

УДК 541.64:536.7

**РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДЕКСТРАНА**

*Шипов А. К., Кривобоков В. В., Чубарова Е. В.,  
Френкель С. Я.*

В работе показано, что используя предложенные ранее выражения для химических потенциалов компонентов раствора двух полидисперсных полимеров, можно получить хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений величин, характеризующих разделение на две жидкие фазы в конкретной системе полиэтиленгликоль — декстрин — вода, в частности, удается удовлетворительно представить фракционирование полимеров по молекулярным массам. Полученные результаты противоречат следствиям из модели твердых непроницаемых сфер, предлагающейся для описания взаимодействия молекул полиэтиленгликоля и декстрина, что может служить аргументом в пользу используемого в настоящей работе термодинамического подхода, для которого не требуются какие-либо модельные представления о макромолекулах.

Цель настоящей работы — продемонстрировать возможность использования предложенных ранее выражений для химических потенциалов компонентов [1] при расчете «несовместимого»<sup>1</sup> разделения на две жидкие фазы раствора двух полидисперсных полимеров.

Изменения химических потенциалов растворителя  $\Delta\mu_0$ ,  $i$ -го гомолога полимера 1  $\Delta\mu_{1i}$  и  $k$ -го гомолога полимера 2  $\Delta\mu_{2k}$  при разбавлении раствора представим в виде [1]

$$\begin{aligned} \Delta\mu_0 = & -RTM_0(g_1/\bar{M}_{n1} + g_2/\bar{M}_{n2} + G_{1,1}g_1^2 + G_{2,2}g_2^2 + \\ & + 2G_{1,2}g_1g_2 + 2G_{1,1,1}g_1^3 + 2G_{2,2,2}g_2^3 + 6G_{1,1,2}g_1^2g_2 + 6G_{1,2,2}g_1g_2^2) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{1i} = & RT[\ln g_{1i} + M_{1i}(2G_{1,1}g_1 + 2G_{1,2}g_2 + \\ & + 3G_{1,1,1}g_1^2 + 6G_{1,1,2}g_1g_2 + 3G_{1,2,2}g_2^2)] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{2k} = & RT[\ln g_{2k} + M_{2k}(2G_{2,2}g_2 + 2G_{1,2}g_1 + \\ & + 3G_{2,2,2}g_2^2 + 6G_{1,2,2}g_1g_2 + 3G_{1,1,2}g_1^2)], \end{aligned} \quad (3)$$

где  $g_{1i}$ ,  $g_{2k}$  — концентрации полимеров, выраженные отношением их массы к массе растворителя;  $g_1$ ,  $g_2$  — суммарные концентрации полимеров;

$g_1 = \sum_i g_{1i}$ ;  $g_2 = \sum_k g_{2k}$ ;  $M_0$ ,  $M_{1i}$ ,  $M_{2k}$  — молекулярные массы растворителя и полимеров;  $\bar{M}_{n1}$ ,  $\bar{M}_{n2}$  — среднечисленные молекулярные массы;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $G_{1,1}$ ,  $G_{2,2}$ ,  $G_{1,2}$ ,  $G_{1,1,1}$ ,  $G_{2,2,2}$ ,  $G_{1,1,2}$ ,  $G_{1,2,2}$  — коэффициенты взаимодействия  $G$ .

Поскольку для осмотического давления  $\pi$  с хорошим приближением выполняется соотношение

$$\pi = -\Delta\mu_0/(M_0\bar{v}_0), \quad (4)$$

<sup>1</sup> Под «несовместимым» мы понимаем такое разделение на фазы в растворе двух полимеров, при котором основная часть одного полимера содержится в первой фазе, другого — во второй.

