

ترمودینامیک سطح محلول‌های پلیمری

۱- محسن موسوی ۲- حمید مدرس ۳- علی الیاسی

دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

First Author E-mail: (mohsen_musavi@hotmail.com)

چکیده:

در این مقاله مدلی برای تخمین کشش بین سطحی (σ) محلول‌های دوتایی حلال (۱) + پلیمر (۲) که شامل فاز حجم (توده) و فاز سطح می‌باشند، از طریق محاسبه فعالیت با استفاده از معادله فلوری-هاگینز و روش UNIFAC-FV ارائه می‌شود. مقادیر کشش سطحی برای سیستم‌های شامل: PDMS در سیکلوهاگزان، PDMS در بنزن، PIB در بنزن و PIB در هپتان در تمامی دامنه تغییرات غلظت پلیمر در محلول محاسبه گردید. نتایج محاسبات مطابقت خوبی با مقادیر تجربی از خود نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: کشش سطحی؛ محلول پلیمری؛ فعالیت؛ فلوری-هاگینز؛ UNIFAC-FV

مقدمه

امری پیچیده می‌باشد. به دلیل آنکه برای یک مولکول پلیمر انعطاف پذیر با طول زیاد، این امکان وجود دارد که در هر لحظه تعدادی از قطعاتش (Segments) در سطح مایع قرار گیرد، در حالی که دیگر قطعات با فاصله در توده محلول قرار گرفته باشند.

کار حاضر به بررسی کشش سطحی سیستم‌های پلیمری در حضور یک حلال غیر قطبی آلی می‌پردازد.

بدین منظور سیستم‌های مورد بررسی بر اساس میزان کشش سطحی حالت‌های خالص پلیمر و حلال به دو گروه طبقه‌بندی می‌شوند: (۱) کشش سطحی پلیمر خالص بزرگتر از حلال خالص است. (۲) کشش سطحی حلال خالص بیشتر از پلیمر خالص است.

از آنجایی که غالباً پلیمر مایع دارای دانسیته انرژی چسبندگی بیشتری نسبت به حلال‌های آلی متداول می‌باشد، لذا اغلب پلیمر مایع کشش سطحی بزرگتری نسبت به حلال آن دارد و در نتیجه یافتن سیستم‌های گروه دوم بسیار مشکل است.

پلیمرها نقش غیر قابل انکاری در زندگی امروز دارند و از آنجایی که سطح یک پلیمر نخستین محل تلاقی و نقطه تأثیر متقابل مواد مختلف می‌باشد، خواص سطحی آنها همسان با خواص حجمی مهم و حساس می‌باشد. این سطوح نه تنها بین اجزای خالص بلکه بین محلولها نیز وجود دارد. همچنین کشش سطحی نقش بسیار مهمی در پیوند و چسبندگی بین فازها دارد. کشش بین سطحی محلولهای پلیمری در غشاهای بیولوژیکی نیز مورد توجه بسیار می‌باشد. خواص بین سطحی سیستم‌های دوتایی، به خصوص انواع پلیمری در سالیان اخیر مورد توجه بسیار بوده است. اگر چه کارهای زیادی در زمینه خواص بین سطحی سیستم‌های پلیمر-پلیمر و پلیمری مذاب گزارش شده است [۹-۱] در نقطه مقابل تنها کارهای اندکی در مورد سیستم‌های پلیمر-حلال یافت می‌شود که غالباً بر پایه مکانیک آماری استوار می‌باشند [۱۰-۱۲]. حقیقت آن است که ارائه تصویری واقعی از یک ناحیه بین سطحی میان یک محلول پلیمری و فاز گازی،

در این کار پژوهشی، یک روش محاسباتی برای پیشگویی کشش سطحی سیستم های پلیمر- حلال از طریق محاسبه فعالیت اجزا در سطح و در توده ارائه می شود. در همگی سیستم های یاد شده از معادله فلوری-هاگینز (FH) [۱۳] و روش UNIFAC-FV [۱۴] برای محاسبه فعالیت اجزاء استفاده گردید، به استثنای محلول های پلیمری PDMS که به علت عدم وجود پارامترهای سطح و برهمکنش مورد نیاز برای محاسبه فعالیت از طریق UNIFAC-FV، تنها از معادله فلوری - هاگینز برای محاسبه فعالیت ها استفاده شد.

