Том VIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 4
1966

УДК 678.01:53

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СРЕДНЕЧИСЛОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРОВ ОСМОТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

И. М. Кошелева, М. М. Кусаков

При определении среднечислового молекулярного веса полимеров осмотическим методом осмотическое давление может быть измерено статическим или динамическим способом [1—6].

В этой работе приводятся данные по определению среднечислового молекулярного веса $\bar{M}_n$ нефракционированного образца блочного полистирола и ряда впервые синтезированных кремнийорганических соединений * (нефракционированных и фракционированных образцов) осмотическим методом с использованием статического и одного из вариантов динамических способов.

Динамический способ, описанный в [6] и принятый за основу в этой работе, заключается в измерении объемной скорости v диффузии растворителя сквозь мембрану, по перемещению мениска раствора в измерительном капилляре осмометра при разных высотах H подъема раствора. Экстраполяция экспериментальных прямых $H = f(v)$ до пересечения с осью ординат позволяет определять равновесное значение высоты подъема $H_0 = H_{v=0}$ раствора данной концентрации c. Таким путем величина H_0 определяется для растворов нескольких концентраций и зависимость приведенной равновесной высоты подъема от концентрации $H_0 / c = f(c)$ изображается графически точно так же, как и при статических измерениях.

Экстраполяция прямой $H_0 / c = f(c)$ до пересечения с осью ординат позволяет определять значение $(H_0 / c)_{c=0}$ и рассчитывать среднечисловой молекулярный вес вещества из уравнения Вант — Гоффа:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\rho g (H_0 : c)_{c=0}}, \tag{1}$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, ρ — плотность раствора, g — ускорение силы тяжести.

Для измерений использовался однокамерный осмометр Хельфица [7], видоизмененный Гильман и Роговиным [8]. Осмометр снабжался измерительным капилляром (внутренний диаметр $2r = 3{,}02 \cdot 10^{-2}$ *см*) и капилляром для заполнения с краном. Подготовку осмометра к измерениям проводили по методике, описанной в [9]. Осмометр заполняли раствором таким образом, чтобы в ячейке, в измерительном капилляре и в капилляре для заполнения под краном не оставалось пузырьков воздуха. Высоту подъема раствора в измерительном капилляре устанавливали при помощи шприца с винтовой подачей поршня через капилляр для заполнения. После установления определенной высоты подъема раствора кран закрывали и шприц отсоединяли от осмометра. Следует отметить, что герметизировать капилляр для заполнения стальным стержнем, используемым обычно для регулировки высоты подъема раствора в измерительном капилляре [6—10], не удается, если при этом не применяются дополнительные приспособления. Предварительные опыты показали, что установка нескольких новых положений мениска в процессе измерений при помощи стержня, как это рекомендуется в [6], приводит к экспериментальным ошиб-

* Поливинилсилоксаны (полидивинилдиметилдифенилдисилоксан и полидивинилтетраметилдисилоксан) были синтезированы Л. Е. Гусельниковым, а поли-1-винилдифенилсилил-4-дифенилсилилбензол — Н. А. Притулой под руководством Н. С. Наметкина.

кам. Поэтому в настоящей работе начальный уровень раствора в измерительном капилляре устанавливали лишь дважды: сначала выше, а затем ниже равновесного значения высоты подъема. При этом в первом случае раствор постепенно опускался, а во втором поднимался без каких-либо внешних воздействий. Перемещение уровня раствора измеряли катетометром с точностью 0,005 *см*. Измерения проводили при 25° в водном термостате, постоянство температуры которого поддерживалось в пределах ±0,003°. Так как объем осмометра равнялся ~10 *мл*, время достижения термического равновесия и продолжительность каждого опыта были больше, чем при использовании малообъемных осмометров [6], и составляли ~2 час. Для снижения экспериментальных ошибок, возникающих из-за несовершенства применявшихся осмотических мембран марок Ultracellafilter и Ultrafeinfilter (фирма Membranfiltergesellschaft, Гёттинген, ФРГ), проницаемых не только для молекул растворителя, но и частично для молекул растворенного вещества, при исследовании соединений с относительно низким молекулярным весом время пребывания раствора в осмометре было сокращено примерно в два раза за счет двукратного заполнения прибора раствором одной и той же концентрации. При этом измерения проводились отдельно: сначала «сверху», а затем «снизу».

