

В результате повторного разделения фракций, полученных экстракцией смесями ацетона и воды, было показано, что  $M_w/M_n$  для ряда фракций различного молекулярного веса составляет 1,05–1,08.

На рис. 4 представлены дифференциальные кривые МВР исходного образца ПТГФ и его фракций 4 (мол. вес 1400) и 10 (мол. вес 2800).

Описанный метод может быть применен для получения узких фракций ПТГФ в больших количествах.

Примером этого являются данные таблицы, в которой представлены результаты фракционирования 16,7 кг ПТГФ мол. веса 1600 в условиях полузаводской установки в аппарате с мешалкой емкостью 60 л.

### Выводы

На основании данных о растворимости политетрагидрофурана (ПТГФ) в смесях ацетона с водой разработан промышленный метод его фракционирования, который обеспечивает возможность промышленного получения больших количеств олигомеров ПТГФ с узким молекулярно-весовым распределением.

Институт  
прикладной химии

Поступила в редакцию  
11 VI 1969

## PREPARATIVE FRACTIONATION OF POLYTETRAHYDROFURAN

*V. N. Kuznetsov, V. B. Kogan, L. A. Venkstern,  
S. D. Vogman, T. A. Usatova, V. A. Morozov*

### Summary

Fractionation of polytetrahydrofuran has been carried out by multiple extraction of the polymer with aceton-water mixture from concentrated (30–60 weight %) solution in aqueous acetone.

УДК 541(64+8):536

## НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\Theta$ -ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*P. Adamski*

Так как физико-механические свойства полимеров связаны со строением их цепных молекул, то исследования химического строения и структуры макромолекул являются одной из основных проблем современной науки о полимерах. В области свойств полимеров особое место занимают исследования растворов полимеров такими методами, как вязкость, седиментация, светорассеяние, диффузия и др. Исследования свойств растворов полимеров имеют большое значение еще и потому, что в некоторых условиях, например, при  $\Theta$ -температуре [1, 2], такие растворы можно считать идеальными. Это значит, что в этих условиях в макромолекулах отсутствуют взаимодействия типа полимер — полимер и полимер — растворитель. Исследованные при  $\Theta$ -температурах размеры линейных макромолекул  $\bar{h}_g^2$ , средний квадрат радиуса инерции  $\bar{r}_g^2$  и дипольные моменты  $\mu^2$  принадлежат к величинам, определяющим физические свойства и строение макромолекул в растворах. Эти величины могут также определяться и теоретическим путем при использовании статистической теории конформационных состояний линейных макромолекул [3—6]. Нетрудно убедиться в том, что сопоставление значений упомянутых выше величин, определенных экспериментально, с результатами теоретических статистических расчетов на основе теории конформационных состояний макромолекул приводит к сопоставимым результатам в том случае, если экспериментальные измерения указанных величин проводить при  $\Theta$ -температуре.

Как известно, определение  $\Theta$ -температуры известными методами очень затруднительно и обычно требует таких дополнительных исследований, какими являются фракционирование полимера или определение молекулярного веса светорассеянием либо осмотическим давлением.

Целью данной работы является изложение нового метода определения  $\theta$ -температуры и сравнение полученных результатов с результатами, полученными уже известными методами.

### Теоретическая часть

В литературе существует несколько методов определения  $\theta$ -температур растворов полимеров. К классическим методам принадлежат методы, использующие температурную зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  [6, 7]. Критерием идеальности раствора, определяемым этим методом, является нулевое значение второго вириального коэффициента  $A_2 = 0$ .

Иной метод определения  $\theta$ -температуры разработал Флори [1, 8—10], который использовал результаты термодинамической теории растворов полимеров, связывающей  $\theta$ -температуру данного раствора с температурой разделения фаз  $T_p$  отдельных фракций

$$\frac{1}{T_p} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{b}{M_w^{1/2}} \right), \quad (1)$$

где  $b$  — постоянный коэффициент, характерный для данной системы полимер — растворитель.

Согласно уравнению (1), исследуя зависимость  $T_p$  от молекулярного веса  $M_w$  для отдельных фракций полимера, можно из графика определить значение  $1/\theta$  для

$M_w = \infty$ . Надо подчеркнуть, что применение этого метода требует как тщательного фракционирования полимера, так и определения молекулярных весов отдельных фракций. Кроме того, нужно определить значения ряда критических температур  $T_p$  разделения фаз. Метод Флори с успехом применял Сато [10] для определения  $\theta$ -температу-

