

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.01:53

О МЕТОДИКЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАН
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СРЕДНЕЧИСЛОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
ПОЛИМЕРОВ ДИНАМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

И. М. Кошелева, М. М. Кусаков

При осмотических измерениях среднечислового молекулярного веса полимеров динамическим методом [1—5], проведенных с использованием мембран UCF и UFF*, было установлено, что скорость проникновения растворителя сквозь мембрану из ячейки осмометра и в обратном направлении может быть различной. Кроме того, было показано, что часто на графиках зависимости $v = f(H)$, где v — объемная скорость проникновения растворителя сквозь мембрану, а H — разность уровней жидкости в измерительном и сравнительном капиллярах осмометра, прямые при экстраполяции до нулевой скорости не пересекаются на оси абсцисс [1, 3]. При этом еще в [1] было отмечено, что такое явление, наблюдавшееся в измерениях, проводимых сначала при опускании мениска раствора в измерительном капилляре, а затем при его подъеме, может быть объяснено переходом растворенного вещества из раствора в растворитель. Однако многочисленные опыты показали, что если при исследовании растворов наблюдается пересечение прямых на графиках $v = f(H)$ ниже оси абсцисс, то и для чистого растворителя (когда осмометр заполнен растворителем; вместо раствора) при использовании тех же мембран прямые $v = f(H)$ пересекаются при экстраполяции также ниже оси абсцисс. Таким образом, для растворителя, как и для раствора, такие прямые пересекают ось абсцисс в двух разных точках. Отсюда следует, что при осмотических измерениях проникновение растворенного вещества сквозь мембрану может лишь способствовать, но не определять полностью отклонение прямых на графике $v = f(H)$ от пересечения на оси абсцисс. Экспериментально также показано, что в случаях, когда экстраполяция прямых на графиках $v = f(H)$ не приводит к пересечению их на оси абсцисс, эта зависимость при малых перепадах давления приобретает нелинейный характер. На рис. 1 в виде примера приведена такая зависимость для одной из мембран UFF-f, испытание которой проводилось по толуолу. Из приведенных на рис. 1 данных видно, что в данном случае линейная зависимость $v = f(H)$ сохраняется лишь при относительно высоких значениях v и H .

Нелинейный характер такой зависимости при малых перепадах давления, а следовательно, и пересечение экспериментальных прямых (экстраполируются линейные участки кривых $v = f(H)$) с осью абсцисс в двух разных точках, особенно часто наблюдаются при использовании мембран, длительное время хранящихся в 20%-ном растворе этанола**.

В этой статье приводятся результаты исследования мембран UCF-f, UCF-ff и UFF-f трехлетней давности, проведенного для выяснения возможности использования мембран, длительное время сохранявшихся в растворе этанола, в осмотических измерениях, выполняемых динамическим методом. Необходимость этого исследования объясняется нестандартностью осмотических мембран [3, 6] и изменением их свойств со временем, в частности приводящем к указанному выше характеру зависимости $v = f(H)$. Такие мембранны обычно считаются непригодными для осмотических измерений.

Исследование осмотических мембран, длительное время сохранявшихся в растворе этанола. На рис. 2 в виде примера приведены данные одного из опытов, иллюстрирующие изменение со временем τ проницаемости G и асимметрии H' мембран UCF-f трехлетней давности, происходящее при хранении мембран в растворе (толуол). Опыты показали, что после «приучения» к толуолу проницаемость мембран трехлетней

* В этой статье используются следующие сокращенные обозначения [4]: UCF — Ultracellafilter, UFF — Ultrafeinfilter, UCF-f — Ultracellafilter fein, UCF-ff — Ultracellafilter feinst, UFF-f — Ultrafeinfilter fein (Фирма Membranfiltergesellschaft, Геттинген, ФРГ).

** Аналогичные отклонения в ряде случаев наблюдались и для «свежих» мембран.

давности в течение 2—4 месяцев, как правило, уменьшается в 2—10 раз, а обычно высокое значение их асимметрии за то же время увеличивается в 2—3 раза. При этом характер зависимости G и H' от τ изменяется от мембраны к мемbrane. Таким образом, часто наблюдается еще более резкое изменение проницаемости и асимметрии со временем по сравнению с данными, представленными на рис. 2, и лишь в редких случаях мембранны, после длительного хранения их в растворе этанола и приучения к растворителю, отличаются относительной стабильностью.

