

ОСМОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*А. Л. Магницкий, И. А. Донецкий, А. Г. Гроздов,
Г. В. Макаров, А. А. Корнилов, В. В. Меньшиков*

В настоящее время к фракционному составу поливинилпирролидона (ПВП) предъявляются повышенные требования [1], однако используемые для фракционирования ПВП аналитические и препаративные методы весьма трудоемки [2]. Устранение этого недостатка может быть достигнуто применением метода гиперфильтрации, эффективность которого в значительной степени определяется фильтрующими свойствами мембран и осмотическими давлениями разделяемых растворов, изучаемыми методом прямого осмоса.

В связи с этим представляет интерес исследование осмотрических свойств мембран, полученных из сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с метилметакрилатом (ММА), которые могут быть использованы для фракционирования ПВП различного молекулярного веса методом гиперфильтрации. Известно [3], что критерием пригодности мембран для проведения осмотических измерений является достаточно высокая проницаемость растворителя и удерживающая способность по отношению к растворенному веществу. Оценку проницаемости мембран проводили по пористости, которую регулировали как соотношением исходных мономеров при синтезе сополимеров, так и режимом термообработки мембран.

Ниже приведены значенияй пористости мембран с различным весовым соотношением ВП с MMA в исходном сополимере (мембранны 1, 3, 5 подвергали термообработке водой при 70° в течение 5 мин.)

Мембрана, №	1	2	3	4	5	6
ВП : MMA	20 : 80	20 : 80	60 : 40	60 : 40	80 : 20	80 : 20
Пористость, об. %	45	61	16	24		80

Видно, что пористость мембран, определенная по методике [4], существенно зависит от регулируемых параметров. При термообработке мембран происходит уменьшение пористости тем большее, чем больше ВП в смеси исходных мономеров.

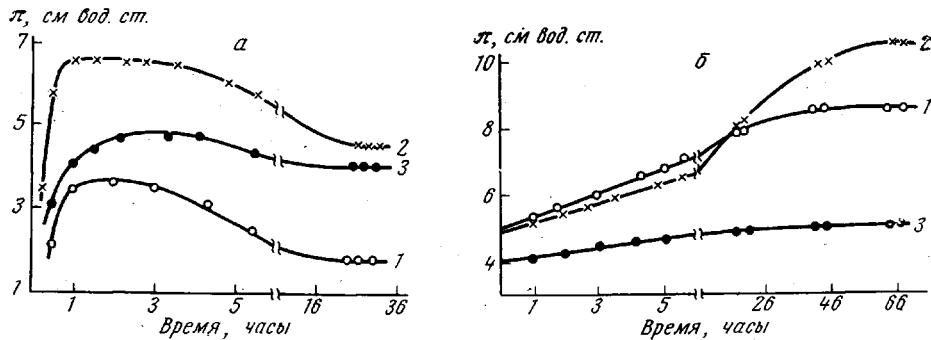
Измерение осмотического давления проводили на мембранах с максимальной (мембрана 6) и минимальной (мембрана 3) пористостью статическим и динамическим методами. Использование статического метода позволяет оценить фильтрующие свойства мембран по зависимости наблюдаемого осмотического давления π от времени измерения. Как видно из рисунка, для мембранны 6 значение осмотического давления уменьшается до определенного предела, причем для растворов ПВП $M = 10\ 000$ и $30\ 000$ это более значительно, чем для раствора $M = 360\ 000$. Для мембранны 3 снижение осмотического давления не наблюдается, однако для раствора ПВП с $M = 10\ 000$ измеряемые осмотические давления через определенный промежуток времени становятся ниже, чем для раствора ПВП с $M = 30\ 000$. Такое изменение π объясняется сорбцией полимера на мембране и частичной диффузией ПВП через мембрану.

С целью сокращения времени измерений и уменьшения влияния диффузии и сорбции полимера на определяемую величину π мы исследовали возможность применения динамического метода. Статистический расчет экспериментальных данных по методу наименьших квадратов показал, что уравнение

$$h = h_0 + sv \quad (1)$$

(где h — высота столба жидкости в измерительном капилляре; h_0 — высота столба жидкости в измерительном капилляре при $v = 0$; v — скорость

приращения столба жидкости в измерительном капилляре; s — коэффициент пропорциональности) адекватно описывает процесс установления осмотического равновесия в интервале высот $h = 2-12 \text{ см}$ для концентраций растворов $2-6 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ на мемbrane 6. Адекватность уравнения (1) полученным экспериментальным данным оценивали по критерию Фишера F , расчетные значения которого были меньше табличных [5] ($F_{2,6} = 19,3$ для уровня значимости 0,05). Для мембраны 3 зависимость высоты



Зависимость осмотического давления водных растворов ПВП от времени измерения для мембран 6 (а) и 3(б) при $M_{\text{ПВП}} \cdot 10^4 = 1$ (1); 3 (2) и 36 (3) и концентрациях 1 (1, 2) и 2 $\text{г}/100 \text{ см}^3$ (3) при 25°

жидкости в измерительном капилляре от скорости приращения последнего носит более сложный характер, и экстраполяция к нулевой скорости представляется нам неоправданной.