روابط ترمودینامیکی

برای محاسبه کشش سطحی محلول پلیمری فرض می شود در سطح، یک فاز جداگانه و متفاوت از فاز حجم تشکیل می شود. پتانسیل شیمیایی جزء (۱) در حجم یا توده (b) یک محلول غیر الکترولیتی با استفاده از رابطه زیر به دست می آید:

$$\mu_{1b} = \mu_{1b}^0 + RT \ln a_{1b} \quad (1)$$

که μ_{1b}^0 پتانسیل شیمیایی حالت استاندارد برای جزء (۱) بوده و a_{1b} اکتیویته جزء (۱) در فاز حجمی می باشد. R ثابت گازها و T دمای مطلق می باشند.

به طریق مشابهی برای یک جزء در فاز سطح، پتانسیل شیمیایی از رابطه زیر تعیین می گردد:

$$\mu_{1s} = \mu_{1s}^0 + RT \ln a_{1s} - \sigma A_1 \quad (2)$$

که در این رابطه σ کشش سطحی محلول، a_{1s} اکتیویته جزء (۱) در فاز سطح و A_1 مساحت مولی جزء (۱) در محلول می باشد. برای یک جزء خالص که دارای کشش سطحی σ_1 و اندازه مساحت مولی A_1 باشد، می توان نوشت:

$$\mu_{1s}^0 - \mu_{1b}^0 = \sigma_1 A_1 \quad (3)$$

در حالت تعادلی پتانسیل های شیمیایی جزء (۱) در فازهای توده و سطح معادل هم می باشند:

$$\mu_{1s} = \mu_{1b} \quad (4)$$

تلفیق معادلات فوق منجر به معادله زیر می گردد:

$$\sigma A_1 = \sigma_1 A_1 + RT \ln \frac{a_{1s}}{a_{1b}} \quad (5)$$

فعالیت جزء (۱) در دو فاز توده و سطح یعنی a_{1s} و a_{1b} را می توان بر اساس ضرایب فعالیت به صورت زیر نوشت:

$$\sigma A_1 = \sigma_1 A_1 + RT \ln \frac{x_{1s} \gamma_{1s}}{x_{1b} \gamma_{1b}} \quad (6)$$

که x_{1s} و x_{1b} به ترتیب کسرهای مولی در فازهای توده و سطح و γ_{1s}, γ_{1b} ضرایب فعالیت در فازهای توده و سطح می باشند.

در نهایت می توان معادله زیر را که با معادله باتلر (Butler) معروف است نوشت [۱۵]:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{x_{1s} \gamma_{1s}}{x_{1b} \gamma_{1b}} \quad (7)$$

از سوی دیگر مجموع کسرهای مولی اجزاء در هر دو فاز توده و سطح برابر با یک می باشد.

$$\sum_i x_{ib} = 1, \quad \sum_i x_{is} = 1 \quad (8)$$

کاربرد معادله (۷) نیاز به دانستن کشش های سطحی اجزای خالص، اندازه مساحت مولی سطح و مدلی برای محاسبه ضرایب فعالیت γ_{1s}, γ_{1b} دارد.

اندازه مساحت مولی از طریق معادله پاکت (Paquette) [۱۶] تعیین می شود.

$$A_1 = \pi(3/4\pi)^{2/3} N_0^{2/3} V^{2/3} = 1.02 \times 10^8 V_{1s}^{2/3} \quad (9)$$

این معادله بر این فرض استوار است که مولکولها کروی بوده و سطح هندسی مناسبی از مولکول که در سطح حاضر می شود، به صورت برش عرضی از آن می باشد. در این معادله N_0 عدد آووگادرو و V_{1s} حجم مولی می باشد که از طریق رابطه زیر تعیین می شود:

$$V_{1s} = V_{1c}^{3/5} V_{1b}^{2/5} \quad (10)$$

که در این رابطه V_{1b} حجم مولی حلال و V_{1c} حجم مولی بحرانی آن می باشد.