где  $\bar{v}_0$  — удельный парциальный объем растворителя, то, используя уравнение (1) и ограничиваясь для простоты раствором одного полимера, например полимера 1, получим

$$\pi = \frac{RT}{\bar{v}_0} \left( \frac{g_1}{M_{n1}} + G_{1,1}g_1^2 + 2G_{1,1,1}g_1^3 + \dots \right) \quad (5)$$

Таким образом, коэффициенты взаимодействия  $G$  можно рассматривать как осмотические вириальные коэффициенты в выбранной концентрационной шкале. Сравнивая выражение (5) с общепринятым выражением

$$\pi = RT \left( \frac{c_1}{M_{n1}} + A_2 c_1^2 + A_3 c_1^3 + \dots \right), \quad (6)$$

где  $c_1$  — концентрация полимера 1 в г/см<sup>3</sup>,  $A_2 \equiv A_{1,1}$ ,  $A_3 \equiv A_{1,1,1}$  — «обычные» второй и третий вириальные коэффициенты, получаем

$$G_{1,1} = \frac{1}{\bar{v}_0} \left( A_2 - \frac{\bar{v}_1}{M_{n1}} \right) \quad (7)$$

$$G_{1,1,1} = \frac{1}{2\bar{v}_0^2} \left( A_3 - 2\bar{v}_1 A_2 + \frac{\bar{v}_1^2}{M_{n1}} \right) \quad (8)$$

Здесь  $\bar{v}_1$  — удельный парциальный объем полимера 1. Аналогичные выражения можно написать для полимера 2. В области концентраций до 20% экспериментальная точность, как правило, не позволяет выделить вклад более высоких вириальных коэффициентов, чем  $A_3$  [2—4], поэтому разумно ограничиться третьими вириальными коэффициентами и соответствующими им коэффициентами  $G$ , не увеличивая без необходимости число эмпирических параметров.

Вириальные коэффициенты и коэффициенты взаимодействия  $G$  полидисперсных полимеров являются средними величинами и, следовательно, функциями ММР полимеров [1, 5]. При разделении на фазы происходит фракционирование полимеров по ММ, при этом ММР образцов в разных фазах различны и отличаются от исходных [1, 6], следовательно, должны изменяться и коэффициенты  $G$ . Однако расчет бинодалей, спинодалей и критических точек значительно упрощается, если считать коэффициенты взаимодействия фиксированными [1]. Разумеется, при детальном термодинамическом рассмотрении фазового разделения подобное допущение непозволительно, однако так как зависимость химических потенциалов от ММ компонентов через коэффициенты взаимодействия гораздо слабее явной зависимости выражений (1) — (3) от ММ, то использование этого допущения при расчетах фазовых диаграмм для практических целей оправдано.

Из измерений, выполненных в достаточно широкой области концентраций квазибинарных однофазных растворов, состоящих из одного полидисперсного полимера и растворителя, бывает известна зависимость  $A_2$  и  $A_3$  от средней ММ. Если это так, то по выражениям (7) и (8) мы можем оценить величины  $G_{1,1}$ ,  $G_{1,1,1}$  и  $G_{2,2}$ ,  $G_{2,2,2}$  для данных полимерных образцов. Труднее получить значения перекрестных коэффициентов  $G_{1,2}$ ,  $G_{1,1,2}$  и  $G_{1,2,2}$ ; для этого можно в принципе измерять осмотическое давление смесей полимеров в однофазной области, однако требования к точности подобных измерений чрезвычайно высоки. В настоящей работе оценка этих коэффициентов проводится из условия минимума функции

$$F = \sum (x_p - x_s)^2, \quad (9)$$

где  $x_s$  и  $x_p$  — экспериментальные и соответствующие расчетные величины. В качестве  $x_s$  брали экспериментальные значения составов и отноше-

