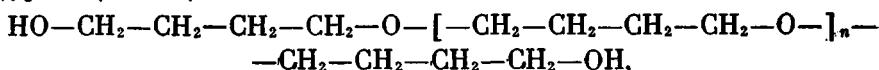


УДК 678.64:541.8

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИТЕТРАГИДРООУРАНА

*В. Н. Кузнецов, С. Д. Богдан, В. Б. Коган,  
Л. А. Венкстерн, О. А. Поддубная*

Данная работа посвящена изучению свойств растворов политетрагидроурана (ПТГФ)



сходного по строению с олигомерами на основе окиси пропилена, свойства которых описаны в [1, 2].

Нами отмечалось, что существование ассоциатов в олигомерах и их растворах определяет зависимость взаимной растворимости компонентов от температуры и молекулярного веса олигомера.

Можно предположить, что некоторые различия в строении молекулы ПТГФ и молекулы олигомера на основе окиси пропилена приведут к тому, что растворимость ПТГФ в воде будет значительно хуже, чем полиоксипропиленгликоляй (ПОПГ) равного молекулярного веса.

На рис. 1 полученные экспериментально данные о взаимной растворимости ПТГФ и воды [3] сопоставляются с аналогичными данными для

Взаимная растворимость компонентов системы ПТГФ \* — ацетон (Ац) — вода

ПТГФ											
молекулярный вес											
480 (11,5 г)		770 (10,9 г)		1120 (17,9 г)		1600 (11,8 г)		2250 (9,4 г)		5000 (10,8 г)	
Ац	Н <sub>2</sub> O	Ац	Н <sub>2</sub> O	Ац	Н <sub>2</sub> O	Ац	Н <sub>2</sub> O	Ац	Н <sub>2</sub> O	Ац	Н <sub>2</sub> O
грамммы											
0,79	5,26	0,79	1,84	0,79	0,22	2,37	0,74	2,37	0,62	3,95	0,50
0,79	1,84	0,79	0,60	0,79	0,18	0,79	0,16	0,79	0,12	0,79	0,12
0,79	1,70	0,79	0,50	0,79	0,22	0,79	0,13	0,79	0,12	0,79	0,15
0,79	2,10	0,79	0,58	0,79	0,18	0,79	0,14	0,79	0,13	0,79	0,12
0,79	1,64	0,79	0,60	0,79	0,18	0,79	0,14	0,79	0,15	0,79	0,10
0,79	1,67	0,79	0,59	0,79	0,26	0,79	0,14	0,79	0,13	0,79	0,13
0,79	1,64	0,79	0,6							7,9	1,0
0,79	1,64	7,9	5,6							7,9	1,2
0,79	1,62									7,9	1,0
7,9	10,8									7,9	1,0
										7,9	1,0
										7,9	0,95
										7,9	1,0
										7,9	1,0
										15,8	2,1

\* ПТГФ с мол. весом 200 растворим в воде.

ПОПГ тех же молекулярных весов. В качестве объектов исследования применяли образцы ПТГФ и ПОПГ, имеющие узкий фракционный состав.

Из диаграммы растворимости следует, что система ПТГФ — вода имеет нижнюю критическую температуру растворимости. Как и следовало ожидать, растворимость ПТГФ в воде меньше растворимости ПОПГ такого же молекулярного веса. Поскольку растворимость ПТГФ в воде весьма ограничена (рис. 1), представляло интерес исследовать растворимость этого олигомера в смесях воды и ацетона. Последний был выбран в связи с тем, что он смешивается с ПТГФ во всех отношениях. Взаимную растворимость компонентов определяли следующим образом. В колбу с навеской

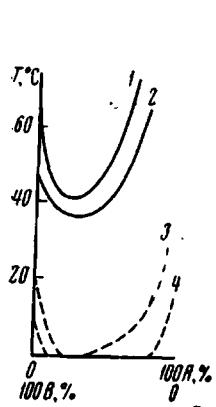


Рис. 1

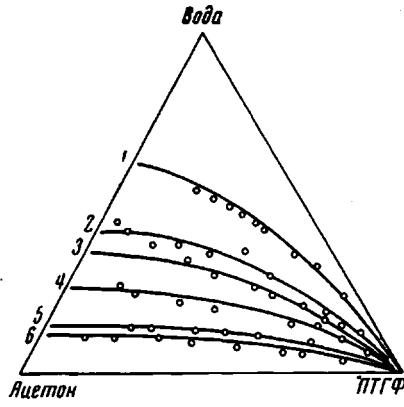


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма растворимости систем полиоксипропилендиол — вода с мол. весом 480 (1) и 600 (2) и ПТГФ — вода с мол. весом 450 (3) и 600 (4). A — олигомер, B — вода