Для улучшения свойств таких мембранны было проведено обработка их водными растворами едкого натра и аммиака [7, 8], состоявшая в выдерживании мембранны в щелочных растворах при комнатной температуре в течение определенного времени, последующей промывке водой и приучении их к растворителю. Основные результаты, полученные при исследовании мембранны, обработанных таким способом, приведены в табл. 1.

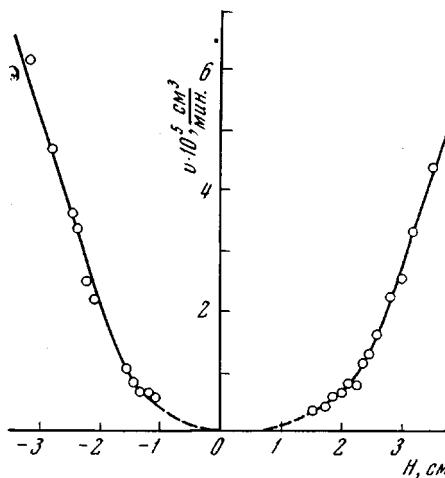


Рис. 1

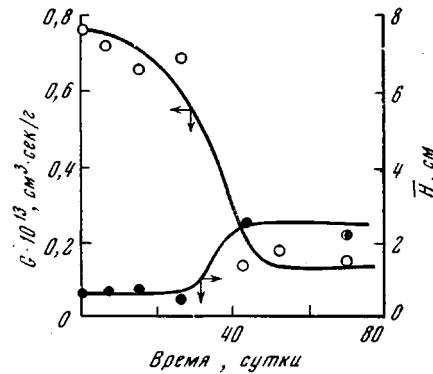


Рис. 2

Рис. 1. Объемная скорость проникновения растворителя (толуол) сквозь мембранны UFF-f трехлетней давности ($G = 0,79 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}/\text{с}$; $H' = 0,362 \text{ см}$) в зависимости от разности уровней жидкости в капиллярах осмотрометра

Рис. 2. Проницаемость и асимметрия мембранны UCF-f трехлетней давности в зависимости от времени хранения в растворителе (толуол)

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что проницаемость G_0 и G_τ исследованных мембранны UCF-f и UFF-f при их обработке щелочными растворами, как правило, уменьшается. При этом из значений относительного изменения проницаемости $G_0 - G_\tau$

следует, что обработка таких мембранны растворами едкого натра нецелесообразна, а обработка раствором аммиака может быть использована (особенно при проведении измерений статическим методом), так как такая обработка приводит к стабилизации проницаемости мембранны во времени. Асимметрия мембранны, обработанных щелочными растворами, в большинстве случаев выше, чем у необработанных, и со временем либо не изменяется, либо увеличивается. Использование мембранны, обработанных раствором аммиака, в измерениях, проводимых динамическим методом, показало, что такая обработка практически не влияет на характер зависимости $v = f(H)$ для растворителя (см. рис. 1). Следовательно, обработка аммиачным раствором мембранны UCF и UFF, длительное время хранящихся в растворе этанола лишь частично улучшает их свойства, стабилизируя проницаемость во времени, и необязательна при проведении осмотических измерений динамическим методом. Как показал опыт, для осмотических измерений, проводимых динамическим методом, целесообразно использовать мембранны с проницаемостью от $0,4 \cdot 10^{-13}$ до $1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}/\text{с}$.

Для выяснения причин, приводящих к изменению характера зависимости $v = f(H)$ для мембранны, длительное время сохранявшихся в растворе этанола, было проведено специальное исследование проницаемости мембранны UCF-f также трехлетней давности. Это исследование состояло в сравнительном изучении мембранны, вырезанных из одного круга и «приученных» к растворителю (толуолу) различными способами.

Первый — медленный способ приучения, использовавшийся ранее [4, 5], заключался в последовательном двухчасовом выдерживании мембранны в осмотрометре, помещенном во внешний сосуд, сначала в 50%-ном водном растворе этанола, затем в 96%-ном этаноле и, наконец, в абсолютированном спирте. Абсолютированный спирт заменился смесью, состоявшей из абсолютированного спирта и растворителя, взятых

Таблица 1

Изменение свойств осмотических мембран под влиянием обработки их водными растворами щелочей

