

## ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

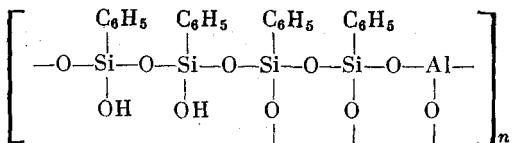
## II. ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕЦИЗИОННОЙ ЭБУЛИОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПОЛИАЛЮМООРГАНОСИЛОКСАНОВ

*С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова*

## Введение

В последнее десятилетие рядом авторов [1—8] были предложены и испытаны высокочувствительные эбулиометры, в которых применялись термочувствительные элементы, отличные от термометров Бекмана. В приборе, предложенном Рейем [4], для измерения температуры кипения была использована чувствительная 20-спайная медно-константанская дифференциальная термопара. Температурные различия между кипящим раствором и его паром при равновесии создавали э. д. с. термопары, причем э. д. с. измерялась очень чувствительным гальванометром. Аппарат давал хорошие результаты при определении молекулярного веса полимеров в интервале от 5 000 до 15 000. Чувствительность эбулиометра, спроектированного Рейем [4], была увеличена Смитом [3], который работал в условиях контролируемой окружающей температуры, давления и влажности. С такими предосторожностями Смит измерял температурные различия  $1,5 \cdot 10^{-6}$  °С, что вполне достаточно для измерения молекулярного веса вплоть до 30 000. Лерль и Майёри [9] в качестве температурно-чувствительного элемента выбрали полупроводник (пара термистров), так как он имел то преимущество, что был свободен от побочных электрических эффектов, характерных для термопарного метода. Чувствительность такого прибора  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  °С.

Нами для работы был использован эбулиометр типа эбулиометра Рейя [4]. Были измерены молекулярные веса и вязкости четырех фракционированных и четырех нефракционированных образцов полиялюмооргансилоксана строения:



методика получения которого описана Андриановым с сотрудниками [10].

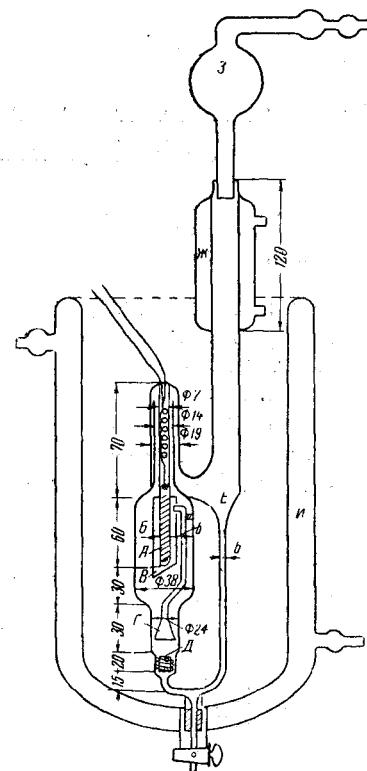
## Экспериментальная часть

Схема эбулиометра приведена на рис. 1. Рабочий объем эбулиометра 30 мл. В качестве температуризмерительного устройства применяли пятиспайную дифференциальную термопару из хромель-копеля (диаметр каждой проволоки 0,4 мм); термопару изготавливали по методике, описанной Рейем [4]. Внутрь эбулиометра был вмонтирован нагреватель из платиновой проволоки диаметром 0,2 мм. Для контроля постоянной скорости кипения к нагревателю присоединили вольтметр. Дифферен-

циальную термопару через шпунт соединяли с высокочувствительным зеркальным гальванометром типа М 25/3 с постоянной по напряжению, равной  $0,35 \cdot 10^{-6}$  вольт/мм. Для предотвращения потери тепла в окружающую атмосферу эбулиометр вставляли в стеклянную водянную рубашку ( $\text{II}$ ), соединенную с ультратермостатом. Навески исследуемого вещества загружали через холодильник. Для поддержания постоянной температуры конденсата холодильник соединяли с 20-литровой бутылкой с дистиллированной водой. Часто в момент закипания растворителя создавались большие поверхностные напряжения, при исчезновении которых часть растворителя выбрасывалась через холодильник. Поэтому к холодильнику через шлиф была присоединена переходная шарообразная склянка ( $3$ ) ( $d = 60$  мм), которая заканчивалась хлоркальциевой трубкой. С изменением напряжения, подаваемого на нагреватель, изменяется скорость кипения и тем самым изменяется величина отклонения «зайчика» гальванометра, связанная с перегревами растворителя. Поэтому необходимо ра-

Рис. 1. Схема эбулиометра.

$A$  — дифференциальная термопара (по всей длине кармана);  $B$  — карман термопары;  $C$  — насос Коттреля;  $D$  — платиновый нагреватель;  $E$  — сток конденсата;  $F$  — холодильник;  $G$  — переходная склянка;  $H$  — водянная рубашка



ботать с постоянным, заранее выбранным напряжением. Для выбора напряжения в эбулиометр заливали 30 мл чистого растворителя и через каждые 20 мин. напряжение, подаваемое на нагреватель, увеличивали на 0,5 вольт и производили замер. Из результатов опыта с бензолом (табл. 1, рис. 2) видно, что наиболее равномерное кипение наблюдается при напряжении 5—6 вольт. Поэтому при работе с бензолом в качестве рабочего напряжения было выбрано напряжение 5,5 вольт.

Калибрование шкалы гальванометра было проведено для каждого применяемого растворителя. В качестве стандартных веществ применяли тщательно очищенные азобензол, т. пл. 68°, тетратриаконтан, т. пл. 70—73°, и изотетратриаконтан, т. пл. 60—64°. Было найдено, что при работе с бензолом цена 1 мм шкалы равна  $3,0 \cdot 10^{-5}$ .