از تلفیق معادلات (۹) و (۱۰) در نهایت به معادله زیر برای محاسبه اندازه مساحت مولی می رسیم:

$$A_1 = 1.02 \times 10^8 V_{1c}^{6/5} V_{1b}^{4/5} \quad (11)$$

بدین ترتیب اندازه مساحت مولی حلال محاسبه می گردد. برای محاسبه فعالیت اجزا در سطح و در حجم، همانطور که

$$\ln a_1^c = \ln \phi_1 + \phi_2 + \frac{z}{2} M_1 q_1 \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} \quad (17)$$

$$- \frac{z}{2} M_1 q_1 \left(1 - \frac{\theta_1}{\phi_1} \right)$$

Z عدد کثوردیناسیون است که معادل ۱۰ می باشد. q اندازه سطح و اندروالسی بوده و ϕ, θ هم به ترتیب جزء سطحی و جزء حجمی می باشند. فعالیت بخش باقیمانده از معادله زیر حاصل می شود:

$$\ln a_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (18)$$

که Γ_k اکتیویته بخش باقیمانده و $\Gamma_k^{(i)}$ اکتیویته بخش باقیمانده گروه k در یک محلول مرجع شامل تنها مولکولهای از نوع i می باشد که از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\ln \Gamma_k = M_k Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right) \right] \quad (19)$$

از رابطه فوق $\Gamma_k^{(i)}$ را نیز می توان بدست آورد. در این معادله M_m جرم مولکولی گروه m بوده و Q_k پارامتر گروهی سطح می باشند. θ_m نیز جزء سطح گروه m در تمامی گروهها می باشند که از رابطه زیر تعیین می شود:

$$\theta_m = \frac{Q_m W_m}{\sum_n Q_n W_n} \quad (20)$$

که W_m کسر وزنی گروه m در مخلوط می باشد. ψ_{mn} پارامتر برهمکنش گروهی می باشد که از رابطه زیر بدست می آید:

$$\psi_{mn} = \exp \left[- \left(\frac{a_{mn}}{T} \right) \right] \quad (21)$$

پارامتر برهمکنش a_{mn} از طریق داده های تجربی بدست می آید. فعالیت مربوط به تاثیر حجم آزاد هم به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$\ln a_1^{FV} = 3c_1 \ln \left[\frac{(\tilde{v}_1^{1/3} - 1)}{(\tilde{v}_M^{1/3} - 1)} \right] - c_1 \left[\left(\frac{\tilde{v}_1}{\tilde{v}_M} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}_1^{1/3}} \right)^{-1} \right] \quad (22)$$

\tilde{v}_1, \tilde{v}_M ، به ترتیب حجم کاهش یافته برای حلال و مخلوط می باشند و از طریق روابط زیر بدست می آیند:

پیشتر اشاره گردید، از معادلات فلوری-هاگینز و از روش UNIFAC-FV استفاده می شود.

معادلات فلوری-هاگینز برای فعالیت اجزای یک محلول پلیمری به صورت زیر می باشد:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{v_1}{v_2} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \quad (12)$$

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + \left(1 - \frac{v_2}{v_1} \right) \phi_1 + \chi_2 \phi_1^2 \quad (13)$$

که در آن a_1 و a_2 به ترتیب فعالیت های حلال و پلیمر، ϕ_1 و ϕ_2 جزء حجمی آنها و v_1 و v_2 حجم مولار جزئی حلال و پلیمر به ترتیب می باشند. χ_1, χ_2 پارامترهای برهمکنش بین پلیمر و حلال (ثابت های هاگینز) می باشند که به گرمای مخلوط کردن و انحرافات از بی نظمی مطلق بستگی دارند.

