

**ВЫБОР МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОСМОТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПОЛИАМИДОВ**

С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова

Опыт показал, что при измерении методом осмометрии молекулярных весов полимерных веществ с молекулярным весом ниже 30 000 требуется употребление специальных мембран [1—3]. Основная трудность заключается в том, что для низкомолекулярных фракций и для полидисперсных полимеров мембрана практически не является полупроницаемой. Это может внести значительные ошибки в измерения, и поэтому необходимо работать с мембранными или очень мелкопористыми или совсем без пор. В последнем случае обмен растворителя по обе стороны мембраны происходит за счет набухания пленки в этом растворителе. Кроме того, материал мембранны должен быть таким, чтобы каждый раз он имел однородную и воспроизводимую структуру. Поэтому при определении молекулярного веса осмотическим методом необходимо критически подходить к выбору мембранны для каждого типа полимера.

Нами была проведена работа по выбору мембранны для определения молекулярного веса нефракционированного смешанного полиамида анид Г-669. Были испробованы пленки из сырого и сухого целлофана, полиэтилена, ацетатцеллюлозы, поливинилового спирта. Опыты проводились на модифицированном осмометре Шульца при 25°.

Экспериментальная часть

В л а ж н ы й ц е л л о ф а н. Многие авторы указывают [4, 5], что целлофан обладает наиболее плотной упаковкой, поэтому целесообразно было прежде всего использовать в качестве мембранны целлофановую пленку. Запас мембранны хранят в растворе формалина; перед употреблением мембранны основательно промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой и зажимают в осмометре. Остаток воды вытесняют промывкой мембранны 75%- или 90%-ным спиртом. Толщина мембранны 100 и 130 μ . В ходе всей работы по подбору мембранны брали 0,5%-ный раствор полиамида анид Г-669 в 90%- или в 75%-ном этаноле. Результаты опытов сведены в табл. 1.

С у х о й ц е л л о ф а н. Брали обычный продажный целлофан, толщиной 30 μ , опускали на 5 мин. в дистиллированную воду при 45°, затем два раза обрабатывали 90%-ным этанолом, после чего зажимали в осмометр. Мембрана оказалась очень проницаемой для растворенного вещества.

П о л и э т и л е н. Полиэтилен до 80° практически инертен по отношению ко всем известным растворителям, причем он отличается плотной упаковкой, так как со временем становится все более кристалличным. Этим объясняется выбор полиэтиленовой пленки в качестве мембранны. Мембранию (продажный полиэтилен) закрепляли в осмометре и затем промывали 90%-ным этанолом. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 1

Определение пригодности целлофановой мембранны для измерения молекулярного веса анида Г-669

Толщина мембранны, μ	Обработка этанолом	Концентрация раствора после опыта, %	Высота спиртового столба		Примечание
			рассчитанная *	измеренная **	
130	75%-ным Два раза промыта	0,268	7,06	3,2	Начальная $c=0,3 \text{ г}/100 \text{ мл}$
130	То же	0,465	12,25	6,5	
130	» »	0,473	12,48	6,1	
130	» »	0,484	12,72	5,2	
130	» »	0,485	12,75	6,8	
100	» »	0,495	13,05	5,5	
100	Обработка 24 часа	0,495	13,05	7,5	Начальная $c = 0,4 \text{ г}/100 \text{ мл}$
100	То же	0,385	10,15	5,7	
230	90%-ным Два раза промыта		10,65	5,4	Мембрана за 6 дней пропустила 8,2% полимера

* $M_n = 11\,000$ по конц. группам.

** Заниженные значения измеренной высоты спиртового столба по сравнению с рассчитанной объясняются тем, что этанол термодинамически «плохой» растворитель для полiamида анид Г-669 (см. рис. 3). Кривые в системе координат π/c — c имеют большой «обратный» наклон.