Так как мембраны одной и той же марки часто имели различную проницаемость *, для их характеристики перед каждой серией опытов величину проницаемости G измеряли по растворителю ** и вычисляли по формуле [11]:

$$G = \frac{\pi r^2 d}{S\rho g\tau} \ln \frac{h_0}{h_\tau}, \qquad (2)$$

где r — радиус капилляра, S — эффективная площадь мембраны, d — толщина мембраны, τ — время, h_0 и h_τ — высота подъема растворителя в измерительном капилляре в начальный момент и к моменту времени τ.

Вследствие проникновения растворенного вещества сквозь мембрану концентрация раствора в осмометре во время опыта обычно уменьшалась ***. На рис. 1 приведены результаты опытов по определению уменьшения концентрации растворов нефракционированных образцов блочного полистирола, среднечисловой молекулярный вес которого составлял $\sim 12 \cdot 10^4$, и поли-1-винилдифенилсилил-4-дифенилсилилбензола, среднечисловой молекулярный вес которого меньше 10^4, в зависимости от проницаемости используемых мембран (статический метод, продолжительность опыта ~24 час.)

Из приведенных данных видно, что снижение концентрации раствора в процессе опыта зависит от молекулярного веса полимера и от проницаемости мембран. При этом близкие по проницаемости для растворителя мембраны различных марок в зависимости от их структуры по-разному «пропускают» молекулы растворенного вещества (кривая *2*).

На рис. 2 приведены результаты опытов по измерению уменьшения концентрации растворов нефракционированных образцов блочного полистирола и поли-1-винилдифенилсилил-4-дифенилсилилбензола в зависимости от продолжительности опыта при использовании мембран с проницаемостью $G = 1{,}1 \cdot 10^{-13}$ *мл·сек/г*.

Приведенные данные показывают, что при использовании мембран одинаковой проницаемости относительное уменьшение концентрации, определяемое для одного и того же времени с начала опыта, практически не зависит от начальной концентрации раствора полимера. Отсюда следует, что если сначала проводятся измерения динамическим методом, а затем измеряются равновесные значения высот подъема растворов в статических условиях, уменьшение концентрации за время измерений, проводимых динамическим методом (независимо от начальной концентрации раствора), может быть определено по графику $\Delta c / c = f(\tau)$.

Из приведенных на рис. 1 и 2 данных следует, что, применяя мембраны разной проницаемости и варьируя продолжительность опыта, можно использовать осмотические мембраны для фракционирования полидисперсных продуктов [12].

Изменение концентрации раствора полимера в процессе опыта приводит к снижению его осмотического давления и, следовательно, к завышенному значению определяемого молекулярного веса $\overline{M}_n$ растворенного вещества. При этом точность определений зависит от степени полидисперсности исследуемого продукта. В тех случаях, когда исследуются фракционированные полимеры с узким молекулярновесовым распределением и вводится поправка на изменение концентрации раствора, независимо от молекулярного веса образца, определяемое значение $\overline{M}_n$ представляет собой практически истинное значение среднечислового молекулярного веса,

---

* Под проницаемостью мембран обычно подразумевается величина $G = k / \eta$, где η — динамическая вязкость растворителя, а k — проницаемость пористой среды, определяемая по закону Дарси.

