enlarged ed. Elsevier, 2016. 408 p.
12. Gedde U.W. *Polymer physics*. Springer Science & Business Media, 2013. 298 p.
13. Wunderlich B. *Thermal analysis of polymeric materials*. Springer Science & Business Media, 2005. 894 p.
14. Semchikov Yu.D. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-molecular compounds]. 3rd ed. Moscow, Akademiya Publ., 2006. 368 p. (In Russian)
15. Kurenkov V.F., Budarina L.A., Zaikin A.E. *Praktikum po khimii i fizike vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Workshop on chemistry and physics of macromolecular compounds]. Moscow, KolosS Publ., 2008. 395 p. (In Russian)
16. *Proizvodstvo izdeliy iz polimernykh materialov* [Manufacture of products made of polymer materials]. Saint-Petersburg, Professiya Publ., 2004. 464 p.
17. Vlasov S.V., Kandyrin L.B., Kuleznev V.N. et al. *Osnovy tekhnologii pererabotki plastmass* [Fundamentals of plastics processing technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1995. 526 p. (In Russian)
18. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. et al. *Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologii* [Polymer composite materials: structure, properties, technologies]. Saint-Petersburg, Professiya Publ., 2008. 556 p. (In Russian)
19. Lysenko E.A., Efimova A.A., Chernov I.V., Litmanovich E.A. *Metodicheskie razrabotki k prakticheskim rabotam po rastvoram polimerov* [Methodical developments for practical work on solutions of polymers]: 2 parts. Moscow, Moscow State University, 2011. P. 1. 67 p. (In Russian)

Received July 3, 2017.

Adopted in final form on December 18, 2017.

Approved for publication on December 29, 2017.

ABOUT THE AUTHORS: **Matseevich Andrey Vyacheslavovich** — Post-graduate student, Technologies of Cohesive Materials and Concretes Department, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; avmac@mail.ru;

Vorozheykina Olga Mikhaylovna — Senior lecturer, Department of Applied Mathematics, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ovorozheykina@gmail.com.