Марка	Реагент	Концен-трация реагента, %	Время обработки мембранны, мин.	Средняя толщина мембранны, $\bar{d} \cdot 10^3$ см	Время (сутки) с начала опыта до уста-новления постоянных	Проницаемость *, см ³ .сек/г			Асимметрия *, см			Примечание		
						\bar{G}_τ	\bar{H}'_τ	началь-ная, $\bar{G}_0 \cdot 10^{13}$	установив-шаяся, $\bar{G}_\tau \cdot 10^{13}$	относи-тельное изменение $\frac{\bar{G}_0 - \bar{G}_\tau}{\bar{G}_0} \cdot \%$	началь-ная, \bar{H}'_0	установив-шаяся, \bar{H}'_τ	относи-тельное изменение $\frac{\bar{H}'_0 - \bar{H}'_\tau}{\bar{H}'_0} \cdot \%$	
UCF-f	Едкий натр	Без обработки 5 **	5 **	4,7 4,3	31 45	30 35	2,27 0,80	0,80 0,15	66,2 81,3	0,10 0,35	0,27 1,45	1,7 3,1	В каждом случае сравниваются мембранны, сохранявшиеся в течение трех лет в 20%-ном растворе этанола и вырезанные из одного круга	
UFF-f	Едкий натр	Без обработки 1 **	3 **	6,5 5,8	17 16	27 1	1,51 1,03	1,29 0,90	14,6 12,6	0,08 0,13	0,21 0,43	1,6 0	То же	
UCF-f	Аммиак	Без обработки 25	60	4,7 3,9	50 —	37 —	1,13 —	0,31 —	72,6 —	0,18 —	1,00 —	4,5 —	»	
		»	25	180	3,9	22	30	1,04	0,25	76,0	0,04	0,44	10,0	
UFF-f	Аммиак	Без обработки 25	300	4,7 3,9	31 25	30 1	2,27 1,91	0,80 0,90	66,2 52,3	0,10 0,45	0,27 0,45	1,7 0	»	
		»	25	70	6,5 5,5	49 50	58 1	1,69 1,52	0,74 0,82	56,4 46,6	0,15 0,15	0,32 0,15	2,1 0	
		»	25	180	4,0	10	18	0,61	0,36	41,1	0,44	1,70	2,7	
		»	25	300	4,0	0	1	0,48	0,48	0	0,10	0,10	0	

* Для проницаемости и асимметрии приводятся средние значения из нескольких опытов. Измерения проводились в толуоле.

** Более концентрированные растворы едкого натра и большее время обработки приводили к разрушению обрабатываемых мембран.

в отношении 1 : 1, в которой мембранны выдерживались 15—16 час. Затем вместо этой смеси, осмометр и внешний сосуд заполнялись чистым растворителем, заменившимся ежедневно в течение недели свежим. Только после такого длительного выдерживания в растворителе производилось исследование мембран. При этом по растворителю определялись зависимости $H = f(\tau)$ и $v = f(H)$ *.

Второй — быстрый способ приучения, отличался от медленного кратковременным (тридцатиминутным) выдерживанием мембран сначала в спиртовых растворах, а затем в смеси спирта с растворителем. Таким образом, при быстром способе приучения специально создавались условия, затруднявшие вытеснение из мембран этанола.

Таблица 2

Характеристика мембран UCF-f по 20%-ному водному раствору этанола

Опыт, №	Время с начала опыта *, сутки	$G \cdot 10^{13}$, см ³ -сек/г	\bar{H}' , см	$\frac{G_\tau}{G_0}$	$\frac{G_\tau - G_0}{G_\tau} \cdot 10^3$, %	Примечание
1	0	0,80	0,754	—	—	Мембранны вырезаны из одного круга. После характеристики по раствору этанола мембранны к толуолу не приучались
	1	—				
2	0	0,47	2,144	1,7	40,5	Мембранны вырезаны из одного круга. После характеристики по раствору этанола:
	8	0,79				
3	0	0,78	—	1,1	8,2	опыт 3 — мембранны к толуолу не приучались;
	2	0,85				
	3	—				
4	0	0,22	—	2,6	60,7	опыт 4 — мембранны приучались к толуолу медленным способом;
	2	0,56				
5	0	0,54	—	2,1	52,6	опыт 5 — мембранны приучались к толуолу быстрым способом
	1	—				
	5	1,15				
	16	1,12				
	17	—	0,380			

* За начало опыта принимается время, соответствующее первому определению проницаемости

Сравнительное исследование мембранны, приученных к толуолу, но содержащих значительное количество невытесненного этанола (или водного раствора этанола), с мембранными, практически не содержащими этанол или содержащими его в малых количествах позволило установить влияние невытесненного этанола на свойства мембранны, в частности на проникновение сквозь них толуола.