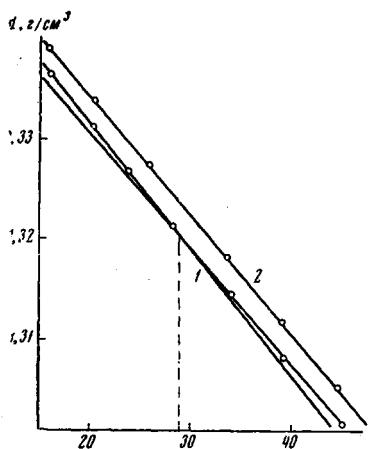


Рис. 1

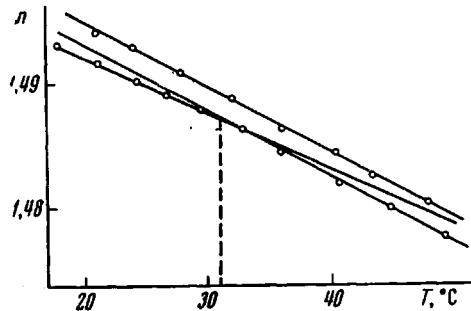


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость плотности раствора полидиметилсилоксана в бромоциклогексане (1) и плотности бромоциклогексана от температуры (2)

Рис. 2. Зависимость коэффициента преломления света  $n(t)$  раствора полидиметилсилоксана в бромоциклогексане и бромоциклогексана от температуры

ры раствора поливинилхлорида в бензиловом спирте. Флори и его сотрудники [11, 12] при помощи этого метода определили  $\theta$ -температуру полидиметилсилоксана в метилизтилкетоне и толуоле.

Элиас опубликовал [13, 14] очень интересный метод определения  $\theta$ -температуры, который заключается в определении зависимости соответствующей концентрации осадителя от концентрации полимера в растворе. Метод Элиаса применил Накаяма в случае раствора поливинилхлорида в смешанном растворителе ( $100 \text{ см}^3$  тетрагидрофурана и  $11,9 \text{ см}^3$  воды) [15].

Недавно Адамским и Кришевским [16] был разработан новый метод определения  $\theta$ -температуры растворов полимеров, основанный на характерной зависимости плотности растворов от температуры.

Как известно [2, 17], существует связь между плотностью распределения сегментов  $\rho$  макромолекулы полимера в растворе и ее радиусом инерции  $\bar{r}_g^2$ .

$$\rho = \rho_0 \left( \frac{3}{2\pi \bar{r}_g^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3r^2}{2\bar{r}_g^2}}, \quad (2)$$

где  $r$  — расстояние объема макромолекулы от ее центра.

Так как радиус инерции макромолекулы зависит от температуры, то плотность распределения сегментов как и макроскопическая плотность раствора полимера должна зависеть от температуры. Изменения пространственного расположения атомов, вызванные термическим расширением жидкости, изменяют также взаимодействие между атомами и приводят к изменению коэффициента преломления света  $n$ . В случае полимерных растворов, кроме упомянутого выше явления, изменение распределения сегментов макромолекул в результате набухания полимера должно дополнительно влиять на зависимость коэффициента преломления света растворов полимеров от температуры. Но степень набухания макромолекулярных клубков полимера в растворе по-разному зависит от температур, больших и меньших  $\theta$ . Поэтому результатирующая зависимость коэффициента преломления света раствора полимера от изменения температуры должна характеризоваться двумя различными наклонами кривой. Изменение наклона кривой этой зависимости, как и зависимость изменения плотности растворов полимеров от изменения температуры должно проходить в  $\theta$ -температурах.

В данной работе была исследована зависимость  $n$  от температуры для многих растворов полимеров. Во всех случаях эта зависимость характеризовалась изменением наклона в  $\theta$ -температуре системы полимер — растворитель.

### Экспериментальная часть

Предметом исследования зависимости  $n$  от температуры были растворы полидиметилосилоксана, поливинилхлорида, полистирола, полиоксиэтилена и полиметилметакрилата. Исследования зависимости коэффициента преломления света  $n$  растворов полимеров от температуры были проведены на рефрактометре Аббе. Чтобы наглядно показать разницу между зависимостью коэффициента преломления света раствора полимера и растворителя, была исследована зависимость  $n$  от температуры и для самого растворителя. Результаты этих исследований иллюстрируются рис. 1 и 2. Полученные новым методом из эксперимента  $\theta$ -температуры исследованных растворов полимеров приведены в таблице. С целью сравнения полученных новым методом значений  $\theta$ -температур в таблице приведены также  $\theta$ -температуры, определенные из зависимости изменения плотности растворов полимеров от изменения температуры, а также  $\theta$ -температуры, опубликованные другими авторами. Из данных таблицы видно, что  $\theta$ -температуры, определенные тремя независимыми методами — методом светорассеяния или осмотического давления, методом плотности и новым методом — полностью согласуются.