** Во всех случаях в качестве растворителя использовали толуол марки «ч», перегнанный над металлическим натрием.

*** Определение концентрации до опыта производили по навеске и по сухому остатку, а после опыта — по сухому остатку.

которое было бы определено, если бы отсутствовало проникновение молекул растворенного вещества сквозь мембрану. Если же исследуется нефракционированный полимер, изменение концентрации в процессе опыта приводит к тем более завышенному значению $\overline{M}_n$, чем меньше молекулярный вес вещества, чем больше его

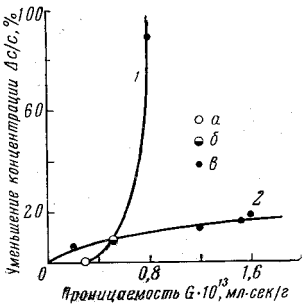

Рис. 1

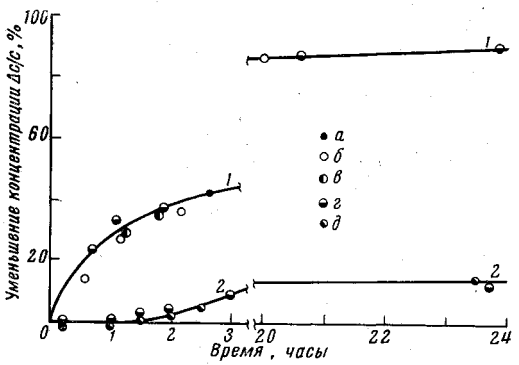

Рис. 2

Рис. 1. Уменьшение концентрации растворов полимеров в зависимости от проницаемости мембран:

1 — поли-1-винилдифенилсилил-4-дифенилсилилбензол, *2* — блочный полистирол. Мембраны: *а* — Ultrafeinfilter allerfeinst, *б* — Ultracellafilter feinst, *в* — Ultracellafilter fein

Рис. 2. Уменьшение концентрации растворов полимеров в зависимости от продолжительности опыта:

1 — поли-1-винилдифенилсилил-4-дифенилсилилбензол, *2* — блочный полистирол. Начальная концентрация (*с*, *г*/100 *мл*): *а* — 0,06; *б* — 0,1; *в* — 0,2; *г* — 0,3; *д* — 0,8

неоднородность и чем выше проницаемость используемых мембран. На рис. 3 приведена зависимость значений молекулярного веса нефракционированного образца блочного полистирола, измеренных статическим методом, от проницаемости примененных мембран марки Ultracellafilter fein. Экстраполяция прямой $\overline{M}_n = f(G)$ до пересечения с осью ординат позволяет определить истинное значение среднечислового молекулярного веса $(\overline{M}_n)_{ист}$ нефракционированного полимера. Отсюда следует, что при измерении молекулярных весов осмотическим методом использование мембран одной и той же марки, но разной проницаемости, дает возможность определять $(\overline{M}_n)_{ист}$ полидисперсных продуктов.

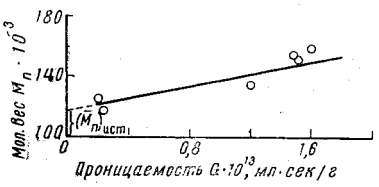

Рис. 3

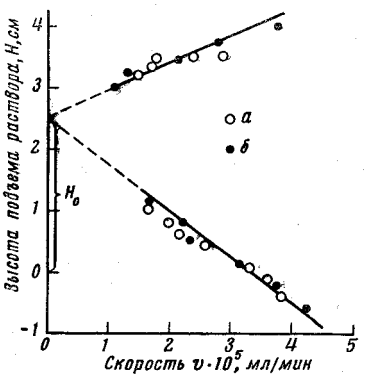

Рис. 4

Рис. 3. Определение истинного значения среднечислового молекулярного веса нефракционированного образца блочного полистирола, мембраны — Ultracellafilter fein

Рис. 4. Параллельные опыты по определению равновесной высоты подъема раствора блочного полистирола в толуоле динамическим методом:

а — опыт 151; концентрация — 0,745 *г*/100 *мл*, *б* — опыт 152; концентрация — 0,757 *г*/100 *мл*

На рис. 4 приведены данные по определению равновесной высоты подъема H_0 для раствора блочного полистирола с концентрацией $c \simeq 0{,}75$ *г*/100 *мл* динамическим методом, которые показывают, что параллельные опыты, проведенные в динамических условиях, дают совпадающие результаты.