Целесообразность такого исследования определялась тем, что из мембранны, длительное время хранившихся в растворе этанола, при приучении к растворителю, по-видимому, происходило неполное вытеснение этанола, вследствие изменения плотности мембранны со временем. (Средняя толщина «свежих» мембранны UCF-f сначала составляла 3,5 мк, а после длительного хранения их в растворе этанола стала равной 4,7 мк.)

Характеристика исходных мембранны, вырезанных из одного круга, по 20%-ному водному раствору этанола (до приучения их к толуолу) приведена в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что проницаемость G_0 мембранны, измеренная по 20%-ному раствору этанола, сразу после «зарядки» этими мембранными осмометра, обычно в 1,5—2,5 раза меньше значения проницаемости G_τ , устанавливающейся со временем. При этом относительное увеличение проницаемости $G_\tau - G_0 / G_\tau$ отличается от опыта к опыту. Различие в параллельных опытах увеличение проницаемости мембранны (измеренной по раствору этанола) со временем связано, по-видимому, со случаем соприкосновением мембранны с воздухом в процессе «зарядки» ими осмометра и с последующим постепенным удалением этого воздуха с поверхности мембранны. Из приведенных в этой же таблице данных видно, что вырезанные из одного и того же круга мембранны могут отличаться по своей проницаемости (опыты 3—5). Наконец, приведенные в табл. 2 данные показывают, что мембранны, сохранившиеся длительное время в растворе этанола, имеют большую асимметрию.

Для сравнительного исследования мембранны, приученных к толуолу медленным и быстрым способами, были использованы мембранны, характеристика которых по 20%-ному раствору этанола приведена в табл. 2 (опыты 4 и 5).

* Если целью работы являлось исследование самих мембранны, то такие определения повторялись во времени.

В связи с тем, что исходные мембранны обладали различной проницаемостью по раствору этанола, сравнительное исследование этих мембран проводилось лишь по сопоставлению относительного изменения их свойств (в частности проницаемости по растворителю).

Из сравнения данных, приведенных на рис. 3, а, б, с данными опытов 4 и 5 (см. табл. 2) видно, что проницаемость мембран по толуолу больше, чем проницаемость, измеренная по 20%-ному раствору этанола. Следовательно, наличие этанола (или раствора этанола) в мембранах, приученных к толуолу, способствует сниже-

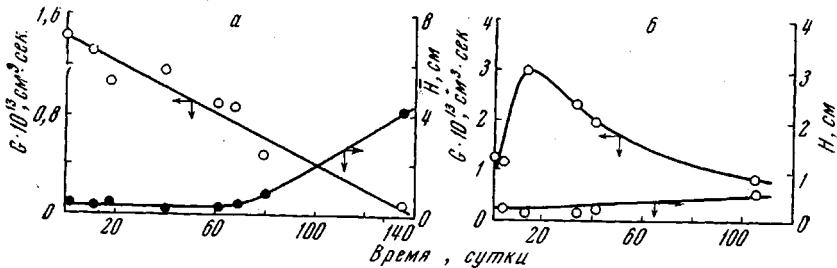


Рис. 3. Проницаемость и асимметрия мембраны UCF-f трехлетней давности, приученной к растворителю (толуолу) медленным (а) и быстрым способом (б), в зависимости от времени хранения в растворителе

нию их проницаемости. В связи с этим относительное увеличение проницаемости $\frac{(G_0)_t - (G_t)_{st}}{(G_0)_t}$, где $(G_0)_t$ — проницаемость, измеренная сразу после приучения

мембран к толуолу, а $(G_t)_{st}$ — установившаяся со временем t проницаемость мембран по раствору этанола, в случае быстрого приучения к толуолу составляет всего лишь 8,1%, в то время как для мембран, приученных к толуолу медленным способом, приводящим к более полному вытеснению этанола, $\frac{(G_0)_t - (G_t)_{st}}{(G_0)_t} = 61,1\%$.

Из рис. 3, б видно, что проницаемость мембран по толуолу, приученных быстрым способом и поэтому содержащих этанол, возрастает со временем до некоторого максимального значения $(G_{max})_t = 3,03 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}/\text{г}$, что, очевидно, связано с дополнительным вытеснением из мембран этанола при длительном хранении их в толуоле. При этом, как и следовало ожидать, $\frac{(G_{max})_t - (G_t)_{st}}{(G_{max})_t} = 62,4\%$, т. е. практически

совпадает со значением $\frac{(G_0)_t - (G_t)_{st}}{(G_0)_t}$, полученным для мембран, приученных к толуолу медленным способом. После максимума (рис. 3, б) кривая, характеризующая зависимость $G = f(t)$ для мембран, приученных к растворителю быстрым способом, имеет обычный вид — проницаемость, измеряемая по толуолу, уменьшается со временем (см. также рис. 2 и рис. 3, а). Уменьшение проницаемости со временем объясняется постепенной уплотнением мембран в толуоле после вытеснения из них максимально возможного количества этанола. (Средняя толщина мембран UCF-f после длительного хранения в толуоле становится разной 7,0 μm , вместо 4,7 μm — средней толщины этих мембран в растворе этанола перед приучением к толуолу.)