В таблице представлены значения осмотических давлений, полученные для водных растворов ПВП $M = 10\,000, 30\,000$ и $360\,000$ статическим и динамическим методами и рассчитанные на основе уравнения Вант-Гоффа для идеальных растворов, а также отношения экспериментальных и рас-

Значения экспериментальных и рассчитанных значений осмотических давлений водных растворов ПВП различного молекулярного веса и концентрации

Метод измерения	Мембрана, №	$M \cdot 10^4$	Концентрация, $\text{г}/100 \text{ см}^3$	$\pi \cdot 10^3, \text{ атм}$		$\frac{\pi_{\text{эксп}}}{\pi_{\text{расч}}} \cdot 100, \%$
				найдено	вычислено	
Динамический	6	1	2	6,2	44,8	13,7
			3	9,3	67,2	13,7
			4	12,4	89,6	13,8
			5	15,7	112,0	14,0
			6	18,0	134,5	13,4
		3	2	9,8	14,9	65,8
			3	14,7	22,4	65,7
			4	21,2	29,9	71,0
			5	28,0	37,4	74,9
			6	35,8	44,8	80,0
	36	36	2	5,3	1,24	127
			3	10,4	1,87	526
			4	13,4	2,49	740
Статический	3	1	1	8,4	22,4	37,5
			3	10,3	7,4	139
			36	4,9	1,24	395
	6	1	1	1,8	22,4	8,0
			3	4,6	7,4	62
			36	4,0	1,24	322

считанных осмотических давлений во всем исследуемом интервале концентраций растворов ПВП с различным молекулярным весом.

Таким образом, установлено (таблица), что мембранные с соотношением ВП : ММА, равным 60 : 40 и 80 : 20, пригодны, в какой-то мере, для измерения осмотического давления водных растворов ПВП $M = 30\,000$ статическим и динамическим методами. Мембранные обладают фильтрующими свойствами по отношению к молекулам нефракционированного ПВП в водных растворах, на что указывают различные значения измеряемых осмотических давлений для мембран различной пористости и отсутствие пропорциональности между этими значениями и молекулярными весами ПВП для данной мембранны.

Как видно из таблицы, при сравнении отношения рассчитанных и полученных двумя методами значений и уменьшение влияния эффекта диффузии и сорбции за счет применения динамического метода оказалось неизначительным.

Мембранные формировали методом коагуляции из 20%-ных растворов сополимеров ВП с ММА в смеси ацетон — ДМФА.

Молекулярный вес ПВП определяли на вискозиметре Пинкевича с диаметром капилляра 0,8 мм при 25° и рассчитывали в соответствии с уравнением [6,7] $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0.7}$. (2)

Осмотическое давление определяли на осмометре типа Хельфица, по методике изложенной в [3]. Эффективная поверхность мембранны и объем камеры для раствора составляли $13,9\text{ см}^2$ и 3 см^3 соответственно; внутренний диаметр измерительного капилляра — 0,8 мм.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
10 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Киселева, Современные проблемы гематологии и переливания крови, Сб. трудов конференции молодых специалистов-ученых, Москва, 1964, стр. 38.
2. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970, стр. 94.
3. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 15.
4. R. Block, M. Fromer, Desilination, 7, 254, 1969.
5. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, «Химия», 1971, стр. 804.
6. R. Hauwink, J. Phys. Chem., 15, 157, 1940.
7. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 7, 209, 236, 1952.

УДК 541.64:536.4

О ХИМИЗМЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАКРОЛЕИНОВ

В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, В. М. Анненкова,
Б. Ю. Витковский

Ранее была установлена роль альдегидных групп в термической устойчивости полиакролеинов [1,2]. В данном сообщении рассмотрен химизм процессов термической (ТД) и термоокислительной деструкции (ТОД) полиакролеинов.

ТД и ТОД исследовали в токе азота и воздуха. Следы кислорода в азоте удаляли пропусканием его через трубчатую печь (150°), наполненную восстановленной медью. Летучие продукты деструкции конденсировали последовательно при -70 и -183° для разделения жидких и газообразных компонентов.