Таблица 1

## Характеристики полимерных образцов ПЭГ и декстрана

| Образец      | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_{S,D} \cdot 10^{-3}$ | $[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$<br>(вода) | $A_2 \cdot 10^4,$<br>моль·см <sup>3</sup> /г <sup>2</sup><br>(вода) | $S_0 \cdot 10^{13}, \text{с}$ | $D_0 \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$ |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|--|---|-------------------------------|--|
| ПЭГ-40 000   | 29,5 (ос)                 | 40 (ср)                   | —                         | 36                            | 0,545 (25)<br>0,52 (30)                                | 15 (27, ос)<br>38 (25 ср)   | 0,99 (25)                     | 4,1 (25)                               |
|              | 29 (с. с)                 | 38 (с. с)                 | 49 (с. с)                 | —                             |  |   | —                             | —                                      |
| Декстрин-60  | 49,5 (ГПХ)                | 102 (ГПХ)                 | 202 (ГПХ)                 | —                             | 0,27 (20)<br>0,28 (30)                                 | 5 (27, ос)<br>—   | —                             | —                                      |
|              | 50 (ос)                   | —                         | —                         | —                             |  |   | —                             | —                                      |
| Декстрин-500 | 230 (ос)                  | 540 (ср)                  | —                         | 300                           | 0,56 (20)<br>0,58 (30)                                 | 3 (27, ос)<br>4 (25, ср)  | 9,0 (25)                      | 1,9 (25)                               |
|              | 260 (с. с)                | 570 (с. с)                | 630 (с. с)                | —                             |  |   | —                             | —                                      |

Примечание.  $M_{S,D}$  — молекулярная масса из измерений седиментации и диффузии, вычисленная по формуле Сведберга [7],  $S_0$  и  $D_0$  — константы седиментации и диффузии. В скобках указана температура в °С, при которой проводили измерения, и метод измерения: ос — осмометрия, ср — светорассеяние, с. с — скоростная седиментация.

ний объемов фаз, находящихся в равновесии. Способ расчета  $x_p$  описан в работе [1]. Можно с достаточным основанием полагать, что совпадение расчетных и экспериментальных величин, т. е. минимум функции (9), близкий к нулю, возможен только в том случае, если, во-первых, выражения (1)–(3), несмотря на свой приближенный характер, достаточно точно представляют концентрационную зависимость химических потенциалов для данной полимерной системы в рассматриваемом концентрационном диапазоне, и, во-вторых, если сделанное для упрощения расчетов допущение не приводит к большой ошибке. По величине полученного минимального расхождения расчетных и экспериментальных значений можно судить об адекватности используемых приближений для данной конкретной системы. Правильность полученных значений перекрестных коэффициентов взаимодействия можно независимо проверить, проведя дополнительные измерения, изменив, например, соотношение компонентов и сравнив расчетные и экспериментальные значения. Еще лучшим тестом является сравнение экспериментальных и расчетных значений величин, которые не использованы при минимизации функции (9), например ММР полимеров в разных фазах.

Определив коэффициенты взаимодействия на основе ограниченного числа измерений, можно расчетным путем установить закономерности, для которых требуется проведение гораздо большего числа измерений, а также значения величин, прямое измерение которых по каким-либо причинам затруднено. С другой стороны, чем большее число различных измерений привлечено для оценки коэффициентов  $G_{1,2}$ ,  $G_{1,1,2}$  и  $G_{1,2,2}$ , тем надежнее определяются значения этих коэффициентов. Это последнее замечание существенно, если ставится задача сравнить коэффициенты взаимодействия, полученные экспериментально и рассчитанные на основе различных молекулярных моделей.

Использовали два коммерческих образца фракционированного декстрана (декстран-60 и декстран-500 фирмы «Serva» (ФРГ)) и образец полиэтиленгликоля (ПЭГ-40 000 фирмы «Ferak» (Западный Берлин)), характеристики которых приведены в табл. 1.