Если в виде примера сравнить изменение проницаемости $\frac{(G_0)_t - (G_{100})_t}{(G_0)_t}$ с $\frac{(G_{max})_t - (G_{100})_t}{(G_{max})_t}$, где $(G_{100})_t$ — проницаемость по толуолу к моменту времени $t = 100$ суток с начала опыта*, то $\frac{(G_0)_t - (G_{100})_t}{(G_0)_t} = 72,2\%$, а $\frac{(G_{max})_t - (G_{100})_t}{(G_{max})_t} = 71,3\%$, причем $\frac{(G_0)_t}{(G_{100})_t} = \frac{(G_{max})_t}{(G_{100})_t} = 3,6$. Отсюда следует что после практи-

* В последнем случае при измерении $(G_{100})_t$ за начало опыта принимался момент времени, соответствующий определению $(G_{max})_t$.

тически полного вытеснения этанола из мембран, вырезанных из одного круга, эти мембранны по своим свойствам становятся подобными друг другу. Из дальнейшего (при сравнении рис. 4, а с рис. 3, а) будет видно, что малые количества остаточного этанола в мембранных практически не влияют на характер зависимости $G = f(\tau)$ и $H' = f(\tau)$ для растворителя.

Анализ кривых $G = f(\tau)$, представленных на рис. 3, а и б, позволил сделать вывод о том, что участок кривой $G = f(\tau)$ до максимума (рис. 3, б) характеризует мембранны, в которых содержится значительное количество этанола, невытесненного в процессе приучения мембран к растворителю, а участок этой кривой после

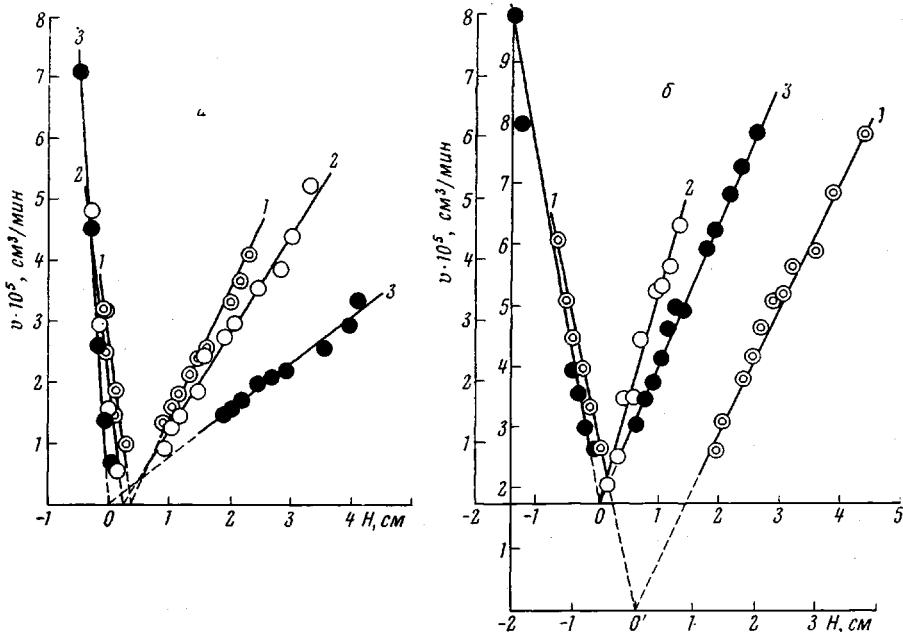


Рис. 4. Объемная скорость проникновения растворителя (толуол) сквозь мембранны UCF-f трехлетней давности, приученную к растворителю медленным (а) и быстрым способом (б), в зависимости от разности уровней жидкости в капилярах осмометра

максимума и кривая $G = f(\tau)$ (рис. 3, а) характеризуют мембранны, из которых в процессе приучения к растворителю вытеснилось максимальное количество этанола.

