

УДК 678.01:53

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПО ВЕЛИЧИНЕ
ТЕМПЕРАТУРНОГО МАКСИМУМА

Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис

Проблема быстрого и с достаточной точностью определения молекулярных весов полимеров относится к числу важнейших проблем полимерной химии.

В последнее время широкое распространение получил быстрый и удобный термоэлектрический метод [1—4] измерения молекулярных весов, предложенный Хиллом [1] и усовершенствованный Балдсом [2]. Этот метод известен в литературе как газожидкостная осмометрия (Vapour Pressure Osmometry — VPO), холодная или обратная эбулиоскопия или метод Хилла — Балдса.

Процесс измерения молекулярного веса исследуемого вещества состоит в том, что после установления в объеме измерительной ячейки насыщающего давления паров растворителя, на один из двух термодатчиков (термистор или термопару) наносится капля раствора исследуемого вещества, на другой — капля растворителя. Из-за более низкой упругости паров растворителя над раствором начинают конденсироваться пары растворителя. Возникающая при этом за счет тепла конденсации разность температур ΔT между каплей раствора и растворителя фиксируется термодатчиками. Величина ΔT используется для расчета молекулярного веса исследуемого вещества.

Несмотря на кажущуюся простоту принципа, лежащего в основе метода, закономерности, связывающие величину ΔT с молекулярным весом, в общем случае достаточно сложны. Наблюдаемые значения ΔT меняются во времени и зависят от большого числа факторов, характеризующих как прибор, так и объекты исследования. Поэтому к настоящему времени в литературе появился ряд работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию термоэлектрического метода измерения молекулярных весов. Большинство авторов [3—9] рассматривает различные варианты применения стационарных режимов измерений, когда система приближается к термодинамическому равновесию. Но так как достаточное приближение к термодинамическому равновесию может быть достигнуто лишь через длительные времена, всегда приходится иметь дело с большими или меньшими приближениями. В литературе почти не исследована кинетика процесса изменения ΔT , из закономерностей которой можно подойти к определению молекулярных весов, не прибегая к достижению стационарности.

Попытка дать анализ кинетических закономерностей термоэлектрического метода, которой, собственно, и посвящена данная работа, потребовала дополнительного рассмотрения некоторых факторов, мало изученных в указанных выше работах. К ним относятся, например, влияние изменения кон-

центрации вещества в растворе, роль диффузии полимера в растворителе и др.

Различные варианты конструкций приборов, наряду с факторами, влияющими на стабильность и точность измерений подробно рассмотрены в обзоре Симона и Томлинсона [4].

Соотношение между величиной ΔT и молекулярным весом выводится из простых термодинамических соображений. Разность упругости паров ΔP над чистым растворителем и раствором равна:

$$\Delta P = PM_s m \cdot 10^{-3} - PM_s \frac{L\Delta T}{R_k T_0^2}, \quad (1)$$

где P — парциальное давление паров растворителя при T_0 (дин / см²); M_s — молекулярный вес растворителя (г/моль); m — моляльность исследуемого раствора; L — удельная теплота испарения растворителя (кал/г); R_k — газовая постоянная (кал/град·моль); T_0 — температура термостатирования измерительной ячейки (°К).

Первый член уравнения (1) характеризует понижение упругости паров растворителя за счет растворенного вещества (закон Рауля). Второй — учитывает увеличение упругости паров растворителя при повышении температуры раствора (закон Клаузиуса — Клапейрона).

Таким образом уравнение (1) определяет максимально достижимую, с точки зрения термодинамики, разность температур между каплями раствора и растворителя в стационарном состоянии в адиабатических условиях при заданном m . В реальном случае при учете теплопотерь, как показано Айенгером [6], для установившегося во времени теплового потока справедливо следующее выражение для величины стационарного разогрева ΔT_{ct} :

$$\Delta T_{ct} = K m, \quad (2)$$

где коэффициент

$$K = 10^{-3} \left(\frac{R_e T_0 \kappa}{LD M_s^2 P} + \frac{L}{R_k T_0^2} \right)$$

является, по существу, приборной константой, характеризующей тепловые параметры системы и условия конденсации паров растворителя на каплю раствора. Здесь R_e — газовая постоянная (эр/град·моль); κ — коэффициент теплопотерь (кал/град·сек·см); D — коэффициент диффузии паров растворителя в воздухе (см²/сек).