Осмотическое давление измерено на высокоскоростном мембранным осмометре «Hewlett Packard», модель 502, светорассеяние – на нефелометре «Fica-50», коэффициент диффузии – на диффузиометре Цветкова [8] ( $c < 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>), что позволяет пренебречь экстраполяцией к нулевой концентрации), характеристическая вязкость – на капиллярном вискозиметре Уббелоде со временем истечения воды ~100 с при 20°. Удельный парциальный объем декстрана равен  $0,61 \pm 0,01$  см<sup>3</sup>/г,  $M = 10^3 - 10^6$  [3, 4, 9, 10], полиэтиленгликоля –  $0,835 \pm 0,005$  см<sup>3</sup>/г,  $M > 10^4$  [3, 4, 11, 12] при 20–25°.

Для оценки ММР методом скоростной седиментации проводили экстраполяцию к  $c \rightarrow 0$  и  $1/t \rightarrow 0$  ( $t$  – время седиментации) распределений по коэффициентам седиментации [7] и использовали соотношения

$$S_{0,25} = 1,62 \cdot 10^{-15} M^{0,48}, \quad S_{0,25} = 1,82 \cdot 10^{-15} M^{0,38}$$

для декстрана и ПЭГ соответственно, полученные нами из данных, приводимых в работах [11–18]. Измерения выполнены на ультрацентрифуге «МОМ-3170» при 25°.

Для определения ММР декстрана методом ГПХ использовали хроматограф ХЖ-1303. Оказалось возможным определять ММР декстрана в смеси с ПЭГ, так как последний сорбировался в самом начале колонки и не оказывал влияния на элюцию декстрана.

Отношения объемов фаз измеряли в градуированных цилиндрических пробирках, которые выдерживали в термостате при 25° до полного разделения системы на две прозрачные фазы. Затем определяли состав фаз путем измерения оптического вращения и показателя преломления каждой фазы [4] на спектрополяриметре «Pepol-60» и рефрактометре ЛИР-2. Точки помутнения определяли визуально, как описано в работе [6].

Вследствие того что наши измерения позволяют оценить только  $A_2$ , причем с большой погрешностью, мы воспользовались данными работ [3, 4, 19, 20], положив  $G_{1,1}=2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/г,  $G_{1,1,1}=6,0 \cdot 10^{-3}$  моль/г для ПЭГ-40 000,  $G_{2,2}=5,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_{2,2,2}=1,0 \cdot 10^{-3}$  для декстрана-60 и  $G_{2,2}=4,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_{2,2,2}=1,2 \cdot 10^{-3}$  для декстрана-500 (индекс 1 относится к ПЭГ, 2 – к декстрану). Тогда минимизацией функции (9) для системы ПЭГ-40 000 – декстран-60 получили  $G_{1,2}=9,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_{1,1,2}=8,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $G_{1,2,2}=4,3 \cdot 10^{-3}$ , а для