Из рис. 3 видно, что независимо от количества невытесненного этанола, высокое значение асимметрии мембранны в толуоле увеличивается со временем (см. также рис. 2).

На рис. 4, а и б представлена зависимость $v = f(H)$ соответственно для мембранны, приученных к толуолу медленным и быстрым способами, которая определялась одновременно с измерениями $H = f(\tau)$ по толуолу (т. е. одновременно с определением G) через разные промежутки времени с начала опыта*. Таким образом, результаты измерений, приведенные на рис. 4, а и б, могут быть сопоставлены с данными, представленными соответственно на рис. 3, а и б, что позволяет установить влияние этанола, невытесненного из мембранны при приучении их к растворителю, на характер зависимости $v = f(H)$.

Сопоставление графиков зависимости $v = f(H)$ с графиками $G = f(\tau)$ для мембранны, приученных к толуолу быстрым способом (рис. 3, б и рис. 4, б), показывает, что при неполном вытеснении из мембранны этанола прямые $v = f(H)$ для рас-

*

Кривые	Время с начала опыта, сутки		$G \cdot 10^{12}$, см·сек/г	
	а	б	а	б
1	0	4	1,44	1,19
2	11	13	1,32	3,03
3	61	34	0,90	2,35

творителя, при их экстраполяции, пересекаются в некоторой точке $0'$, расположенной ниже оси абсцисс (прямые 1 на рис. 4, б) характеризующие скорость проникновения растворителя сквозь мембранны в зависимости от высоты подъема его в капиллярах осмометра через четверо суток после начала опыта, соответствуют точке на участке кривой $G = f(\tau)$ рис. 3, б, характеризующем мембранны, содержащие этанол). После вытеснения из мембранны остаточного этанола, происходящего при хранении мембранны в толуоле, прямые, выражающие зависимость $v = f(H)$ для таких мембранны, при $v = 0$ сходятся в начале координат (прямые 2 и 3 на рис. 4, б, характеризующие скорость проникновения растворителя сквозь мембранны в зависимости

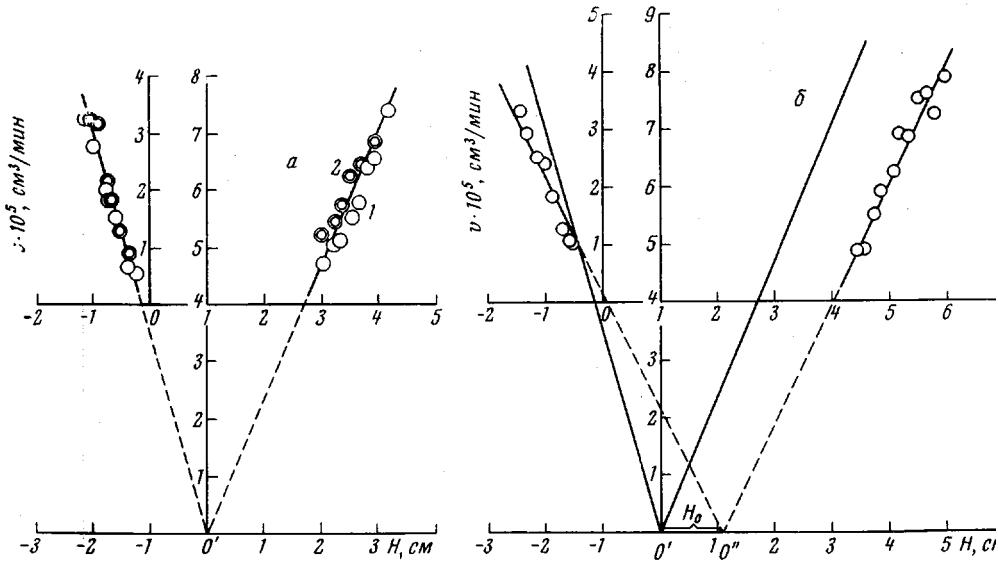


Рис. 5. Определение точки O' (а) и точки O'' (б) пересечения прямых $v = f(H)$ соответственно для растворителя (толуол) и для раствора блочного полистирола (образец 1) в толуоле ($c = 0,492 \text{ г}/100 \text{ см}^3$) при использовании мембранны UFF-г трехлетней давности ($G = 0,83 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}/\text{г}$; $H' = 0,105 \text{ см}$)

от высоты подъема его в капиллярах осмометра, соответственно через 13 и 34 суток после начала опыта, отвечают точкам на участке кривой $G = f(\tau)$ рис. 3, б, характеризующей мембранны, практически не содержащие этанол.

