

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 1

УДК 532.71

ОСМОМЕТР СО СТЕКЛЯННОЙ ПОРИСТОЙ МЕМБРАНОЙ

С. Е. Бреслер, Д. П. Добычин, А. Г. Попов

В последние годы получены полимеры, растворяющиеся только при повышенных температурах (100° и выше). Необходимость характеристики таких полимеров привела к появлению высокотемпературной осмометрии на набухающих мембранах [1, 2]. Однако, поскольку при повышенных температурах сами набухающие мембранны деструктируют, возникла необходимость в «жестких» мембранных. Таковыми могут служить пластиинки из пористого стекла. Возможность наблюдения осмотических эффектов при помощи пористого стекла была показана Гребенщиковой и Молчановой еще в 1939 г. [3]. Использование стеклянных мембранны для высокотемпературной осмометрии впервые описано в литературе Элиасом и Ритшером [4].

Главное преимущество стеклянной пористой мембранны — возможность значительно расширить температурный предел применения осмометров в области высоких температур. Использование стеклянной пористой мембранны позволяет также работать с агрессивными веществами (но не щелочами). Поскольку стеклянная мембра является жесткой, отсутствует баллон-эффект. Один из основных источников ошибок при измерениях на осмометре с набухающими мембранными — изменение характеристики мембранны вследствие ее усыхания при смене растворов, разборке осмометра и т. д. [5]. Стеклянная мембра свободна от этого недостатка. Стеклянные мембранны практически вечны и воспроизводимы. Пористая структура диафрагм из пористого стекла доступна регулировке. Возможно изготовление как мелкопористых, так и широкопористых диафрагм, имеющих поры радиусом от 10 до 8000 Å и более [6].

Оsmометр (рис. 1) сделан полностью из стекла и представляет собой рубашку 8 с растворителем, в который погружается ячейка 9 с раствором полимера. Ячейка осмометра — это короткий цилиндр, к основаниям которого приклеены стеклянные пористые мембранны. В боковую стенку цилиндра выгнуты два капилляра. Широкий капилляр используется для заполнения осмометрической ячейки раствором полимера при помощи шприца и длинной пинцета, которую можно опустить до самого дна ячейки. После заполнения этот капилляр закрывается плотно входящим в него штоком, одновременно служащим для установки уровня жидкости в измерительном капилляре на любой желаемой высоте. Это позволяет подходить к положению равновесия по желанию сверху или снизу, а также, если его положение приблизительно известно, позволяет сократить время установления равновесия. Как известно, время установления равновесия является камнем преткновения в осмометрии. Чтобы по возможности сократить его, нужно стремиться увеличить площадь мембранны и уменьшить сечение измерительного капилляра. Предел уменьшения диаметра капилляра определяется капиллярными силами поднятия жидкости. Обычно он не меньше, чем 0,1 мм. Что касается площади мембранны, то в случае набухающих мембранны ее диаметр обычно мал, или же (для придания ей

механической жесткости) мембрану приходится зажимать в металлические решетки, что уменьшает эффективную площадь мембранны. В случае стеклянной пористой пластинки проблемы жесткости мембранны не возникает, причем используется вся ее площадь.

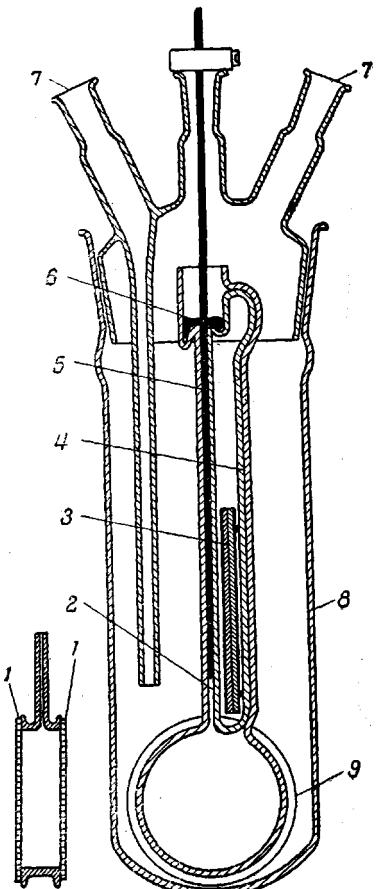


Рис. 1

Рис. 1. Стеклянный осмометр со стеклянной пористой мембраной:

1 — мембранны, 2 — капилляр для заполнения осмометра, 3 — капилляр сравнения, 4 — измерительный капилляр, 5 — шток для регулирования высоты столба жидкости в измерительном капилляре, 6 — ртутный затвор, 7 — шиф для продувки осмометра инертным газом во избежание окисления растворителя, 8 — рубашка осмометра с раствором полимера, 9 — ячейка осмометра с раствором полимера