После простых преобразований из уравнения (2) можно получить выражение для определения молекулярного веса M (г/моль), исследуемого вещества по величине ΔT_{ct}

$$M = \frac{(k - \Delta T_{ct}) g M_s}{\Delta T_{ct} \cdot 100}, \quad (3)$$

где g — навеска исследуемого вещества на 100 г растворителя (г). Ряд авторов [4, 7] для расчета M использует формулу вида

$$M = \frac{k g M_s}{100 \Delta T_{ct}}. \quad (4)$$

Но, как правило, величина $k \gg \Delta T_{ct}$, и поэтому формулы (3) и (4) следует считать идентичными.

Для получения точных значений молекулярного веса исследуемых полимеров необходимо предварительное определение приборной константы в уравнениях (3) и (4) при помощи веществ известного молекулярного веса. Диапазон концентраций растворов исследуемых веществ должен быть таким, чтобы соблюдались условия выполнения закона Рауля.

Уравнения (1) — (4) выведены в предположении о стационарности теплового процесса, т. е. в условиях равенства теплоприхода и теплоотвода в

системе. При этом наблюдаемые зависимости ΔT от времени имеют вид кривой 1 на рис. 1. Подробные исследования тепловых и геометрических параметров системы в условиях стационарности были проведены в работах [8, 9]. Однако практически во всех приведенных выше работах не учитывалось изменение концентрации исследуемого вещества в капле растворителя на термодатчике вследствие конденсации растворителя.

Тем не менее из уравнения (1) видно, что ΔP является функцией концентрации растворенного вещества m . При достижении стационарного состояния в адиабатических условиях $\Delta P = 0$ и

$$\Delta T_{\text{ад}} = m \cdot 10^{-3} \cdot R_k T_0^2 / L, \quad (5)$$

где $\Delta T_{\text{ад}}$ — разница температур между каплями раствора и растворителя в адиабатических условиях. Величина m в уравнении (5) является текущей концентрацией растворенного вещества и, естественно, при достижении стационарности отличается от начальной концентрации. Эффект разбавления прежде всего оказывает влияние на характер зависимости ΔT от времени τ (рис. 1).

Кривая 1, рис. 1 характеризуется наличием ярко выраженного стационарного состояния. Кривая 3 отвечает отсутствию стационарности и имеет четкий максимум. Кривая 2 соответствует промежуточному случаю.

На практике встречаются все виды кривых, однако в литературе рассмотрен теоретически только первый случай (кривая 1, рис. 1). Любое отклонение от него вынуждает авторов для получения необходимых данных усложнять обработку результатов наблюдения.

Так, например, в работах [10, 11], в которых наблюдался характер зависимости ΔT от времени τ (кривая 2, рис. 1) предлагается производить экстраполяцию значений ΔT стационарного участка к нулю времени. Для получения

Рис. 1. Зависимость разогрева от времени для различных режимов работы прибора:

1 — ярко выраженное стационарное состояние; 2 — промежуточный случай; 3 — отсутствие стационарности, случай температурного максимума

истинного значения молекулярного веса, как правило, производится серия измерений с растворами различной концентрации вещества c , после чего строится зависимость ΔT от c .

В случае стационарного состояния зависимость ΔT от c носит нелинейный характер, поэтому для определения молекулярного веса проводят экстраполяцию величины $\Delta T / c$ к $c \rightarrow 0$ подобно тому, как это делается при обработке данных для эбулиоскопии, осмометрии [12] и др. Однако даже двойная экстраполяция не всегда дает удовлетворительные результаты [11].

Одной из возможных причин недостоверности результатов служит неправильный подход к определению константы прибора, которая может менять свое значение не только при переходе от одного растворителя к другому, но и от величины молекулярного веса исследуемого вещества [13, 14]. Это изменение константы связывается, чаще всего, с характером взаимодействия вещества с растворителем (второй вириальный коэффициент). Еще одним фактором, который, по нашему мнению, оказывает значительное влияние на правильность определения константы, служит коэффициент диффузии вещества в растворителе.

Действительно, при конденсации растворителя на каплю раствора внешний слой капли обедняется исследуемым веществом, т. е. возникает концентрационный градиент [15] по толщине капли. За счет диффузии через какой-то промежуток времени произошло бы выравнивание концентрации по всему объему капли, если бы не было дополнительной конденсации.