Таблица 2

Определение пригодности полиэтиленовой мембранны для измерения молекулярного веса анида Г-669

Толщина мембранны, μ	Обработка 90%-ным этанолом	Концентрация раствора, %		Высота спиртового столба, см	
		до опыта	после опыта	рассчитанная	измеренная
50	Два раза промыта	0,1094	0,185*	5,14	0,05
50	То же	0,489	0,516*	14,35	4,6
50	Обработка 72 часа			13,9	0,3 **

* Мембрана, вероятно, содержит растворимые примеси; этим объясняется, по-видимому, увеличение концентрации раствора в осмометре. Для того чтобы освободиться от них, мембрану помещали на 72 часа в 90%-ный этанол. Толщина мембранны (50 μ) не изменилась за 72 часа. После промывки мембрану закрепляли в осмометре и в ячейку заливали 0,5%-ный раствор полiamида анид Г-669 в 90%-ном этаноле.

** Измеренная высота указана с вычетом капиллярного поднятия.

Из полученных результатов видно, что после промывки мембрана стала или более проницаема и не пригодна для полимеров с низким молекулярным весом, или полиэтиленовая мембрана вообще не проницаема для растворителя.

Поливиниловый спирт. В литературе указывается, что благодаря наличию полярных групп в поливиниловом спирте пленка из него обладает малой проницаемостью для растворителя [1] (плотная упаковка молекул). Пленку получали методом полива на стекло из 5%-ного раствора поливинилового спирта в воде при комнатной температуре. Получали пленки различной толщины (от 15 до 95 μ), которые затем зажимали

в осмометр и в который, в свою очередь, заливали растворитель. Пленки из поливинилового спирта, полученные нами методом полива при комнатной температуре, имели большие внутренние напряжения и не могли быть использованы в качестве мембраны (прогибались).

А це та це ллю з а . Теоретически ацетатцеллюлозные пленки с различной степенью ацетилирования не должны иметь пор; обмен растворителя по обе стороны мембранны происходит за счет эффекта набухания пленки в растворителе.

Пленки получали методом полива из 10 %-ного раствора в ацетоне при комнатной температуре. Ацетатцеллюлозные пленки отличались малой эластичностью, их трудно было закрепить в осмометре. Поэтому перед закреплением мембранны в осмометр ее выдерживали в течение 24 час. для набухания в 90 %-ном этаноле. Обработанную таким образом мембранны можно использовать при измерении молекулярного веса полиамида анид Г-669, но так как мембранны неэластична, то ее очень трудно герметично закрепить в осмометре.

В результате проведенных опытов оказалось, что наиболее удовлетворительной мембранный полиамида анид Г-669 является

Рис. 1. Кривые растяжения целлофановой пленки, обработанной 90 %-ным этанолом

1 — до набухания в 90 %-ном этаноле; 2 — через 24 часа после погружения пленки в 90 %-ный этанол; 3 — через неделю после погружения пленки в 90 %-ный этанол

для нефракционированного смешанного сырой целлофан (толщиной 100—130 μ) при использовании в качестве растворителя 75 %-ного этанола.

Степень проницаемости целлофановой мембранны и, следовательно, величина найденного молекулярного веса исследуемого вещества зависят от способа обработки мембранны растворителем. Запас мембранны хранят в воде, где они находятся в набухшем состоянии. При обработке мембранны спиртом она как бы «скимается», становится менее эластичной, размер пор узкой пленки увеличивается.

Пористость мембранны увеличивается, а эластичность уменьшается в зависимости от времени обработки мембранны спиртом (рис. 1). Наиболее проницаемой мембранны становится после недельной обработки 90 %-ным этанолом (рис. 2). Следовательно, мембранны, обработанная 75 %-ным этанолом, должна быть менее пористой, чем мембранны, обработанная 90 %-ным этанолом. Для проверки этого были определены молекулярные веса полиамида при использовании мембранны из влажного целлофана, обработанного тремя различными способами (мембранны обработана спиртом 2 раза, 24 часа и неделю) при применении в качестве растворителя 75 %- и 90 %-ного этанола (рис. 3 и 4). Для каждой концентрации были проведены параллельно три определения на трех различных осмометрах.