Таблица 1  
Выбор рабочего напряжения

Напряжение вольтметра (показание)	Отклонение зайчика на шкале, мм	Напряжение вольтметра (показание)	Отклонение зайчика на шкале, мм
2,0	Насос Коттреля не работает	6,0	84,0
3,0	72,0	6,5	77,3
3,5	71,8	7,0	77,0
4,5	78,5	7,5	
5,0	84,7	8,0	Очень бурное кипение, возможны перегревы
5,5	84,2		То же

Бензол (криоскопический) очищали 75 %-ной  $H_2SO_4$  от следов тиофена, промывали водой до нейтральной реакции на кислоту, сушили  $CaCl_2$  и перегоняли над металлическим натрием.  $K_{ab}$  (эбулиоскопическая константа) для бензола рассчитана по формуле Вант-Гоффа и равна 2,6.



Рис. 2. График зависимости отклонения «зайчика» гальванометра на шкале от напряжения, подаваемого на нагреватель

При работе с бензолом, и особенно с изопропиловым спиртом и метанолом, в начале опыта при кипении чистого растворителя возникают неравномерности в кипении из-за поверхностных напряжений в растворителе, которые искажают показание гальванометра.

При использовании воды в качестве растворителя насос Коттрея вообще не работает из-за большого поверхностного напряжения воды. Насос начинает работать только после добавления 1—2 навесок исследуемого вещества. Поэтому за величину отклонения «зайчика» гальванометра для чистого растворителя принимали точку пересечения оси ординат с прямой, проведенной через точки, соответствующие отклонению «зайчика» гальванометра при конечных концентрациях, как показано на рис. 3.

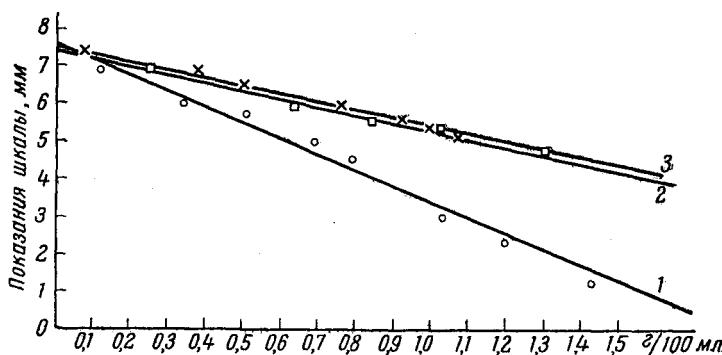


Рис. 3. Нахождение величины отклонения «зайчика» гальванометра для чистого растворителя.

Для 1 и 3 франций — прямые 2, 3 и для нефракционированного образца полиалюмооргансилоксана — прямая 1

Эбулиоскопически в бензоле были измерены молекулярные веса четырех фракций и четырех нефракционированных образцов полиалюмооргансилоксана. Результаты опытов сведены в табл. 2. Молекулярные веса рассчитаны методом наименьших средних квадратов.

Таблица 2

Молекулярные веса и характеристические вязкости полиалюмооргансилоксанов в бензоле \*

Полимер	$[\eta]$	$\bar{M}_n$	Полимер	$[\eta]$	$\bar{M}_n$
Исходный	0,004	5 990	4 фракция	0,026	8 000
1 фракция	0,018	2 550	48 ** (образец 1)		12 350
2 »	0,02	4 750	48 ** ( » 2)		6 270
3 »	0,034	10 000	48 ** ( » 3)		7 230

\* Вязкости измерены при  $20^\circ$  в вискозиметре с висячим уровнем.

\*\* Нефракционированный полиалюмооргансилоксан.

Авторы выражают благодарность К. А. Андрианову и Э. З. Асновичу за предоставленные образцы.

### Выводы

1. Описан высокочувствительный эбулиометр, в котором в качестве термоизмерительного устройства применена пятиспайная дифференциальная термопара.

2. Показана возможность измерения молекулярных весов полимеров вплоть до 15 000.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 X 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Kitson, N. N. Omler, John Mitchell, Anal. Chem., **21**, 404, 1949.
2. F. N. Hill, A. Brown, Anal. Chem., **22**, 562, 1950.
3. H. Smith, Trans. Faraday Soc., **52**, 402, 1956.
4. N. H. Ray, Trans. Faraday Soc., **48**, 809, 1952.
5. R. E. Kitson и др., Anal. Chem., **21**, 404, 1949.
6. R. Sam, T. H. Hoover, F. Mellon, Anal. Chem., **25**, 1940, 1953.
7. D. Duskova. Chem. Prum., № 9, 1957, 102.
8. N. H. Ray, Chem. and Ind., **70**, 837, 1951.
9. R. S. Lehrle, T. G. Majigay, Материалы международного симпозиума по высокомолекулярным соединениям, 1957.
10. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Докл. АН СССР, **118**, 1124, 1958.

### THE DEPENDENCE OF SOLUTION PROPERTIES ON POLYMER STRUCTURE.

### II. THE APPLICATION OF PRECISION EBULLIOSCOPY IN MOLECULAR WEIGHT DETERMINATIONS OF POLYALUMOORGANOSILOXANES

S. R. Rafikov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova

#### Summary

A highly sensitive ebulliometer has been described in which a five junction chromel-copel differential thermocouple served as the temperature measuring device. The sensitivity of the apparatus was  $3.0 \times 10^{-5}$  °C/mm galvanometer scale. It has been shown that by means of the apparatus molecular weights of polymers down to 15 000 could be determined.