В реальном случае возникает диффузионное равновесие, обусловленное скоростью конденсации из паровой фазы и кинетикой выравнивания концентрационного градиента в капле. Одной из величин, определяющих скорость диффузии вещества в капле, является размер молекулы (а, следовательно, и молекулярный вес) исследуемого вещества. Особую важность этот вопрос имеет при измерении молекулярных весов полимеров. В этом случае следует ожидать, что за счет различия в константах диффузии молекул различной длины произойдет своеобразное микрофракционирование по толщине капли и молекулярновесовое распределение (МВР) полимера во внешнем слое капли будет существенно отличаться от исходного.

Так как в большинстве случаев константа прибора определяется по индивидуальным веществам или полимерам с узким МВР (полиэтилентиленгли-

Результаты измерения молекулярного веса стандартных веществ *
(Растворитель метилэтилкетон)

Вещество	Молекулярный вес		Наибольший разброс (\pm)
	по паспорту	измеренный	
Полиэтиленгликоль **	300	315	10
	600	592	25
	1000	1020	20
	2000***	1750	90
	4000	4065	200
	6000	5760	200
Политетрагидрофуран ****	15000	15550	1300
	1000	950	20
	2000	1980	30

* Константа прибора (K) была определена при помощи замещенного трибензиламина ($C_6H_{59}O_3N$ мол. вес. 671) и для шкалы 0,15 мкА прибора Ф-18 $K = 13\ 850$.

** Полиэтиленгликоли фирмы «Austrowaren» (Австрия) сушили в вакууме до постоянного веса.

*** Продукт, частично деструктировавший в результате длительного хранения.

**** Паспортный вес политетрагидрофурана определяли химическим путем по концевым гидроксильным группам.

coli, полистиролы), то при изучении других объектов могут получаться как завышенные, так и заниженные результаты.

Естественно, что диффузионные явления будут оказывать наибольшее влияние при значительных размерах капли в зоне термодатчиков. Однако эффект разбавления будет тем меньше, чем больше капля. Используемые способы удержания капли в зоне термодатчиков могут быть различными, чаще всего применяются чашечки [15, 16] или различного рода спирали [3, 5].

В том и другом случае процесс установления стационарного состояния колебается от 10 до 60 мин. и более.

Для сокращения времени измерения M следует уменьшить размер капли, чем и облегчить достижение диффузионного равновесия. Это приводит к изменению характера кривых ΔT от t (рис. 1) от кривой 1 через кривую 2 к кривой 3. Кривая 3 настолько далека по характеру от традиционно используемой кривой 1, что в литературе [17] имеются предостережения от работы в этом режиме.

Как будет показано ниже, нестационарный режим (кривая 3) может быть также использован для определения молекулярного веса, при этом сокращается время измерения и возрастает чувствительность по сравнению со стационарным режимом.

В этом случае для определения молекулярного веса используется величина ΔT_{max} (рис. 1). Справедливость использования для расчетов молекулярного веса величины ΔT_{max} , подтвержденная экспериментально (табли-

ца), обосновывается следующими соображениями. Если считать, что слой жидкости, удерживаемый в зоне термисторов, достаточно тонок и постоянен, то любое изменение объема жидкости за счет конденсации будет приводить к стеканию излишков раствора с зоны термисторов. При этом происходит постоянное изменение концентрации вещества во времени в зоне термисторов.

Закон разбавления в предположении постоянства толщины слоя жидкости в зоне термисторов и мгновенного смешения конденсирующегося растворителя с раствором может быть получен следующим образом. При конденсации изменение количества молей вещества n_B в зоне термисторов записывается как

$$-dn_B^\tau = n_B^\tau dv / (V + dv), \quad (6)$$

где $V = \text{const}$ — объем капли раствора в зоне термисторов (мл); dv — объем сконденсированного раствора; dn_B^τ — количество молей растворенного вещества, унесенного из зоны термисторов за счет стекания избытка жидкости; n_B^τ — количество молей исследуемого вещества в зоне термисторов к времени τ .

Пренебрегая членами второго порядка малости, получим закон разбавления

$$dn_B^\tau = -\frac{n_B^\tau}{V} w d\tau, \quad (6')$$

где $w = dv / d\tau$ — мгновенная скорость конденсации (мл/сек); τ — время, сек.