از آنجایی که یک مولکول پلیمر مرکب از r جزء می باشد که حجم هر یک از آنها از نظر تئوری برابر با حجم یک مولکول حلال می باشد، پس حجم یک مول پلیمر r مرتبه بزرگتر از حجم یک مول حلال می باشد، یعنی:

$$v_2/v_1 = r \quad (14)$$

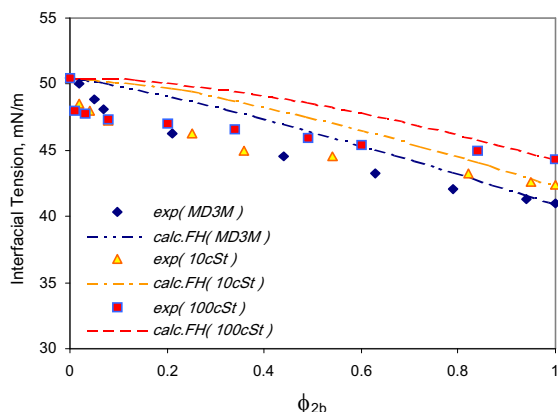
پارامتر برهمکنش نیز از معادله زیر بدست می آید:

$$\chi_1 = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 v_1}{RT} \quad (15)$$

که در آن δ پارامتر انحلال پذیری هیلدبراند (Hildebrand) می باشد که مقادیر آن در جدول (۱) درج شده است. برای محاسبه فعالیت حلال در یک محلول پلیمری به روش UNIFAC-FV از رابطه زیر استفاده می شود [۱۴]:

$$\ln a_i = \ln a_i^c + \ln a_i^R + \ln a_i^{FV} \quad (16)$$

که a_i^c فعالیت بخش ترکیبی (combinatorial)، a_i^R فعالیت بخش باقیمانده (residual) و a_i^{FV} فعالیت مربوط به تاثیر حجم آزاد (free volume) بر روی مخلوط پلیمر - حلال می باشد. فعالیت بخش ترکیبی از معادله زیر بدست می آید:



شکل ۱- تغییرات کشش سطحی محلول PDMS و سیکلوهگزان در مقابل آب در ۲۰ درجه سانتیگراد

نتایج

در این مقاله تغییرات کشش سطحی دو محلول پلیمری از PDMS با جرم‌های مولکولی متفاوت مطالعه شد: PDMS در سیکلوهگزان که در این حالت به سبب آنکه $\sigma_2 < \sigma_1$ می‌باشد، جذب ترجیحی پلیمر انتظار می‌رود و دیگری محلول PDMS در بنزن که در این حالت به دلیل آنکه $\sigma_2 > \sigma_1$ می‌باشد، جذب ترجیحی حلال مورد انتظار می‌باشد. همچنین یک سیستم دیگر یعنی PIB در بنزن مورد بررسی قرار گرفت که جذب ترجیحی حلال را نشان می‌دهد. در تمامی سیستم‌های فوق حلال‌ها با آب اشباع شده‌اند و لذا تغییرات کشش سطحی محلول در مقابل آب در نظر گرفته شده است. کشش سطحی تمامی سیستم‌های فوق در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و در دامنه وسیعی از تغییرات غلظت پلیمر محاسبه گردید و نتایج در شکل‌های (۱) الی (۳) آورده شده است.