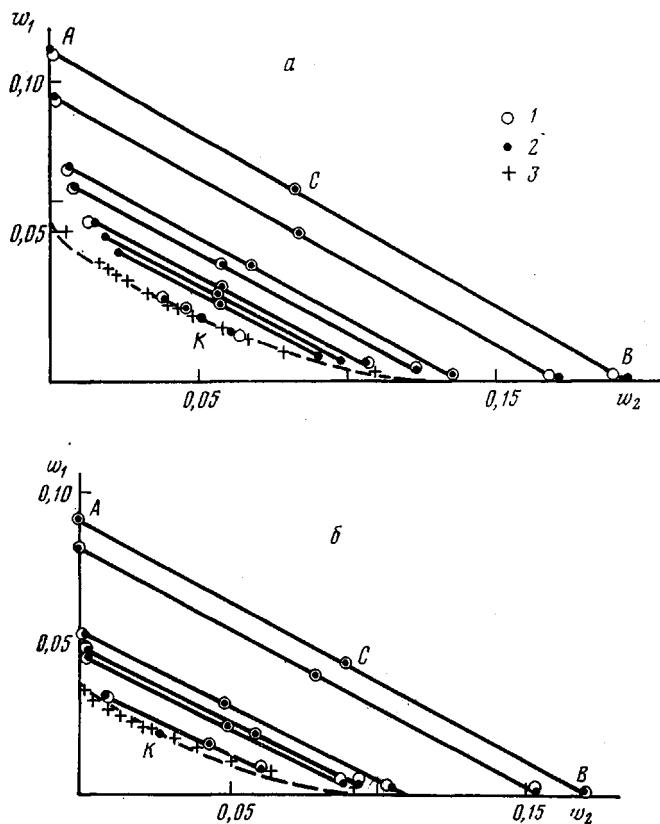


Рис. 1. Фазовые диаграммы водных растворов ПЭГ 40 000 – декстрана 60 (а) и ПЭГ-40 000 – декстрана-500 (б) при 25°. Координаты точки А ( $w_1'$ ,  $w_2'$ ) определяют весовые доли ПЭГ и декстрана в верхней фазе, В ( $w_1''$ ,  $w_2''$ ) – в нижней, С ( $w_1$ ,  $w_2$ ) – во всей системе в целом. АВ – соединительные линии; 1 – экспериментальные значения, 2 – расчетные, 3 – экспериментальные точки помутнения; штриховая линия – расчетная кривая помутнения; К – расчетная критическая точка системы

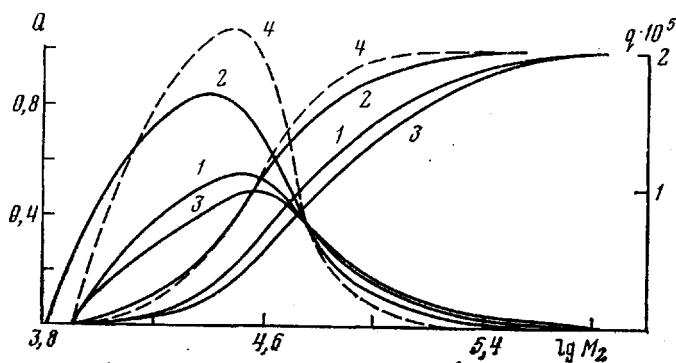


Рис. 2. Интегральная  $Q$  и дифференциальная  $q$  функции ММР декстрана-60. Экспериментальные кривые ММР исходного образца декстрана-60 (1), декстрана, присутствующего в верхней (2) и нижней (3) фазе, а также расчетные ММР для верхней (4) и нижней фазы (последние практически совпадают с кривыми 3). Весовые доли ПЭГ-40 000 и декстрана-60, относящиеся ко всему раствору, равны 0,0258 и 0,0572 соответственно

системы ПЭГ-40 000 – декстран-500  $G_{1,2}=7,9 \cdot 10^{-4}$ ,  $G_{1,1,2}=9,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $G_{1,2,2}=5,6 \cdot 10^{-3}$ .

На рис. 1 показаны экспериментальные и расчетные значения составов фаз и точек помутнения, полученные при указанных выше значениях коэффициентов. Видно, что достигается весьма удовлетворительное воспроизведение экспериментальных данных. Видно также, что вследствие полидисперсности образцов, кривая помутнения не проходит через точки, определяющие составы фаз. Экспериментальные и расчетные значения отношений объемов фаз, приведенные в табл. 2, различаются мало.

Чтобы установить, с какой точностью описывается фракционирование образцов, были проведены измерения ММР декстрана-60 в разных фазах при следующих значениях весовых долей полимеров, относящихся к раствору в целом:  $w_1=0,0258$ ,  $w_2=0,0572$  и  $w_1=0,0290$ ,  $w_2=0,0565$ . На рис. 2 сравниваются исходное ММР декстрана-60 и его ММР в верхней (обогащенной ПЭГ) и нижней (обогащенной декстраном) фазе для первого раствора, полученные методом ГПХ и рассчитанные при указанных значениях коэффициентов  $G$ . Аналогичный результат получен и для второго раствора.