Так как изменение во времени массоприхода растворителя Δn_s в зоне термистора за счет конденсации

$$\frac{d\Delta n_s}{d\tau} = \frac{w}{V_s}, \quad (7)$$

и, согласно диффузиноной теории [18], скорость теплоприхода $dQ / d\tau$ при конденсации имеет вид:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{SDM_s L}{R_e T_0} \Delta P, \quad (8)$$

где V_s — мольный объем растворителя (мл/моль); n_s — количество молей растворителя в зоне термисторов; S — фактор формы (см), то из уравнения (7) и (8), с учетом того, что $Q = \lambda \Delta n_s$ ($\lambda = M_s L$), получим

$$\frac{w}{V_s} = \frac{SD}{R_e T_0} \Delta P. \quad (9)$$

Объединяя уравнения (6') и (9) и учитывая, что

$$Q = H \Delta T_{\text{ад}},$$

где H — эффективная теплоемкость системы (кал/град), λ — мольная теплота конденсации (кал/моль), запишем систему:

$$\begin{cases} \frac{dn_B^\tau}{d\tau} = -n_B^\tau \frac{V_s}{V} \cdot \frac{SD}{RT_0} \Delta P \\ \frac{d\Delta T_{\text{ад}}}{d\tau} = \frac{SD\lambda}{HRT_0} \Delta P, \end{cases} \quad (9')$$

решение которой будет иметь вид:

$$n_B^\tau = n_B^0 e^{-\frac{V_s}{V} \frac{H}{\lambda} \Delta T_{\text{ад}}}, \quad (10)$$

Закон изменения ΔT во времени получается решением уравнения (9') с привлечением уравнения (1) и (10):

$$\Delta T_{\text{ад}} = \frac{A}{k} (1 - e^{-k\tau}), \quad (11)$$

где

$$A = \frac{SD\lambda}{HR_e T_0} P_0 \frac{n_b}{n_s} (\text{град/сек});$$

$$k = \frac{SD\lambda}{HR_e T_0} P_0 \left(\frac{HV_s n_b^0}{\lambda V n_s} + \frac{\lambda}{R_k T_0^2} \right) (\text{сек}^{-1}).$$

Уравнение теплового баланса в самом общем случае с учетом тепловых потерь записывается, как

$$\frac{dQ}{d\tau} = H \frac{d\Delta T}{d\tau} + B\Delta T, \quad (12)$$

где B — эффективный коэффициент теплопотерь ($\text{кал/град}\cdot\text{сек}$).

Считая, что теплоприход в неадиабатических условиях следует уравнению (11), записываем

$$\frac{d\Delta T}{d\tau} = A \cdot e^{-k\tau} - \frac{B}{H} \Delta T, \quad (13)$$

т. е. член $\frac{B}{H} \Delta T$ вводится как возмущение.

В уравнении (12) речь уже идет о реально наблюдаемом ΔT . Решением уравнения (12) будет

$$\Delta T = \frac{A}{(B/H) - k} \left(e^{-k\tau} - e^{-\frac{B}{H}\tau} \right). \quad (14)$$

Время достижения максимального разогрева системы определяется из условия $d\Delta T / d\tau = 0$ и равно

$$\tau_{\max} = \ln \frac{k}{\mu} / (k - \mu), \quad (15)$$

где $\mu = B / H$, и соответственно максимальный разогрев

$$\Delta T_{\max} = \frac{A}{\mu} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{k}{k-\mu}} = \frac{n_b^0}{n_s} \frac{SD\lambda P_0}{HR_e T_0 \mu} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{k}{k-\mu}} = \frac{n_b^0}{n_s} K. \quad (16)$$

Величина k практически является константой, так как

$$\frac{HV_s n_b^0}{\lambda V n_s} \ll \frac{\lambda}{R_k T_0^2}.$$

Оценка этих величин показала, что это условие соблюдается вплоть до 10%-ной концентрации вещества с молекулярным весом 600.

Из приведенного выше теоретического анализа кинетических закономерностей процессов, происходящих на чувствительном элементе измерительной ячейки в отсутствие стационарности (в нестационарном режиме), следует ряд основных выводов.

1. Наличие пропорциональности между величиной разогрева в максимуме ΔT_{\max} и мольной концентрацией растворенного вещества. Отсюда следует правомочность проведения измерений в нестационарном режиме для определения молекулярного веса вещества.

2. Время достижения максимального разогрева — τ_{\max} является функцией тепловых параметров системы (B, H) и величины k , характеризующей условие конденсации паров на чувствительном элементе.