Рис. 2. Диаграмма растворимости системы ПТГФ — ацетон — вода при 20° с мол. весом:

1 — 480, 2 — 600, 3 — 770, 4 — 1120, 5 — 1500, 6 — 5000

ПТГФ (5—20 г) вводили 1 мл ацетона (0,79 г), смесь перемешивали до растворения и в нее осторожно по каплям из микробюrette на 2 мл добавляли воду до осаждения ПТГФ. Вновь вводили 1 мл ацетона и вновь ПТГФ осаждали титрованием водой и т. д.

Данные о взаимной растворимости компонентов приводятся в таблице и иллюстрируются рис. 2, построенным по данным таблицы.

Из таблицы следует, что количество воды в первом цикле осаждения значительно превышает количество воды, пошедшее на осаждение ПТГФ в любом из последующих циклов.

Соотношение количества ацетона и воды во всех циклах осаждения, кроме первого, для ПТГФ определенного молекулярного веса одинаково. Это приводит к заключению, что процесс осаждение — растворение носит равновесный характер, и закономерное падение концентрации ПТГФ в растворе по мере его разбавления практически не вызывает изменения соотношения осадитель — растворитель. Аналогичные наблюдения были сделаны и другими авторами [4, 5], которые показали, что соотношение смеси осадителя и растворителя практически не зависит от концентрации полимера в системе.

Исходя из представлений о сольватации молекул полимеров при растворении [6, 7], уместно предположить, что при растворении ПТГФ также образуется сольватное соединение, состоящее из молекул ПТГФ, ацетона и воды. Этот сольват существует в равновесии с окружающей средой и при нарушении равновесия (ввод избыточного по сравнению с равновесным количеством осадителя или повышение температуры) разрушается, что обусловливает частичную лиофобизацию сольвата и выпадение его из раствора.

Справедливость изложенных соображений видна из рис. 3, на котором представлены данные таблицы в виде диаграммы растворимости в водном ацетоне сольват ПТГФ, состав которого ориентировочно определяется соотношением компонентов, получившимся в результате первого цикла осаждения.

Из диаграммы растворимости сольват ПТГФ — ацетон — вода (см. рис. 3) видно, что для ПТГФ определенного молекулярного веса состав растворителя ацетон — вода, вызывающий осаждение олигомера, практически неизменен.

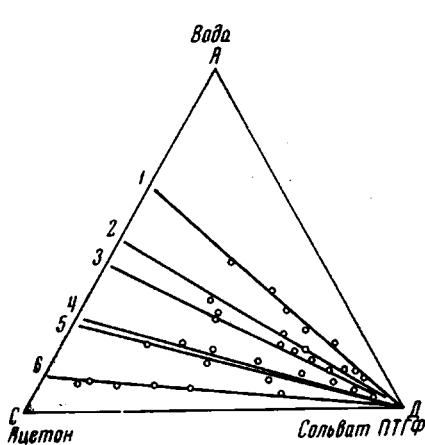


Рис. 3

Рис. 3. Диаграмма растворимости системы сольват ПТГФ — ацетон — вода, 20°, с мол. весом:

1 — 480, 2 — 600, 3 — 770, 4 — 1120, 5 — 1500, 6 — 5000

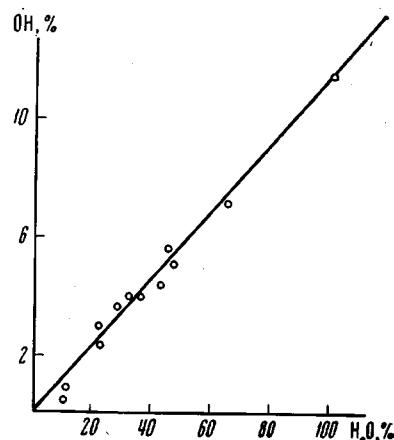
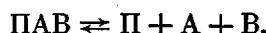


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость предельного состава смесей ацетона и воды, отвечающих условиям растворимости, от концентрации гидроксильных групп ПТГФ

Следует отметить, что большая часть поля диаграммы ( $A\bar{B}D$  на рис. 3) приходится на ПТГФ с молекулярным весом до 5000. На долю же ПТГФ с молекулярным весом более 5000 приходится сравнительно небольшая область ( $\bar{B}CD$  на рис. 3). При этом следует отметить, что ацетон хороший растворитель для ПТГФ.