شکل (۱) تغییرات کشش سطحی PDMS در سیکلو هگزان را نشان می‌دهد. خطوط نیمه پر نمایانگر مقادیر محاسباتی و علایم به کار رفته، نشان دهنده مقادیر تجربی می‌باشند. همانطور که در شکل (۱) ملاحظه می‌شود، کاهش نسبتاً شدیدی در کشش سطحی محلول پلیمری در غلظت‌های پایین از پلیمر PDMS مشاهده می‌شود که میزان این کاهش

$$\tilde{v}_1 = \frac{v_1}{15.17 \cdot b r_1} \quad (23)$$

$$\tilde{v}_M = \frac{v_1 w_1 + v_2 w_2}{15.17 b (r_1 w_1 + r_2 w_2)} \quad (24)$$

در این معادلات r_1 و r_2 حجم‌های واندروالسی حلال و پلیمر و w جزء وزنی می‌باشد. b, c اعداد ثابت می‌باشند که مقدار آنها به ترتیب برابر با 1.1 و 1.28 می‌باشد.

حال اگر فرض کنیم که $A_1 = A_2 = A$ و $\gamma_{1s} = \gamma_{1b} = 1$ معادله (۷) را می‌توان برای اجزای (۱) و (۲) چنین نوشت:

$$(\sigma_2 - \sigma_1) + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_{1b}}{x_{2b}} + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_{2s}}{x_{1s}} = 0 \quad (25)$$

دو عبارت اول معادله اخیر را برابر C_{12} در نظر می‌گیریم:

$$C_{12} = (\sigma_2 - \sigma_1) + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_{1b}}{x_{2b}} \quad (26)$$

و در نتیجه:

$$x_{2s} = x_{1s} \exp\left(-C_{12} \frac{A}{RT}\right) \quad (27)$$

بدین ترتیب کسرهای مولی اجزاء در سطح، ضریب فعالیت در سطح و در نهایت کشش سطحی با استفاده از رابطه (۷) بدست می‌آید.

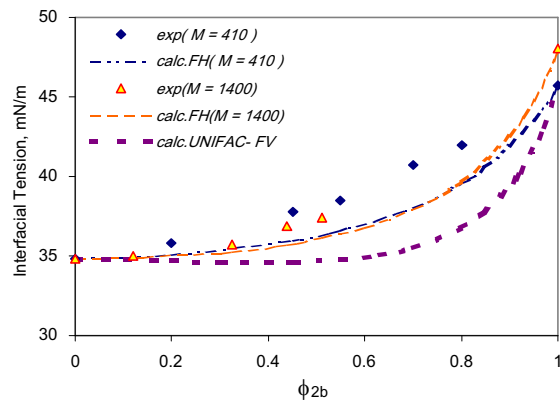
از آنجائی که معادلات فوق برای محلول‌های پلیمری به کار برده می‌شوند، لذا در این کار غلظت اجزاء به صورت جزء مولی بیان نمی‌شود، بلکه به صورت جزء حجمی بیان می‌گردد؛ به همین جهت دانسیته محلولها مورد نیاز می‌باشد. دیگر ویژگیهای مورد استفاده در این تئوری برای پلیمر و حلال خالص در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۱- پارامترهای انحلال پذیری حلال‌ها و

پلیمرها [۱۷]

ماده	$\delta(J/Cm^3)^{0.5}$
سیکلو هگزان	۱۷/۸۲
بنزن	۱۸/۷۲
هپتان	۱۵/۲
PDMS	۱۵/۵
PIB	۱۶/۵
PS	۱۸/۵

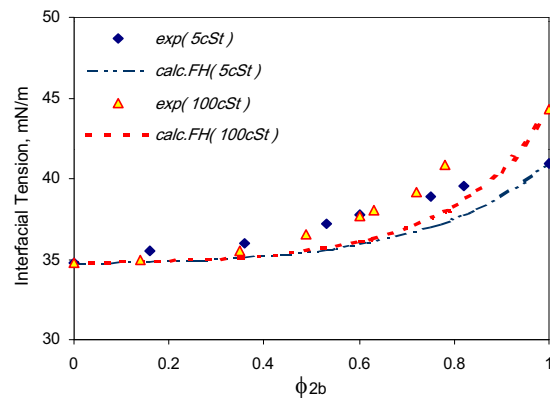
همانطور که در شکل های (۲) و (۳) مشاهده می شود، مقادیر کشش سطحی محلول های پلیمری در دو حالت فوق تنها به میزان اندکی وابسته به جرم مولکولی PDMS یا PIB می باشد و در هر دو حالت در غلظت های پایین از پلیمر، کشش سطحی محاسباتی مطابقت خوبی با مقادیر تجربی از خود نشان می دهد.