Для экспериментального подтверждения полученных выводов была изгото- влена ячейка для определения молекулярных весов и проведена серия измерений. Ячейка (рис. 2) представляла собой стеклянnyй стакан 1 диаметром 40 мм и высотой 150 мм с пришлифованной крышкой 2. По высоте стакана были расположены карнизы 3 для обеспечения постоянства упругости паров во всем объеме ячейки. Крышка имела два тонкостенных кармана 4 для термисторов, плотно к ним прилегающих. На нижнюю часть

каждого кармана при изготовлении была навита стеклянная или платиновая спираль 5 для обеспечения равномерности смачивания зоны термисторов жидкостью. В крышке ячейки имелось два отверстия 6 для пипеток 7, при помощи которых на зону термисторов наносили раствор и раствор-

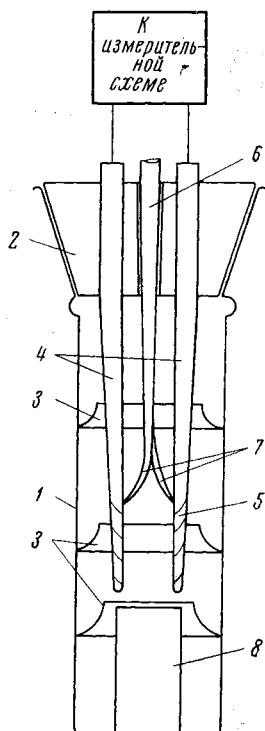


Рис. 2

Рис. 2. Измерительная ячейка (см. текст)

Рис. 3. Принципиальная электрическая схема измерения:

R_{T_1} , R_{T_2} — термисторы (33 к Ω при 20°, $a_1 = a_2 = 5,4$); R_1 , R_2 — постоянные сопротивления (БЛП, 30 к Ω); r_1 — проволочный потенциометр тонкой регулировки (24 ома); r_2 — проволочный потенциометр грубой настройки (680 ом); R_H — магазин сопротивлений (применяется только при настройке прибора); R_p — реостат питания; Ф-18 — фотоэлектрический микровольтмикроамперметр; ПС — потенциометр само- пишущий

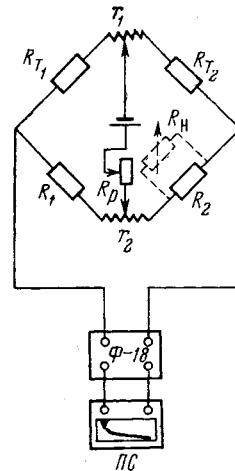


Рис. 3

ритель. На дно ячейки устанавливали стакан 8, который служил для сбора исследуемого раствора и предотвращения загрязнения растворителя исследуемым веществом. Ячейку помещали в терmostатируемый сосуд.

Перед началом работы на дно и карнизы ячейки заливали растворитель. После достижения рабочей температуры и установления равновесного давления паров прибор был готов к работе.

Электрическая схема измерения представляла собой уравновешенный мост (рис. 3), в два плеча которого включены термосопротивления. Напряжение небаланса моста подавали на вход усилительного устройства. Сигнал с выхода усилителя поступал на самописец.

В качестве источника ЭДС желательно применять стабилизированный источник питания, однако с успехом использовали и сухие элементы (например З-СЛ-30). В этом случае необходимо было работать в области пло-

разрядной характеристики элемента. Величина напряжения питания моста была такой, что саморазогревом термисторов можно было пренебречь.

В таблице даны результаты измерений методом температурного максимума молекулярных весов веществ с известным молекулярным весом. Ошибка измерений в большинстве случаев не превышала 5%.

Степень полидисперсности измеренных полимеров (u)

$$u = M_w / M \leqslant 1,2.$$

Величина молекулярного веса может быть в принципе получена одним измерением с одной концентрацией полимера (без экстраполяций), по-