Из приведенных выше данных следует, что в исследованном диапазоне концентраций для образцов с не очень широким ММР можно пользоваться упрощенными выражениями (1)–(3) для приближенного расчета фазового разделения в водных растворах ПЭГ и декстрана.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения отношений объема верхней фазы к объему нижней  $(V'/V'')_s$  и  $(V'/V'')_p$

| $w_1 \cdot 10^2$         | $w_2 \cdot 10^2$ | $(V'/V'')_s$ | $(V'/V'')_p$ | $w_1 \cdot 10^2$          | $w_2 \cdot 10^2$ | $(V'/V'')_s$ | $(V'/V'')_p$ |
|--------------------------|------------------|--------------|--------------|---------------------------|------------------|--------------|--------------|
| ПЭГ-40 000 – декстран-60 |                  |              |              | ПЭГ-40 000 – декстран-500 |                  |              |              |
| 2,40                     | 4,63             | 2,22         | 2,12         | 1,63                      | 4,37             | 0,54         | 0,51         |
| 2,58                     | 5,72             | 0,99         | 1,01         | 2,24                      | 5,00             | 0,82         | 0,85         |
| 2,90                     | 5,65             | 1,19         | 1,15         | 1,98                      | 5,92             | 0,60         | 0,63         |
| 3,11                     | 5,79             | 1,14         | 1,15         | 2,98                      | 4,90             | 1,18         | 1,22         |
| 3,91                     | 5,72             | 1,33         | 1,43         | 3,94                      | 7,97             | 0,90         | 0,98         |
| 3,87                     | 6,78             | 1,14         | 1,14         | 4,30                      | 8,94             | 0,89         | 0,94         |
| 4,97                     | 8,36             | 1,10         | 1,13         |                           |                  |              |              |
| 6,38                     | 8,27             | 1,36         | 1,45         |                           |                  |              |              |

Примечание.  $w_1$  и  $w_2$  — весовые доли ПЭГ и декстрана во всей системе в целом.

В работе [4] для системы ПЭГ – декстран – вода использовали близкие выражения для химических потенциалов, в которых сохранялись члены, содержащие лишь коэффициенты, эквивалентные  $G_{1,1}$ ,  $G_{2,2}$  и  $G_{1,2}$ , и не учитывали полидисперсность образцов. Поэтому расхождение расчетных и экспериментальных значений составов фаз при высоких концентрациях заметно больше, чем в нашем случае. В работе [4] было показано, что выполняется соотношение, справедливое при моделировании молекул твердыми непроницаемыми сферами. Для этой модели в случае гомогенных полимеров при достаточно больших  $M$  (когда  $G_{a,b} \approx A_{a,b}/\bar{v}_0$ ,  $a, b=1, 2$ , см. уравнение (7)), выполняется соотношение [2, 5]

$$G_{1,2} = \frac{[(G_{1,1}M_1^2)^{1/2} + (G_{2,2}M_2^2)^{1/2}]^3}{8M_1M_2} \quad (10)$$

Однако если сравнить значения  $G_{1,2}$ , рассчитанные по уравнению (10) и полученные нами, то для ПЭГ-40 000 – декстрана-60 первое больше вто-

рого всего на 20%, тогда как для ПЭГ-40 000 — декстрана-500 — почти на 100%. В качестве  $M_1$  и  $M_2$  брали  $\bar{M}_{w1}$  и  $\bar{M}_{w2}$ . Тенденция к значительному уменьшению  $G_{1,2}$  по сравнению с величиной, рассчитанной для модели твердых сфер, по мере возрастания различия в молекулярных массах ПЭГ и декстрана наблюдается и при использовании фазовых диаграмм, приведенных в работе [6], и сохраняется, если принять во внимание возможную существенную погрешность в значениях  $G_{1,1}$ ,  $G_{1,1,1}$  и  $G_{2,2}$ ,  $G_{2,2,2}$ . Эти расхождения могут служить дополнительным аргументом («от противного») в пользу предлагаемого в настоящей работе подхода, для которого не требуются какие-либо модельные представления о самих макромолекулах.