شکل ۳- تغییرات کششی سطحی محلول PIB و بنزن در مقابل آب در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد

فعالیت حلال در محلول پلیمری در سیستم PIB و بنزن از روش UNIFAC-FV هم محاسبه گردید. از آنجائی که این محلول پلیمری نیز با آب اشباع شده است و قطبیت بالای آب تأثیر بسیار شدیدی بر پارامترهای برهمکنش بین گروه های موجود در پلیمر - حلال دارد؛ لذا همانطور که در شکل (۳) مشخص است مقادیر کشش سطحی که از طریق محاسبه فعالیت اجزاء به روش UNIFAC-FV حاصل می شود، نسبت به روش FH از خطای بیشتری برخوردار است. اشکال دیگر روش UNIFAC-FV در این محاسبات این است که پاسخ های این مدل نسبت به تغییرات جرم مولکولی پلیمر از حساسیت کافی برخوردار نیست، اما مدل فلوری - هاگینز در این خصوص حساسیت بهتری را از خود نشان می دهد.

شکل (۴) تغییرات کشش سطحی PIB در هپتان را در دمای ۲۴ درجه سانتیگراد نشان می دهد. این سیستم نیز از نوع جذب ترجیحی حلال می باشد و همانند دیگر سیستم های مشابه، در غلظت های پایین پلیمر در محلول، کشش سطحی محاسباتی

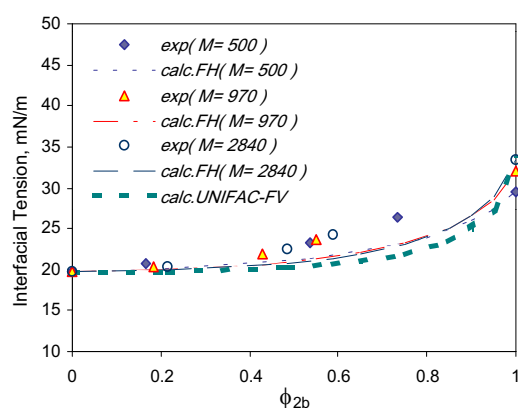


شکل ۲- تغییرات کشش سطحی محلول PDMS و بنزن در مقابل آب در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد

با افزایش جرم مولکولی بیشتر می شود. از آنجائی که این محلول پلیمری با آب اشباع شده است و این امر در پارامتر بر همکنش متقابل بین پلیمر و حلال و در نتیجه مقادیر فعالیت محاسبه شده از طریق معادله فلوری - هاگینز تأثیر گذار می باشد، لذا اختلاف مشاهده شده بین مقادیر تجربی و محاسباتی قابل توجه می باشد. از طرفی چنانکه مشاهده می شود، بطور کلی در این سیستم با افزایش جرم مولکولی پلیمر، کشش سطحی افزایش پیدا می کند که این افزایش را پاسخ های مدل نشان می دهد. در نتیجه می توان اظهار نمود که مدل مورد استفاده نسبت به تغییرات جرم مولکولی پلیمر حساس بوده و جواب های تقریباً صحیحی را نتیجه می دهد.

شکل (۲) مقادیر تغییرات کشش سطحی PDMS در بنزن و شکل (۳) تغییرات کشش سطحی PIB در بنزن را در گستره وسیعی از تغییرات غلظت پلیمر نشان می دهند.

در سیستم نشان داده شده در شکل (۱) کشش سطحی حلال خالص از پلیمر خالص بیشتر است و چنانکه مشاهده می گردد، با افزایش غلظت پلیمر کشش سطحی محلول کاهش می یابد. اما در سیستمی نشان داده شده در شکل (۲)، کشش سطحی پلیمر از حلال بیشتر است و نتایج تجربی و مدل نشان می دهد که تا غلظت حدود ۰.۴٪ پلیمر، کشش سطحی محلول تقریباً ثابت بوده، ولی در غلظت های بیشتر به طور قابل ملاحظه ای افزایش پیدا می کند.