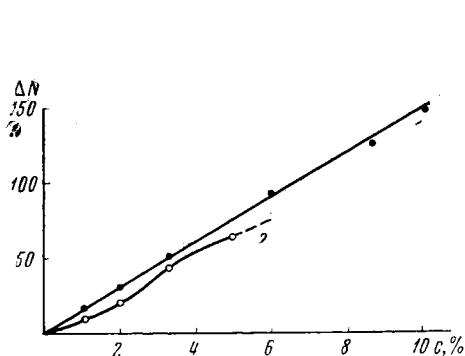


Рис. 4

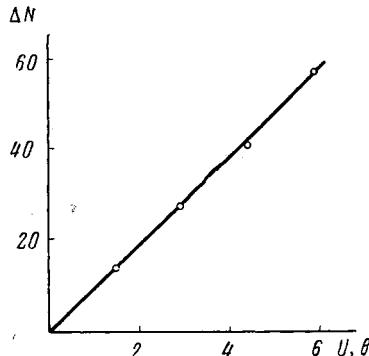


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость отклонения регистрирующего прибора $\Delta N = q\Delta T$ от весовой концентрации вещества (c) (q — коэффициент пропорциональности; полиэтиленгликоль 600 в метилэтилкетоне):

1 — метод температурного максимума; 2 — стационарный режим

Рис. 5. Зависимость величины сигнала от напряжения питания моста (раствор полиэтиленгликоля 1000 в метилэтилкетоне, 3,5 вес. %)

скольку экспериментально найденная зависимость от концентрации исследуемого вещества в соответствии с уравнением (16) имела линейный характер.

На рис. 4 представлена зависимость числа делений регистрирующего прибора $\Delta N = q\Delta T$ от концентрации при измерении по методу максимума (кривая 1) и в стационарном режиме (кривая 2). Область концентраций выше 6% для стационарного режима дает плохо воспроизводимые значения разогревов. Как видно из рис. 4, разогрев в максимуме больше, чем при работе в стационарном режиме. Для объяснения этого можно привести следующие соображения.

Теплоемкость системы H складывается из теплоемкостей термистора H_t , стеклянного, кармана со спиралью H_k и слоя жидкости в зоне термистора $H_{ж}$:

$$H = H_t + H_k + H_{ж}.$$

При работе в условии стационарного состояния величина $H_{ж}$ значительно больше из-за большего количества жидкости в зоне термистора, чем в случае работы при условии полного стекания.

Согласно уравнению (13) величина $d\Delta T$ при одном и том же количестве поступившего тепла dQ будет меньше для системы с большей теплоемкостью при условии равенства коэффициентов теплопотерь B .

Получение полного стекания требует весьма тщательного подбора геометрии спирали и кармана. Однако работа в этой области дает ряд преимуществ: 1) значительное сокращение времени измерения (в нашем случае 200 сек.); 2) хорошая воспроизводимость результатов за счет четкого определения величины ΔT_{max} (исключается спорный вопрос о времени

достижения стационарности); 3) расширение концентрационного предела (см. рис. 4); 4) независимость приборной константы от мол. веса (минимальное влияние диффузии в тонкой пленке) (см. таблицу).

Проведенные модельные исследования с электрическим источником тепла, моделирующим теплоприход в условиях конденсации в зоне термисторов, показали зависимость τ_{\max} от вариации параметров k , B и H в полном соответствии с теорией.

Источником тока при моделировании нагрева по определенному временному закону служил конденсатор, разряжаемый через заданное сопротивление и платиновую спираль, намотанную на карман термистора, смоченную исследуемым раствором.

Таким образом, τ_{\max} служит удобным критерием оценки правильности работы прибора, получаемой во время измерения.

Из всего высказанного и на основании двухгодичной эксплуатации прибора могут быть предложены следующие рекомендации.

1. Для определения константы прибора использовать вещества с известным молекулярным весом, дающие величину τ_{\max} такую же, как и исследуемые вещества.

Величины τ_{\max} для эталонных и исследуемых веществ, не совпадающие в одном растворителе, могут совпадать в другом. Любое нарушение в системе (трещина в стекле кармана, смещение спирали и др.) приводит к изменению величины τ_{\max} .

2. Спираль (металлическая или стеклянная) должна плотно прилегать к стенкам кармана и обеспечивать равномерность смачивания и полноту стекания.

3. Напряжение питания моста Уитстона, в плечи которого включены термисторы (КМТ-1 или КМТ-4), должно быть таким, чтобы мощность, рассеиваемая термисторами, не приводила к его саморазогреву. Критерием этого служит пропорциональная связь между величиной отклонения (по стандартному раствору) и напряжением питания (рис. 5). В нашем случае такая связь наблюдалась до 6 в. Однако работа обычно проводилась при 3–4,5 в, чтобы заведомо исключить саморазогрев термисторов.