Рис. 2. Натекание растворителя через широкопористую мембрану во времени:

1 — метиловый спирт, 2 — диметилформамид. h и h_0 — высоты столба жидкости в измерительном капилляре в момент времени t и $t = 0$. (С поправками на капиллярное поднятие)

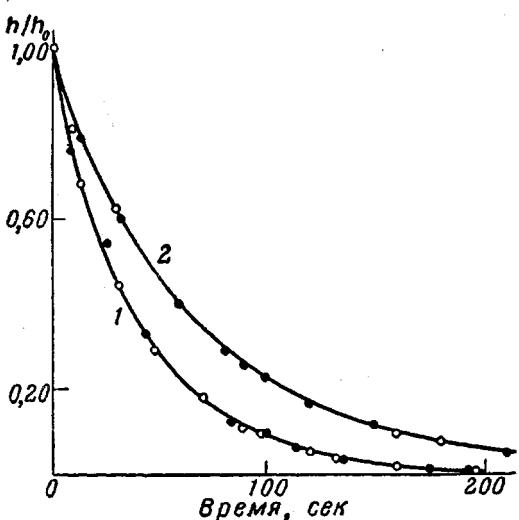


Рис. 2

В отличие от осмометра, описанного Циммом и Мейерсоном [7], и его модификации [8, 9, 10] в нашей конструкции верхний конец измерительного капилляра впаян в верхний расширенный конец капилляра для заполнения осмометра. Тем самым исключается возможность попадания раствора из ячейки с раствором полимера в растворитель, находящийся в рубашке осмометра, при вставлении штока в капилляр. Для уменьшения объема ячейки с раствором в нее вставлялся металлический блок. Для предотвращения окисления растворителя предусмотрена возможность продувки осмометра инертным газом через шлифы 7.

При работе с пористыми мембранами возможны два случая.

1. Р а з м е р п о р м е ньш е раз м е р а м а к р о м о л е к у л полимера. Такая мембрана из пористого стекла, будучи проницаемой для растворителя и непроницаемой для растворенного вещества, аналогична полупроницаемой набухающей мемbrane. Время установления равновесия в этом случае велико (сравнимо с таковым для набухающих мембран) вследствие малой проницаемости мембранны. При использовании мелкопористых мембран выгоднее работать с более тонкими диафрагмами, чтобы уменьшить их сопротивление потоку растворителя.

2. Размер пор больше размера макромолекул. Такие мембранны могут быть изготовлены из широкопористых стекол. В этом случае одновременно протекают два процесса: во-первых, уравнивание осмотического давления, скорость которого определяется гидродинамическими условиями перетекания жидкости через мембрану из камеры с растворителем в камеру с раствором, и, во-вторых, диффузионное выравнивание концентрации вещества по обе стороны мембранны, приводящее к уменьшению осмотического давления в ячейке осмометра, скорость которого определяется диффузией полимера сквозь мембрану.

Если настекание через мембрану количества жидкости, необходимого для возникновения гидростатического столба, уравновешивающего осмотическое давление, происходит гораздо быстрее, чем диффузия полимера через нее, то осмотическое давление успеет установиться задолго до того, как растворенное вещество, диффундируя через мембрану, успеет пройти сквозь нее и попасть в чистый растворитель. Очевидно, что в этом случае мембрана должна быть достаточно толстой, чтобы диффузия сквозь нее полимера по сравнению с течением растворителя представляла собой весьма длительный процесс, требующий гораздо большего времени (часы). Время же установления равновесного осмотического давления в осмометре с мембранны из широкопористого стекла можно сделать сравнительно малым (не больше получаса).

В работе [4] использовались мелкопористые стекла, имевшие поры, радиусом 15—20 Å, проницаемые для растворителя и не проницаемые для полимерных макромолекул (первый случай). Ниже следует описание опытов для второго случая, когда полимер легко фильтруется через мембрану.

На рис. 2 приведены кривые протекания метилового спирта (кривая 1) и диметилформамида (кривая 2) для осмометра, изображенного на рис. 1. По оси ординат отложено отношение высоты столба жидкости h в измерительном капилляре в данный момент времени к высоте столба жидкости h_0 в момент начала отсчета времени (с поправками на капиллярное поднятие). По оси абсцисс — время в секундах.

Широкопористые мембранны диаметром 6 см и толщиной 1 мм имели объемную пористость $0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и поры радиусом 12000—2500 Å. Величина радиуса пор определялась по скорости течения воздуха в кнудсеновской области по методу Дерягина [11] при помощи патрона с двойной герметизацией [12].