Из изложенного выше следует, что процессы, происходящие в растворах ПТГФ, определяются равновесием реакции



где П — ПТГФ; А — ацетон, В — вода.

На основании данных взаимной растворимости компонентов системы ПТГФ — ацетон — вода, полученных при 20, 35 и 50°, показано, что состав растворителя ацетон — вода, соответствующий образованию равновесного раствора ПТГФ определенного молекулярного веса, практически не зависит от температуры.

Это обусловлено тем, что активности воды и ацетона в их смесях также практически не изменяются с температурой. Так, для смеси, состоящей из 44,6 мол. % воды и 55,4 мол. % ацетона, коэффициенты активности, рассчитанные по данным [8], равны для воды при 25° — 1,43 и при 60° — 1,40, а для ацетона при 25° — 1,56 и при 60° — 1,54.

Содержание воды в сольвате ПТГФ ориентировочно можно определить путем анализа зависимости количества воды, расходующейся на осаждение ПТГФ из водно-ацетонового раствора (см. таблицу), от количества ацетона, вводимого в каждом из циклов растворения — осаждения.

Экстраполяция этой зависимости к нулевой концентрации ацетона в системе ацетон — вода дает количество воды, сольватирующее навеску ПТГФ данного молекулярного веса.

Количество сольватируемой воды в значительной мере зависит от температуры эксперимента. Ниже представлены величины предельных концентраций водно-ацитоновых растворов, соответствующих условиям равновесия для ПТГФ различных молекулярных весов ( $20^{\circ}$ )

Мол. вес	300	480	600	660	770	810	860
Ацетон:вода, %	0: 100	35: 65	55: 45	53: 46	57: 43	64: 36	66,5: 33,5
Мол. вес.	910	1120	1400	1600	2250	3300	5000
Ацетон:вода, %	72,1:27,9	77,2:22,8	79: 21	82: 18	87: 13	88,5: 11,5	89: 11

На рис. 4 представлена зависимость предельного состава смесей ацетона и воды, отвечающих условиям растворимости, от концентраций гидроксильных групп ПТГФ, имеющая линейный характер.

### Выводы

1. Условия равновесия политетрагидрофурана (ПТГФ) в растворе ацетона и воды зависят от длины цепи олигомера, соотношения ацетон — вода и температуры.

2. ПТГФ определенного молекулярного веса растворяется в смесях ацетона и воды определенного состава. Наибольшая зависимость состава смешанного растворителя от молекулярного веса ПТГФ наблюдается в интервале молекулярных весов 300—5000.

3. Зависимость между концентрацией концевых гидроксильных групп и предельным составом ацетон — вода, отвечающих условиям растворимости, носит линейный характер. Эта зависимость может быть использована при фракционировании ПТГФ.

Институт  
прикладной химии

Поступила в редакцию  
12 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петрова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A11, 243, 1969.
2. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A11, 1330, 1969.
3. Практические работы по физической химии, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Госхимиздат, 1961.
4. F. Patat, J. Kleip, Makromolek. Chem., 93, 230, 1966.
5. F. Patat, G. Träxler, Makromolek. Chem., 33, 113, 1959.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
7. С. А. Гликман, Введение в физико-химию высокополимеров, Изд-во Саратовского университета, 1959.
8. В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров, Равновесие между жидкостью и паром, т. 1, изд-во «Наука», 1966.

### INVESTIGATION OF SOLUTIONS OF POLYTETRAHYDROFURAN

V. N. Kuznetsov, S. D. Vogman, V. B. Kogan,  
L. A. Venkstern, S. A. Poddubnaya

### Summary

Conditions of solubility of polytetrahydrofuran have been considered in dependence on the molecular weight, solvent composition and temperature. System polytetrahydrofuran-water has lower crytical temperature. At dissolving PTHF in aqueous acetone the macromolecules are solvated. The ratio acetone: «water» corresponding to the precipitation threshold for the certain molecular weight linearly depends on concentration of hydroxyl groups in PTHF.