4. Термисторы должны иметь одинаковый температурный коэффициент α (характеристики термисторов, выпускаемых промышленностью, и способы определения их параметров см. [19, 20]). Чем ближе величины α , тем ниже требования, предъявляемые к терmostатированию измерительной ячейки.

5. Измерительная схема (см. рис. 3) должна быть смонтирована на сопротивлениях (например БЛП), не меняющих своих параметров в зависимости от температуры среды. При использовании нетермостабильных сопротивлений (например МЛТ), величина ошибок при изменении комнатной температуры может быть весьма значительной.

Определение молекулярного веса по методу температурного максимума хорошо зарекомендовало себя при исследовании полимеров и индивидуальных веществ самой различной природы (сложные и простые полиэфиры, полиантрацены, полифенилацетилены, полимеры ониевого типа и пр.).

Однако такая величина, как второй вириальный коэффициент, характеризующий форму и энергию взаимодействия макромолекулы в растворе, не может быть получен простым способом при обработке данных температурного максимума, в отличие от метода стационарности [21, 22].

Выводы

1. Величина температурного максимума может служить мерой молекулярного веса при измерении методом ВРО.

2. Связь ΔT_{\max} с концентрацией исследуемого раствора такая же, как и в случае стационарного режима, однако константы пропорциональности существенно различны.

3. Измерение мол. веса по ΔT_{\max} позволяет расширить диапазон концентраций исследуемого раствора, сократить время измерения и понизить чувствительность приборной константы к величине молекулярного веса.

4. Общая чувствительность метода повышается по сравнению с обычно используемым стационарным режимом измерения.

5. Величина второго вириального коэффициента не может быть получена простым способом при обработке данных измерения ΔT_{\max} .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Hill, Proc. Roy. Soc. (London), **6A127**, 9, 1929.
2. E. J. Baldes, J. Scient. Instr., **11**, 223, 1934.
3. J. J. Neumayer, Analyt. Chim. acta, **20**, 519, 1959.
4. Von W. Simon, C. Tomlinson, Chimia, **14**, 301, 1960.
5. Л. В. Дмитриенко, А. О. Зайцева, Передовой научно-технический и производственный опыт, вып. 12, тема 29, стр. 22, 1960.
6. B. R. Y. Iengar, J. Scient. and Industr. Res. (India), **13B**, 73, 1954.
7. R. H. Muller, H. J. Stoltz, Analyt. Chem., **25**, 1103, 1953.
8. C. Tomlinson, Ch. Chylewsky, W. Simon, Tetrahedron, **19**, 949, 1963.
9. J. Van Dam, Recueil trav. chim., **83**, 129, 1964.
10. S. Kume, H. Kobayashi, Makromolek. Chem., **79**, 1, 1964.
11. M. Ohawa, T. Ozawa, J. Polymer Sci., **A4**, 817, 1966.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, изд-во «Наука», 1963.
13. C. A. Glower, Ch. P. Hill, Analyt. Chem., **25**, 1379, 1953.
14. Э. Цутида, Химия и технология полимеров, 1965, № 10, 42.
15. W. I. Higuchi, M. A. Schwartz, E. G. Ripple, T. Higuchi, J. Phys. chem., **63**, 997, 1959.
16. A. Wilson, L. Bini, R. Hofstader, Analyt. Chem., **33**, 135, 1961.
17. C. Tomlinson, Microchimica acta, 1961, 457.
18. J. Stefan, Sitz. Akad. Wien, **65**, 323, 1872.
19. И. Ф. Дербо, Полупроводниковые термо- и фотосопротивления, Тамбов, 1961.
20. Г. К. Нечаев, Полупроводниковые термосопротивления в автоматике, Киев, ГИТЛ УССР, 1962.
21. F. W. Billmeyer, J. V. Kokle, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3544, 1964.
22. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **8**, 882, 1966.

THERMOELECTRIC METHOD OF MEASURMENT OF MOLECULAR WEIGHT ON TEMPERATURE MAXIMUM

E. Yu. Bekhti, D. D. Novikov, S. G. Entelis

Summary

Modified method of determination of molecular weights based on measurements of heat of condensation of solvent vapour into polymer solutions (VPO-method) is described. Its advantages are linear relations of temperature rise to concentration of sample studied to 10 weight % concentration; independence of apparatus constant on the molecular weight up to 15 000; expressness and good reproducibility. The main conclusion of theoretical analysis are confirmed with the experimental data.