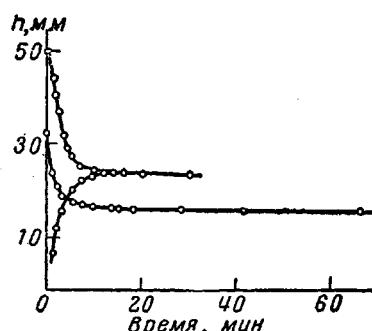
Полезная площадь двух дисков равнялась 39 см^2 . Объем измерительного капилляра (диаметр 0,054 см, длина 16 см) составлял 68 мкл. Таким образом, если при приближении к положению равновесия со стороны больших давлений весь находящийся в измерительном капилляре объем раствора пройдет через мембранны, то

Рис. 3. Кинетика достижения равновесия в осмометре со стеклянной широкопористой мембранны (полицитраконамид в диметилформамиде)

граница между раствором и растворителем продвинется в глубь каждой из мембран лишь на $1 \cdot 10^{-2}$ мм, что составляет 1% от ее толщины. Следовательно, такой способ работы на описанном осмометре вполне закончен.

На рис. 3 приведены примеры достижения положения равновесия для растворов полицитраконамида в диметилформамиде при комнатной температуре. Обращает на себя внимание очень быстрое установление равновесия.

На рис. 4 приведен пример экстраполяции π/c к нулевой концентра-



ции для этого же полимера. Подобные зависимости были получены и для растворов этилцеллюлозы в этиловом спирте.

Для предотвращения диффузионного прохождения полимера сквозь мембранные последние в промежутках между измерениями промывали сквозным встречным потоком чистого растворителя из камеры с растворителем в ячейку, освобожденную от раствора и промытую растворителем, что обеспечивало вполне удовлетворительную воспроизводимость результатов.

Таким образом, в результате проведенной работы удалось создать конструкцию осмометра на основе мембранны из широкопористого стекла, пригодного для измерений осмотических давлений в кислых средах и в органических растворителях, и свободного от искажающих эффектов набухающих нежестких мембран.

Следует, однако, заметить, что попытки измерения осмотического давления в бензольных растворах полиметилметакрилата и полистирола были неудачны. Наблюдалось либо нулевое, либо небольшое отрицательное осмотическое давление. Возможно, что неудача попыток измерения осмотического давления в растворах полярных полиметилметакрилата и полистирола вызывается сорбцией на кремнеземной поверхности пористого стекла, близкой по своей природе к таковой у силикагеля. Можно ожидать, что эти явления смогут быть устраниены методами химического модифицирования кремнеземной поверхности широкопористого стекла, например, посредством обработки его хлорсиланами [13].

Описанная выше конструкция осмометра обладает тем недостатком, что внешняя рубашка имеет довольно большой объем. Это затрудняет термостатирование осмометра и требует большого расхода растворителей при работе на нем. Механическая жесткость мембранны из пористого стекла позволяет сильно упростить конструкцию осмометра. В новом конструктивном решении (рис. 5) осмометр по-прежнему выполнен полностью из стекла. Он состоит из двух камер 3, представляющих собой зеркальные изображения друг друга, между которыми вклеена мембрана 4 из пористого стекла. Верхний конец измерительного капилляра 1 соединен с верхним расширением 9 капилляра 2 для заполнения осмометра. Металлические штоки 8, служащие для регулирования высоты столба жидкости в измерительных капиллярах 1, зажимаются цангами 7 в винты 6, ввернутые в плоскость 5 и имеющие накатку по боковой поверхности. При помощи винтов 6 осуществляется тонкое регулирование высоты столба жидкости в измерительных капиллярах. При установлении равновесия мениск в камере с растворителем опускается вниз, а в камере с раствором — поднимается вверх.

Для уменьшения объема камер в них вкладываются металлические вкладыши (на рисунке не показаны), которые одновременно уменьшают тепловое сопротивление осмометра, что облегчает термостатирование.

Кроме уменьшения габаритов и значительного уменьшения расхода растворителей, данная конструкция осмометра имеет то преимущество, что при той же скорости установления равновесия, что и в вышеописанном осмометре, используется только одна мембрана вместо двух. При таком конструктивном решении осмометра почти исключается возможность окисления растворителя кислородом воздуха.