Типичные графики зависимостей $H = f(v)$ и $(H_0 / c)_{c=0} = f(c)$, полученные в результате динамических измерений для одной из фракций полидивинилтетраметилдисилоксана, в виде примера были приведены в [13].

Основные результаты осмотических измерений для исследованных полимеров, полученные при использовании мембран Ultracellafilter fein с проницаемостью $G = 1{,}1 \cdot 10^{-13}$ *мл·сек/г*, сведены в таблице, в которой для сравнения приведены также значения средневесового молекулярного веса $\overline{M}_n$ для тех же полимеров, измеренные Разумовской методом рассеяния света [13]. Здесь же приведены значения отношения $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, дающие представление о степени полидисперсности исследованных продуктов.

Результаты осмотических измерений

Полимер	Фракция	Осмометрия: статический метод, $M_n \cdot 10^{-3}$	Осмометрия: динамический метод, $M_n \cdot 10^{-3}$	Осмометрия: динамический метод, $\frac{\Delta c}{c}$, %	Метод рассеяния света, $M_w \cdot 10^{-3}$	Коэффициент полидисперсности, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
Блочный полистирол	Нефракционированный	158	146	—4,8	305	2,1
Полидивинилдиметилдифенилдисилоксан	То же	—	37	—9,0	200	5,4
Полидивинилтетраметилдисилоксан	»	—	42	—5,7	440	10,5
	1	—	700	—1,0	850	1,2
	3	—	110	—1,3	210	1,9
	5	—	43	—3,0	70	1,6
	8	—	27	—3,6	44	1,6
	16	—	14	—30,8	—	—
Поли-1-винилдифенилсилил-4-дифенилсилилбензол	Нефракционированный	—	10	—24,9	—	—

Из этих данных видно, что для нефракционированного образца блочного полистирола с относительно высоким молекулярным весом значения $\overline{M}_n$, измеренные при использовании статического и динамического методов, близки между собой [6, 9]. Однако, как и следовало ожидать, $\overline{M}_n$, измеренный в статических условиях, имеет более высокое значение (больше отличающееся от истинного значения среднечислового молекулярного веса), чем значение $\overline{M}_n$, измеренное динамическим методом. Таким образом, при исследовании высокомолекулярных соединений осмотическим методом определение осмотического давления растворов целесообразно проводить в динамических условиях, в которых измерения осуществляются с меньшей затратой времени и с большей точностью, чем при использовании статического метода.

Из приведенных в таблице значений $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ для фракционированных образцов полидивинилтетраметилдисилоксана, измеренных независимо осмотическим методом и методом рассеяния света, видно, что эти значения также близки между собой. Отсюда следует, что использованный динамический способ определения осмотического давления дает удовлетворительные результаты. Нижний предел значений $\overline{M}_n$ для фракционированных образцов, которые могут быть определены в указанных условиях без введения поправок на изменение концентрации растворов в процессе измерений, составляет $\sim 5 \cdot 10^4$. При исследовании фракционированных полимеров с более низкими молекулярными весами необходимо учитывать уменьшение концентрации растворов в процессе опытов, чтобы, вводя поправку, можно было определять истинное значение среднечислового молекулярного веса исследуемого продукта.

Для 16-й фракции полидивинилтетраметилдисилоксана, представлявшей низкомолекулярный полидисперсный продукт, относительное уменьшение концентрации растворов в процессе измерений составило $\sim 30\%$. Такое значительное снижение концентрации во время опыта, естественно, привело к завышенному значению среднечислового молекулярного веса: в то время как измеренный молекулярный вес $\overline{M}_n = 1{,}4 \cdot 10^4$, истинный молекулярный вес этого образца, вычисленный по уравнению Куна — Марка — Хаувинка для характеристической вязкости

$$[\eta] = K\overline{M}_n{}^{\alpha}, \tag{3}$$

имел значение порядка $3 \cdot 10^3$. Значения констант $K = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0{,}44$ в этом уравнении, определенные на основании экспериментальных данных для полидивинилтетраметилдисилоксана, были близки к значениям, определенным для этого соединения по данным, полученным методом светорассеяния [13].