В соответствии с изложенным, наблюдавшееся сначала незначительное отклонение пересечения прямых $v = f(H)$ от 0 для мембранны, приученных к толуолу медленным способом (прямые 1 и 2 на рис. 4, а), свидетельствует о наличии в этих мембранных незначительного количества невытесненного этанола, которое, как показал опыт, не оказывает влияния на характер зависимости $G = f(\tau)$ (рис. 3, а). Со временем из таких мембранны, так же как и из мембранны, приученных к толуолу быстрым способом, произошло вытеснение остаточного этанола, что привело к пересечению прямых $v = f(H)$ в начале координат (прямые 3 на рис. 4, а).

Таким образом, проведенное исследование пропицаемости мембранны UCF-f показало, что наличие невытесненного этанола в мембранных, приученных к растворителю, снижает скорость проникновения сквозь них растворителя, вследствие чего как для чистого растворителя так и для растворов зависимость $v = f(H)$ при относительно малых значениях H приобретает нелинейный характер. При этом экстраполяция прямых участков экспериментальных кривых $v = f(H)$, соответствующих относительно высоким значениям H , приводит к пересечению их ниже оси абсцисс.

Использование в осмотических измерениях мембранны, длительное время сохранявшихся в растворе этанола. В тех случаях, когда зависимость объемной скорости проникновения растворителя сквозь мембранны от давления не подчиняется линейному закону (как отмечалось выше, в основном это относится к мембранным, длительное время до использования сохранявшихся в растворе этанола), наличие прямолинейного участка на кривых $v = f(H)$ в области скоростей, представляющих интерес для осмотических измерений, проводимых динамическим способом (см. рис. 1), позволило разработать методику применения таких мембранны при определении среднечислового молекулярного веса полимеров этим способом.

Существование разработанной методики сводится к следующему: перед определением равновесной высоты H_0 подъема растворов мембранны характеризуются по растворителю. Для этого на графиках зависимости $v = f(H)$ для растворителя через точ-

ки, лежащие на прямолинейных участках кривых, проводятся прямые, которые пересекаются в какой-то точке O' , расположенной ниже оси абсцисс (рис. 5, а) *. Эта точка O' принимается за начало координат при определении H_0 для растворов полимера при использовании в измерениях данных мембран. Для раствора полимера заданной концентрации точка O'' пересечения прямых $v = f(H)$, построенных тем же способом, что и для растворителя, оказывается сдвинутой в положительном направлении оси абсцисс по отношению к точке O' . Равновесная высота подъема раствора определяется по разности абсцисс O'', O' точек пересечения прямых $v = f(H)$ для

Таблица 3

Сравнительное исследование осмотических мембран при определении среднечислового молекулярного веса полимеров динамическим методом

марка	Мембранные			Полимер	Среднечисловой молекулярный вес, $M_n \cdot 10^{-3}$		
	обработка		характеристика				
	реагент	время, мин.					
UCF-ff	Без обработки		0	0,43	0,1		
UCF-f	Без обработки		0'	0,51	0	50	
UFF-f	25%-ный раствор аммиака	300	0'	0,45	0,07	48	
UCF-f	Без обработки		0	1,10	0,01	54	
UFF-f	25%-ный раствор аммиака	70	0'	0,82	0,15	146	
UFF-f	25%-ный раствор аммиака	180	0'	0,83	0,32	150	
UCF-f	Без обработки		0	0,66	0,23	232	
UFF-f	25%-ный раствор аммиака	180	0'	0,83	0,24	223	
UCF-f	Без обработки		0	0,70	0,23	406	
UFF-f	25%-ный раствор аммиака	180	0'	0,71	—	479	

* Для образца 1 блочного полистирола среднечисловой молекулярный вес, измеренный статическим методом, составлял $158 \cdot 10^3$, а средневесовой молекулярный вес этого образца, измеренный методом рассеяния света, был равен $305 \cdot 10^3$ [4].

раствора и для растворителя (рис. 5, б). Таким образом, при использовании мембран, характеризующихся нелинейной зависимостью $v = f(H)$, осмотическое давление растворов полимеров определяется на основании лишь тех экспериментальных данных, которые получаются в условиях, обеспечивающих практически постоянное значение проницаемости мембран в процессе измерений. Область малых скоростей, в которой зависимость $v = f(H)$ не подчиняется линейному закону, не представляет интереса для осмотических определений, проводимых динамическим методом.