Заполнение и опоражнивание осмометра можно производить при помощи шприца и длинной иглы. Однако осмометр можно заполнить и вливанием раствора полимера в расширенный конец 9 капилляра для заполне-

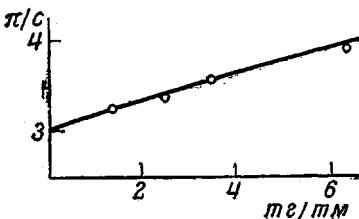


Рис. 4. Пример экстраполяции Π/c к нулевой концентрации (полиакрилонамид в диметилформамиде)

ния осмометра, поскольку измерительный капилляр соединен с расширением 9. В этом случае, для того чтобы не образовывались пузыри воздуха при заполнении осмометра, удобно в капилляр вставлять тонкую проволочку до дна камеры. Такой способ заполнения осмометра особенно удобен при работе с горячими растворами.

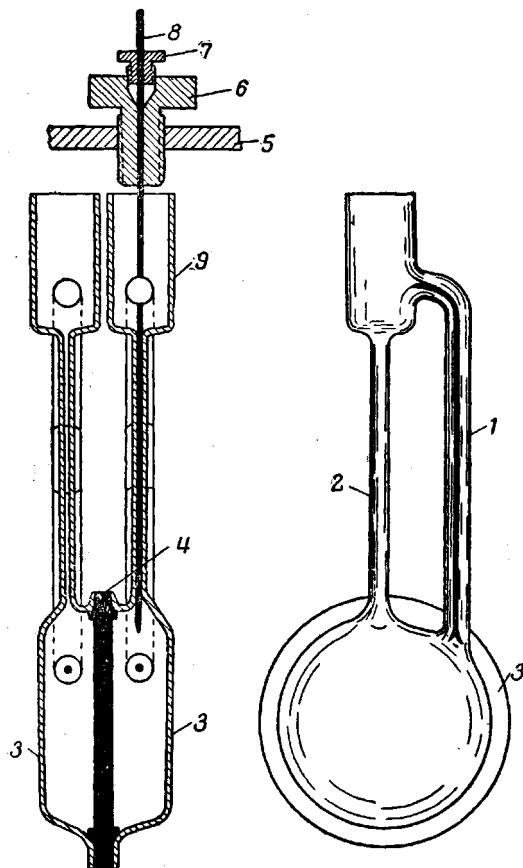


Рис. 5. Двухкамерный осмометр со стеклянной пористой мембраной:

1 — измерительный капилляр (диаметр 0,05 см), 2 — капилляр для заполнения осмометра (диаметр 0,2 см), 3 — камеры осмометра, представляющие собой зеркальные изображения друг друга, 4 — мембрана из пористого стекла, 5 — плоскость с нарезкой для винта 6, в котором с помощью цапки 7 зажат шток 8, служащий для регулировки высоты столба жидкости в измерительном капилляре. Для удобства работы с осмометром измерительный капилляр 1 соединен с расширением 9 капилляра 2 для заполнения осмометра.

Выводы

Разработана конструкция осмометра с жесткой мембраной из широкопористого стекла, позволяющего проводить измерение осмотического давления растворов полимеров в органических растворителях.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Kaufman, M. S. Muthana, J. Polymer Sci., 6, 251, 1951.
2. И. С. Гильман, З. А. Роговина, Высокомолек. соед., 1, 619, 1959.
3. И. В. Гребенщикова, О. О. Молчанова, Изв. АН СССР, отд. физ.-мат. наук, 1940, 580.

4. H. G. Elias, T. Ritscher, J. Polymer Sci., 28, 648, 1958.
 5. A. A. Harness, J. Polymer Sci., 24, 492, 1957.
 6. Д. П. Добычин, Ж. прикл. химии, 35, 51, 1962.
 7. B. H. Zimm, G. Meyerson, J. Amer. Chem. Soc., 68, 911, 1946.
 8. S. H. Pinner, J. V. Stabin, J. Polymer Sci., 9, 575, 1952.
 9. J. V. Stabin, E. N. Immergut, J. Polymer Sci., 14, 209, 1954.
 10. A. A. Harness, J. Polymer Sci., 25, 498, 1957.
 11. Б. В. Дерягин, Тр. Ин-та физ. химии, АН СССР, 1, 150, 1950.
 12. Д. П. Добычин, Ж. прикл. химии, 38, 2336, 1959.
 13. И. Е. Неймарк, Газовая хроматография, Изд. АН СССР, 1960, стр. 81.
-

OSMOMETER WITH A POROUS GLASS MEMBRANE

S. E. Bresler, D. P. Dobychin, A. G. Popov

Summary

An osmometer has been designed with a rigid porous glass membrane. The instrument can be used for measuring the osmotic pressure of solutions of high polymers in organic solvents.