Следует полагать, что и нефракционированный образец поли-1-винилдифенилсилил-4-дифенилсилилбензола с относительно низким молекулярным весом, вследствие проникновения в процессе опыта около 25% растворенного вещества сквозь мембрану, в действительности имеет более низкое значение среднечислового молекулярного веса, чем измеренное.

Таким образом, динамический метод измерения осмотического давления позволяет определять среднечисловой молекулярный вес нефракционных низкомолекулярных полимеров лишь приближенно. Измеренные значения $\overline{M}_n$ обычно превышают истинные молекулярные веса таких продуктов и фактически характеризуют только ту часть растворенного вещества, которая не проникает сквозь мембрану в процессе измерений. Использование более плотных осмотических мембран при исследовании нефракционированных полимеров динамическим методом, например, мембран марок Ultracellafilter feinst и Ultrafeinfilter allerfeinst, как показал опыт, не представляется возможным вследствие слишком малой проницаемости таких мембран для растворителя.

Авторы выражают благодарность Ю. П. Вырскому за участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. При определении среднечислового молекулярного веса полимеров осмотическим методом необходимо учитывать изменение концентрации растворов, происходящее за время измерений.

2. Способность осмотических мембран «пропускать» не только молекулы растворителя, но и молекулы низкомолекулярной части растворенного вещества может быть использована для фракционирования полидисперсных полимеров.

3. Исследована зависимость экспериментально найденных значений среднечислового молекулярного веса нефракционированного образца блочного полистирола от проницаемости примененных мембран и на основании полученных данных предложен способ определения истинного значения среднечислового молекулярного веса нефракционированных полимеров.

4. При определении среднечислового молекулярного веса высокомолекулярных соединений целесообразно рекомендовать измерение осмотического давления растворов динамическим методом, позволяющим осуществлять измерения с меньшей затратой времени и с большей точностью по сравнению с определением осмотического давления статическим методом.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1946, стр. 119.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 157.
3. H. J. Philipp, J. Polymer Sci., **6**, 371, 1951.
4. R. M. Fouss, D. J. Mead, J. Phys. Chem., **47**, 59, 1943.
5. H. G. Elias, Chem. Ind. Techn., **33**, 359, 1961.
6. D. B. Bruss, F. H. Stross, Analyt, Chem., **32**, 1456, 1960; J. Polymer Sci., **55**, 381, 1961; J. Polymer Sci., **A1**, 2439, 1963.
7. H. Hellfritz, H. Krämer, Kunststoffe, **46**, 450, 1956.
8. И. С. Гильман, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **1**, 619, 1959.
9. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. Химия, М.— Л., 1964, стр. 46.
10. С. Е. Бреслер, Д. П. Добычин, А. Г. Попов, Высокомолек. соед., 6, 23, 1964.
11. W. Kuhn, Z. Elektrochem., **55**, 207, 1951.
12. H. Vink, Arkiv kemi, **19**, 531, 1962; K. E. Almin, Arkiv kemi, **22**, 207, 1964.
13. Л. Е. Гусельников, А. Ю. Кошевник, И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская, Высокомолек. соед., **7**, 850, 1965.

TO THE DETERMINATION OF THE NUMBER-AVERAGE MOLECULAR WEIGHT OF POLYMERS BY MEANS OF OSMOMETRIC METHOD

I. M. Kosheleva, M. M. Kusakov

Summary

One of the dynamic osmometric methods was applied for determination of the number-average molecular weights of polymers. Comparison of the measured values of number-average molecular weight of block-polystyrene and some of synthesised at the first time organo-silicon compounds with their weight-average molecular weights showed that the used method gives satisfactory results for fractionated polymers with molecular weights up to 10^6 and overstated results for unfractionated samples. The method of determination of the true molecular meight of unfractionated samples was proposed. It was shown that osmotic membranes could be used for fractionation of polydisperse products.