Значения  $\theta$ -температур, определенных различными методами

| Полимер              | Растворитель   | $\theta$ -температура, °C |                |                                      | Литера-тура |
|----------------------|--|---------------------------|----------------|--------------------------------------|-------------|
|                      |  | из лите-ратурных данных   | из плот-ности  | из коэф-фициен-та пре-ломления света |             |
| Полидиметилси-локсан | Бромциклогексан  | 29                        | 29<br>(рис. 1) | 31<br>(рис. 2)                       | [18]        |
| Полиметилмет-акрилат | Амилацетат   | 41                        | 43             | —                                    | [19]        |
| Полиэтиленоксид      | Водный раствор 0,39<br>$Mg_2SO_4$  | 35                        | 34             | 33,5                                 | [20]        |
| Полистирол           | Циклогексан  | 34                        | 34             | 35                                   | [21, 22]    |
| Поливинилхлорид      | Диметилформамид  | —                         | 36,5           | 36,5                                 | [16]        |
| Поливинилхлорид      | 100 см <sup>3</sup> тетрагидрофу-рана и 11,9 см <sup>3</sup> воды          | 30                        | 31,5           | 29                                   | [15]        |
| Полидиметилси-локсан | 88,2 см <sup>3</sup> хлорбензола<br>и 11,8 см <sup>3</sup> диметил-фталата | 57,5                      | 57             | —                                    | [18, 23]    |
| Полистирол           | 75,2 см <sup>3</sup> толуола и<br>24,8 см <sup>3</sup> метанола            | 34                        | 33             | 34                                   | [24]        |

Разницы определения значений  $\theta$ -температур тремя упомянутыми выше методами не превышают 3°. Этот факт можно считать дополнительным доказательством надежности использования нового метода. Так, например, определенная по плотности раствора  $\theta$ -температура раствора полидиметилосилоксана ( $M_w = 8\ 500$ ) в бромциклогексане имеет значение 29°, и такое же самое значение  $\theta$ -температуры этой системы можно найти в литературе [18]. В то же время значение  $\theta$ -температуры указанной системы, определенное новым методом, равняется 31°. В случае раствора поливинилхлорида в смешанном растворителе (100 см<sup>3</sup> тетрагидрофурана и 11,9 см<sup>3</sup> воды) полученная  $\theta$ -температура методом исследования зависимости плотности раствора равняется 31,5°, в то время как по новому методу — 29°. Накаяма [15] опубликовал для этой системы  $\theta$ -температуру, равную 30°.

## Выводы

Наличие характерного изменения наклона кривых зависимости как плотности, так и коэффициента преломления света при изменении температуры в растворах полимеров показывает, что как одно, так и другое явление имеет одну и ту же природу — личное набухание клубков макромолекул полимера ниже и выше  $\theta$ -точки.

Однаковые значения  $\theta$ -температур, полученных для полимера с различным молекулярным весом, указывают на отсутствие зависимости  $\theta$ -температуры от молекулярного веса полимера.

Согласие значений  $\theta$ -температур, определенных новым методом, для большого числа полимеров со значениями этой температуры, определенной другими методами, свидетельствует о том, что новый метод может с успехом использоваться для определения  $\theta$ -температур растворов полимеров.

Технологический институт  
Польша

Поступила в редакцию  
6 VI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of the Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворе*, изд-во «Наука», 1964.
3. М. В. Волькенштейн, *Конфигурационная статистика полимерных цепей*, Изд-во АН СССР, 1959.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, *Конформации макромолекул*, изд-во «Наука», 1964.
5. С. Я. Френкель, С. Е. Бреслер, Ж. эксп. и теорет. физики, 9, 1094, 1939.
6. M. Kurata, W. A. Stockmayer, *Fortschr. Hochpol. Forschung*, 3, 196, 1963.
7. C. Rossi, V. Magnasco, *Makromolek. Chem.*, 41, 45, 1960.
8. T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1909, 1951.
9. T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1915, 1951.
10. M. Sato, Y. Koshiishi, M. Asahina, *J. Polymer Sci.*, B1, 233, 1963.
11. W. B. Schultz, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 4760, 1952.
12. P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 3364, 1952.
13. H. G. Elias, *Makromolek. Chem.*, 33, 140, 1959.
14. H. G. Elias, M. Döbler, H. R. Wyss, *J. Polymer Sci.*, 46, 264, 1960.
15. A. Nakajima, K. Kasto, *Makromolek. Chem.*, 95, 52, 1966.
16. П. Адамский, М. Крышевский, *Международный симпозиум по высокомолекулярным соединениям*, Торонто, 1968.
17. Ч. Тенфорд, *Физическая химия полимеров*, изд-во «Наука», 1965.
18. G. W. Schulz, V. A. Haug, *Z. phys. Chem.*, 34, 328, 1962.
19. T. G. Fox, *Polymer*, 3, 111, 1962.
20. U. Bauman, H. Schreiber, K. Tessmar, *Makromolek. Chem.*, 36, 81, 1960.
21. W. R. Krigbaum, P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, 11, 37, 1953.
22. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, *Z. phys. Chem.*, 59, 1168, 1955.
23. V. Crescenzi, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 141, 1964.
24. U. Bianchi, W. Magnasco, C. Rossi, *Chim. Ind. (Milan)*, 40, 263, 1958.

## NOVEL TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF $\theta$ -TEMPERATURES IN POLYMER SOLUTIONS

*P. Adamski*

### Summary

Changes in the slopes of such functions as density and refraction index of polymer solutions occur at the same temperature which is  $\theta$ -temperature and due to different swelling of the macromolecules above and below  $\theta$ -point. The values of  $\theta$ -temperatures have been found to be independent on the molecular weight and coincide with the values determined by the other techniques.