Многочисленные опыты, проведенные с растворами полимеров с использованием подобных мембран, показали, что после отмычки от исследованного полимера мембранны приобретают прежние свойства: для отмытых мембран прямые $v = -f(H)$ в опытах с чистым растворителем пересекаются в прежней точке O' . В связи с этим можно считать, что в процессе осмотических изменений свойства мембран практически не изменяются.

Описанный способ определения H_0 для растворов разных концентраций (от 0,1 до 1,0 г/100 см²) был применен при исследовании нефракционированных образцов блочного полистирола и полученных из лаборатории, руководимой акад. Б. А. Долгоплоским, нефракционированных образцов дегидрированного полистирола и полибутиданена **. Исследования проводились как с мембранными, для которых пересечение прямых $v = f(H)$ в опытах с чистым растворителем происходило ниже оси абсцисс, так и с мембранными, для которых пересечение таких прямых происходило в начале координат. В качестве растворителя использовался свежеперегнанный над металлическим натрием толуол марки «ч». Результаты проведенных измерений сведены в табл. 3.

* На рис. 5, а представлены результаты двух параллельных опытов (1 и 2).

** Авторы выражают благодарность Е. И. Тиняковой и И. Ф. Гавриленко за предоставление образцов полимеров для исследования.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что для исследованных полимеров значения среднечислового молекулярного веса, полученные при использовании осмотических мембран, для которых пересечение прямых $v = f(H)$ происходит ниже оси абсцисс, хорошо совпадают со значениями, полученными при использовании мембран, для которых при характеристике их по растворителю, прямые $v = f(H)$ пересекаются в начале координат. Таким образом, мембранны, изменившие со временем свои свойства, и обычно считающиеся некачественными, в действительности могут использоваться в осмотических измерениях, проводимых динамическим методом, при условии определения равновесной высоты подъема растворов описанным способом.

Выводы

1. Обработка осмотических мембран UCF и UFF, изменившихся со временем, водными растворами едкого натра практически не улучшает их свойства. Обработка же водным раствором аммиака приводит к стабилизации проницаемости и асимметрии таких мембран.

2. Наличие оставшегося (невытесненного) этанола в мембранах, «приученных» к растворителю, снижает скорость проникновения сквозь них растворителя. При этом в измерениях, проводимых как с чистым растворителем, так и с растворами, зависимость объемной скорости проникновения растворителя сквозь мембрану от высоты подъема жидкости в капиллярах осмометра, оставаясь практически линейной в области относительно высоких значений скоростей, в области малых скоростей приобретает нелинейный характер.

3. Предложена методика использования осмотических мембран с изменившимися со временем свойствами для определения среднечислового молекулярного веса полимеров динамическим способом.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
26 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Staverman, D. T. F. Pals, Ch. A. Kruissink, *J. Polymer Sci.*, **23**, 57, 1957.
2. D. B. Bruss, F. H. Stross, *J. Polymer Sci.*, **55**, 381, 1961; *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2439, 1963.
3. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Инструкция по методике определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения, Гос. Комитет по химии при Госплане СССР, 1963, стр. 103; Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 46.
4. Л. Е. Гусельников, А. Ю. Кошевник, И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская, Высокомолек. соед., **7**, 860, 1965.
5. И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Высокомолек. соед., **8**, 656, 1966.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 192.
7. R. E. Robertson, R. McIntosh, W. E. Grummit, *Canad. J. Res.*, **24**, 150, 1946.
8. P. J. Flory, H. Daoust, *J. Polymer Sci.*, **25**, 429, 1957.

ABOUT TECHNIQUE OF APPLICATION OF OSMOTIC MEMBRANES
FOR DETERMINATION OF NUMBER AVERAGE MOLECULAR
WEIGHT OF POLYMERS BY DYNAMIC METHOD
I. M. Kosheleva, M. M. Kussakov

Summary

Osmotic membranes Ultracellafilter and Ultrafeinfilter kept for a long time in ethanol solutions have been studied. Their treatment with aqueous solutions of NaOH practically does not improve the properties, treatment with aqueous ammonia brings about stabilization of permeability and asymmetry. Such membranes are characterized with noncomplete replacement of ethanol in course of «training» to solvent, that changes dependence of volume rate of solvent penetration through membrane on height of the meniscus in osmometre capillar. Osmotic membranes with changed with time properties, which usually are considered of poor quality, can in practice be used in dynamic osmotic measurements. Technique of their utilization for determination of number average molecular weight of polymers have been proposed.