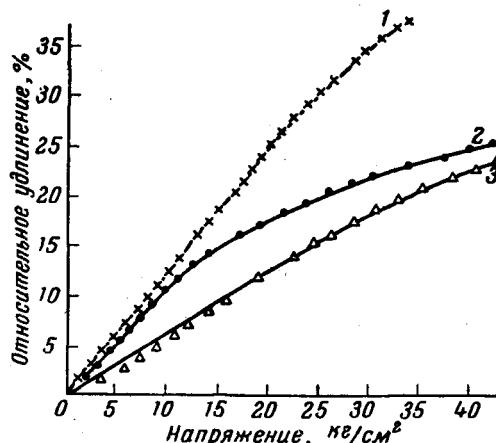


Рис. 2. Производимость целлофановой мембранны для 90 %-ного этанола при температуре термостата 25°

1 — мембранны два раза промыты этанолом; 2 — мембранны 24 часа выдержаны в этаноле; 3 — мембранны неделю выдержаны в этаноле

Как видно из приведенных графиков, наименьшей проницаемостью обладает целлофановая мембрана, два раза обработанная 75%-ным этанолом. В этом случае был получен молекулярный вес, равный 12 150, что очень близко подходит к молекулярному весу, определенному по концепциям группам и равному 11 000. Равновесия обычно достигали сверху и снизу через 1–3 дня (рис. 5).

Мембранны, обработанные 90%-ным этанолом, становятся очень проницаемыми для низкомолекулярных фракций (ход прямой в координатах π/c — с вверх указывает на то, что этанол является термодинамически «плохим» растворителем для изучаемого полiamида [6]). Проницаемость мембранны во времени меняется, что, вероятно, можно объяснить

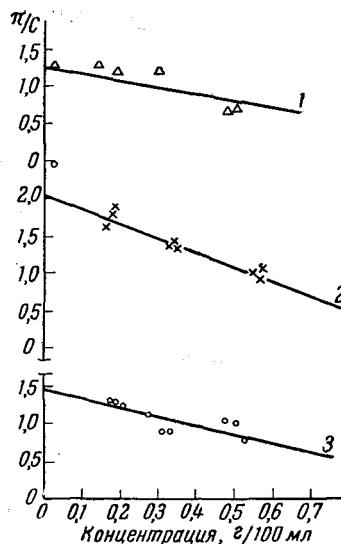


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость π/c для анида Г-669 (при использовании в качестве мембранны влажного целлофана)

1 — мембрана неделю выдержана в 75%-ном этаноле; 2 — мембрана 2 раза промыта 75%-ным этанолом; 3 — мембрана 24 часа выдержана в 75%-ном этаноле

Рис. 4. Зависимость π/c для анида Г-669 (при использовании в качестве мембранны влажного целлофана)

1 — мембрана неделю выдержана в 90%-ном этаноле; 2 — мембрана 2 раза промыта 90%-ным этанолом; 3 — мембрана 24 часа выдержана в 90%-ном этаноле

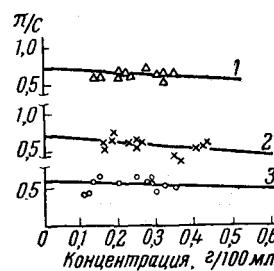


Рис. 4

адсорбией растворенного вещества на мембране. В результате адсорбции поры частично «закупориваются» и проницаемость мембранны падает. Для выяснения этого была проверена проницаемость чистого растворителя через целлофановую мембрану, предварительно неделю обработанную 90%-ным этанолом. Эта мембрана, как было отмечено выше, имеет наибольшие

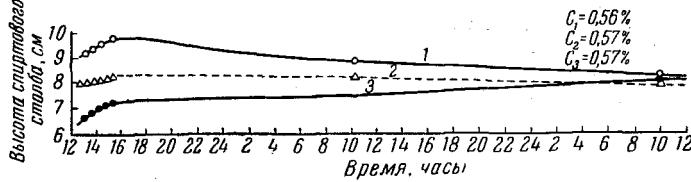


Рис. 5. Установление равновесия при применении мембранны из влажного целлофана, два раза промытой 75%-ным этанолом, для 0,5%-ного раствора полiamида анид Г-669 в 75%-ном этаноле

1 — равновесие устанавливается сверху; 2 и 3 — равновесие устанавливается снизу

поры и, следовательно, наибольшую возможность изменить свою проницаемость. Как видно из рис. 6, проницаемость чистого растворителя через мембрану после опыта с 0,5%-ным раствором полiamида в 90%-ном этаноле падает.