مطابقت خوبی با مقادیر تجربی دارد و تنها به میزان اندکی به تغییرات جرم مولکولی پلیمر وابسته است. همچنین مقادیر کشش سطحی برای این سیستم از طریق محاسبه فعالیت حلال در محلول پلیمری به روش UNIFAC-FV در تمامی دامنه تغییرات غلظت پلیمر در محلول محاسبه گردید که در مقایسه با روش فلوری - هاگینز، اختلاف بیشتری با مقادیر تجربی از خود نشان می دهد.

شکل ۴- تغییرات کشش سطحی محلول PIB و هپتان در دمای ۲۴ درجه سانتیگراد

جدول ۲- خواص حلال ها و پلیمرهای مورد استفاده در حالت خالص [۱۸]

M (g/mole)	کشش سطحی (mN/m)	دانسیته (g/ml)	ماده
حلال ها			
۸۴/۱۶	۵۰/۵	۰/۷۷۸۶	سیکلو هگزان
۷۸/۱۱	۳۴/۸	۰/۸۷۹۲	بنزن
۱۰۰/۲	۱۹/۷	۰/۶۷۹۳	هپتان
Siloxanes			
۴۰۰	۴۱/۰	۰/۸۷۶۰	MD ₃ M
۶۸۴	۴۰/۹	۰/۹۲۰۷	5cst
۱۰۸۰	۴۲/۴	۰/۹۳۹۸	10cst
۵۳۹۰	۴۴/۳	۰/۹۷۰۰	100cst
PIB			
۴۱۰	۴۵/۷	۰/۸۵۷۶	نمونه اول
۱۴۰۰	۴۸/۰	۰/۸۹۶۷	نمونه دوم

1. Baljon, A. R. C.; Robbins, M. O.; *J. Macromolecules*, 2001, **34**, 4200.
2. Takuhei Nose and Naoe Kasemura, *J. Polymer*, 1998, **39**, 6137.
3. Sauer, B. B.; Dee, G. T.; *J. Macromolecules*, 2002, **35**, 7024.
4. Dan, N.; *Langmuir*, 2000, **16**, 4045.
5. Kenneth R. Shull and Edward J. Kramer, *J. Macromolecules*, 1990, **23**, 4769.
6. Jaan Noolandi and kin Ming hong , *J. Macromolecules*, 1982, **15**, 482.
7. Daniel Broseta, *J. Macromolecules*, 1990, **23**, 132.
8. Ho Sang Lee and won HO JO, *J. polymer*, 1998, **39**, 2489.
9. Jaan Noolandi and kin Ming hong , *J. Macromolecules*, 1984, **17**, 1531.
10. I. Prigogine and Jr., J. Marechal, *J. Colloid sci*, 1952, **7**, 122.
11. G.L. Gaines, Jr., *J. phys. Chem*, 1969, **73**, 3143
12. K.M. Hong and J. Noolandi *J. Macromolecules*, 1981, **14**, 736.
13. Prausnitz, J. M., “*Molecular Thermodynamics of Fluid phase Equilibria*”; Prentice–Hall, Inc., Englewood Cliffs : New jersey, 1998.
14. Takeru Oishi and John M. Prausnitz, *J. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* , 1978, **17** , 333.
15. J.A.V. Butler. *Proc. R. Soc. A*, 1932, **135**, 348.
16. Suarez, Torres–Marchal and Rasmussen, *J. Chem. Eng. Sci*, 1989, **44**, 782.
17. Tager, A., “Physical Chemistry of Polymers” ; 2nd edition, Mir Publishers, 1978, p342.
18. K.S. Slow and D. Patterson , *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 356.