Авторы благодарят Г. К. Ельяшевич, Б. Г. Беленького, Н. Г. Илларионову, Г. В. Синицину и В. В. Нестерова за помощь в проведении измерений и участие в обсуждении работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шишов А. К., Френкель С. Я. К теории фазового разделения в неконцентрированном растворе нескольких полидисперсных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2620.
2. Casassa E. F. Thermodynamic interactions in dilute polymer solutions: the virial coefficients.— Pure Appl. Chem., 1972, v. 31, № 1—2, p. 151.
3. Vink H. Precision measurements of osmotic pressure in concentrated polymer solutions.— Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 10, p. 1411.
4. Edmond E., Ogston A. G. An approach to the study of phase separation in ternary aqueous systems.— Biochem. J., 1968, v. 109, № 4, p. 569.
5. Casassa E. F. Effect of heterogeneity in molecular weight on the second virial coefficients of polymers in good solvents.— Polymer, 1962, v. 3, № 4, p. 625.
6. Альбертсон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М.: Мир, 1974, с. 38.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 421.
8. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 370.
9. Gekko K., Noguchi H. Physicochemical studies of oligodextran.— Biopolymers, 1971, v. 10, № 9, p. 1513.
10. Granath K. A. Solution properties of branched dextrans.— J. Colloid Sci., 1958, v. 13, p. 308.
11. Elias H. G. Einfluss der offenen Assoziation auf die angestörten Dimensionen von Polyäthylenglykolen.— Makromolek. Chem., 1967, B. 103, S. 214.
12. Bailey F. E., Kucera J. L., Imhof L. G. Molecular weight relations of poly(ethylene oxide).— J. Polymer Sci., 1958, v. 32, p. 517.
13. Ingelman B., Halling M. S. Some physico-chemical experiments on fractions of dextran.— Arkiv Kemi, 1949, v. 1, p. 61.
14. Williams J. W., Saunders W. M. Size distribution analysis in plasma extender systems. II. Dextran.— J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 854.
15. Senti E. R., Hellman N. N., Ludwig N. H., Babcock G. E., Tobin R., Glass C. A., Lamberts B. L. Viscosity, sedimentation and light-scattering properties of fractions of acid-hydrolyzed dextran.— J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 527.
16. Ende H. A. Sedimentation constants, diffusion constants, partial specific volumes, frictional ratios and second virial coefficients of polymers in solution.— In: Polymer handbook, New York — London — Sydney: Interscience publ., 1966, p. 73.
17. Elias H. G. Konstitution und Lösungseigenschaften von Makromolekülen.— Makromolek. Chem., 1961, B. 50, S. 1.
18. Chew B., Couper A. Diffusion, viscosity and sedimentation of poly(ethylene oxide) in water.— J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1976, v. 72, № 2, p. 382.
19. Ogston A. G., Silpananta P. The thermodynamics of interaction between sephadex and penetrating solutes.— Biochem. J., 1970, v. 116, p. 171.
20. Aleksandrowicz Z. Light-scattering measurements of the osmotic activity of polyethylene glycol solution.— J. Polymer Sci., 1959, v. 40, p. 107.

SEPARATION OF PHASES IN AQUEOUS SOLUTIONS  
OF POLYETHYLENE GLYCOL AND DEXTRANE

*Shishov A. K., Krivobokov V. V., Tchubarova Ye. V.,  
Frenkel' S. Ya.*

S u m m a r y

It has been shown that expressions proposed earlier for chemical potentials of components of the solution of two polydisperse polymers permit to obtain a good coincidence of calculated and experimental values characterizing the separation onto two liquid phases in particular system: polyethylene glycol - dextrane - water. So the fractionation of polymers based on their molecular masses can be satisfactory described. The results obtained are in contradiction with the consequences of the model of solid impermeable spheres proposed for the description of the interaction between polyethylene glycol and dextrane molecules. This can argue in favour of thermodynamic approach proposed here demanding none model suppositions about macromolecules.

---