Исходя из приведенных данных, можно сделать заключение, что для получения сопоставимых результатов при определении молекулярного

веса нефракционированного полиамида анид Г-669 на мембране из сырого целлофана необходимо проводить измерения параллельно в 2—3 осмометрах. Мембрана должна быть предварительно два раза обработана 75%-ным этианолом. Чтобы избежать неточностей при определении молекулярного веса, которые возникают из-за адсорбции растворенного вещества на мембране, мы считаем, что перед заливкой в осмометр раствора

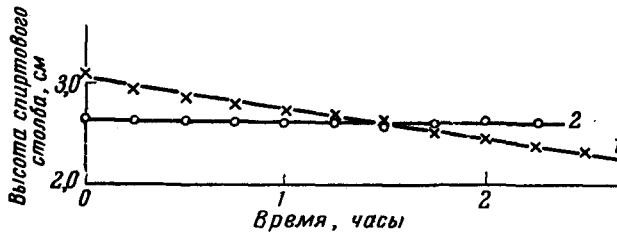


Рис. 6. Проницаемость 90%-ного этианола через целлофановую мембрану

1 — до опыта с раствором; 2 — после опыта; мембрана предварительно неделю выдержана в 90%-ном этианоле

и растворителя, согласно Доннету и Роту [7], необходимо обработать мембрану следующим образом: раствор и растворитель залить каждый в свою ячейку и оставить в контакте с мембранный определенное время (~1 час), до насыщения мембранны полимером при данной концентрации. Для каждой концентрации операцию повторить 10—20 раз. После этого мембрана готова для определения при этой концентрации. Если необходимо работать с несколькими концентрациями, то для того чтобы избежать десорбции растворимого вещества, мембрану обрабатывают раствором более низкой концентрации так же, как описано выше.

Выводы

- Проведена работа по подбору мембранны для низкомолекулярного нефракционированного смешанного полиамида анид Г-669.
- Найдено, что при использовании в качестве растворителя этианола наиболее удовлетворительной мембранны является влажный целлофан толщиной 100—130 μ , два раза обработанный 75%-ным этианолом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

- H. T. Hookway, O. Townsend, J. Chem. Soc., 1952, 3190.
- J. B. Donnet, R. Roth, C. r. 240, 770, 1955.
- C. K. Mosson, H. W. Millville, J. Polymer Sci., 4, 323, 1949.
- R. H. Wagner, Ind. Eng. chem., 46, 520, 1944.
- R. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 65, 372, 1943.
- W. J. Badgley, H. Mark. High Molecularweight organic compounds, 1949, стр. 80—82.
- J. B. Donnet, H. Roth, Bull. Soc. chim. France, 1954, 1255.

CHOICE OF A MEMBRANE FOR THE OSMOTIC DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT OF LOW MOLECULAR POLYAMIDES

S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova

Summary

Work has been carried out on the selection of a membrane for the low molecular non-fractionated mixed polyamide anide H-669. It was found that the size of the pores of a clamped cellophane membrane depends upon the character of the alcohol treatment and on the water content of the alcohol. When membranes twice washed with alcohol were used molecular weights were found close to values obtained by the end group method ($M_{osm} = 12\ 150$, $M_{end} = 11\ 000$). Membranes treated with alcohol for 24 hours and for a week proved to be very permeable and unsuitable for molecular weight determination of the mixed polyamide. The most suitable membrane for this polymer was found to be moist cellophane 100—130 μ thick twice washed with 75% ethanol.