

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ
ПОЛИКАРБОНАТОВ МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ

С. Крозер, М. Вайнриб, Л. Силина

Турбидиметрическое титрование в последнее время находит все более широкое применение для оценки распределения молекулярных весов полимеров, т. е. их распределения по молекулярным весам [5—20], для исследования сополимеров [5—21], а также, как метод производственного контроля указанной характеристики полимерных продуктов. Как известно [1—4], метод состоит в определении количества полимера, выпадающего из разбавленных растворов по мере добавления осадителя. Выделяющийся полимер вызывает помутнение раствора, и само измерение заключается в установлении величины такого помутнения. Метод не является абсолютным. Он требует предварительного исследования фракций данного образца полимера и определения их молекулярных весов каким-либо другим способом.

Имеется ряд описаний установок для автоматического добавления осадителя и измерения мутности [5—7, 9, 15—17, 29]. Существенный недостаток многих из них заключается в том, что осадитель добавляется непрерывно, хотя и очень медленно. Это противоречит требованию установления равновесия системы во время оптических измерений.

В нашей работе производились измерения рассеянного света под постоянным углом в нефелометре Пульфриха, а добавление осадителя производилось отдельными порциями. Такие условия обеспечивали высокую чувствительность и удовлетворяли требованию установления равновесия. В результате эксперимента были получены чистые зависимости мутности (T) от объемной доли осадителя (v), %. Обработку кривых вели по методу Морая и Тамблина [8] или Клессона [25].

Как следует из результатов опыта, v_m (парциальный объем осадителя в момент помутнения) связан с концентрацией (c) и молекулярным весом выделившейся фракции полимера формулой

$$v_m = k \log c + \varphi(M), \tag{1}$$

где

$$c = c_0 \left(1 - \frac{v}{100}\right); \tag{2}$$

c_0 — начальная концентрация, v_m — парциальный объем осадителя, k — коэффициент пропорциональности, который, как оказалось [20—22], изменяется с изменением молекулярного веса фракции полимера. Из этих формул следует, что при добавлении количества осадителя Δv , которое численно равно k , относительное изменение мутности вызывается выделением 90% всей растворенной фракции r определенного молекулярного веса [20]. Если c_r будет концентрацией этой фракции, то весовая доля фракции $w_r = (c_r/c_0)$ показывает, какую часть всего растворенного полимера составляет фракция r .

Относительное изменение мутности можно определить, измеряя отношение изменения интенсивности рассеянного света ΔT при добавлении Δv осадителя к изменению интенсивности при выпадении всего растворенного полимера T_{\max} . Измеряя, следовательно, относительную мутность, можно определить w_r по формуле $w_r = \Delta T / T_{\max}$.

Из (1) и (2) следует, что

$$w_r \left(1 - \frac{v}{100}\right) = \frac{1}{c_0} - 10^{v/k} \cdot 10^{\varphi(M)/k}. \quad (3)$$

Формулы (1) и (3) являются основой для установления характера распределения полимера по молекулярному весу. Предварительно определяют из результатов титрования растворов фракций значения k и $\varphi(M)$. Все остальные величины в формуле (3) можно определить из титрования исследуемого образца.

Экспериментальные данные

Для измерения мутности был использован нефелометр Пульфриха. Была построена кювета в виде стеклянного сосуда с двойными стенками, между которыми протекала дистиллированная вода из ультратермостата. Внутри сосуда находился раствор. Титрование производили из микробюретки с делениями до 0,01 мл. В нашем случае (поликарбонаты) растворителем был хлороформ, осадителем — метанол; измерения производили при 18°. Сначала для фракций определяли значение k , которое оказалось равным — 1,85. Фракции поликарбонатов были получены Бжезинским [2] путем осаждения петролейным эфиром из растворов в хлороформе. О качестве фракций дает понятие рис. 1. Кривые вычислены на основа

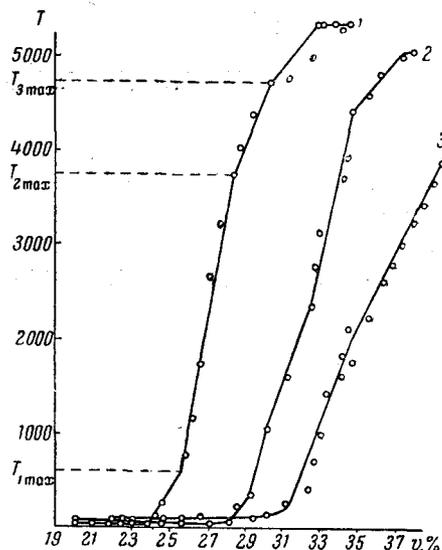


Рис. 1. Зависимость мутности (T) от объемной доли осадителя (v) для некоторых фракций поликарбонатов

1 — мол. вес 212900, 2 — 32100, 3 — 15600

нии результатов титрования. Поскольку фракции поликарбоната, использованные нами, не были однородны, мы не могли получить зависимости k от M . Но ошибка, связанная с определением $\varphi(M)$ (рис. 2), значительно превышает неточность такого пренебрежения.

Весьма важным обстоятельством для определения мутности является учет изменения показателя преломления по мере добавления осадителя. В работе [23] было показано, что выпадающие частички насыщены растворителем и осадителем в соотношении, соответствующем «идеальному растворителю» Флори [26]. Отсюда следует, что коэффициент преломления n_2 частиц мало изменяется с изменением v . Наши измерения, произведенные иммерсионным способом, дали $n_2 = \sim 1,54$. Для хлороформа $n_{\text{хл}} = 1,4466$, а для метанола $n_{\text{м}} = 1,3295$; разница между показателями довольно большая и нельзя пренебречь ее изменениями в процессе титрования. Для учета этого изменения можно использовать формулу Рокара [27]:

$$I_{\beta} = I_0 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2} f(\lambda, \beta) F(V), \quad (4)$$

где I_β — интенсивность рассеянного света под углом β , I_0 — интенсивность падающего света, n_1 — коэффициент преломления среды, n_2 — коэффициент преломления частицы, λ — длина волны света, V — объем частицы. При постоянном β и для определенной длины волны λ количество рассеянного света (I_0 постоянное) зависит от объема частиц и выражается следующей формулой:

$$a = \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2} \quad (5)$$

В связи с этим результаты измерений были разделены на значения a , соответствующие данному v .

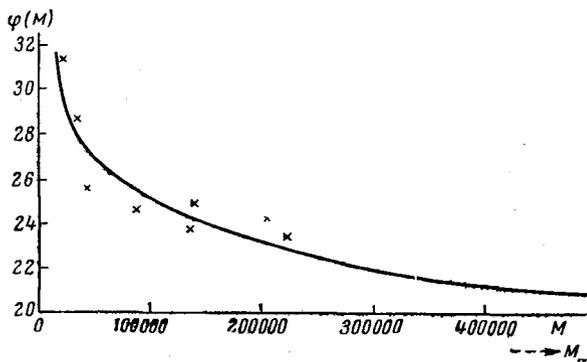


Рис. 2. График функций $\varphi(M)$ для поликарбонатов

Следует отметить, что взвесь была достаточно стабильной. Это следует из того, что измерения, которые были произведены при добавлении осадителя через 2 и 3 мин., дают совпадающие результаты (рис. 3). Начальная концентрация была так низка (0,0025 г/100 мл), что интенсивность рассеянного света после полного выпадения полимера была пропорциональна c_0 .

Существенным также является способ добавления осадителя [22—29]. Мы добавляли по 0,5 мл метанола через каждые 2 мин., чтобы обеспечива-

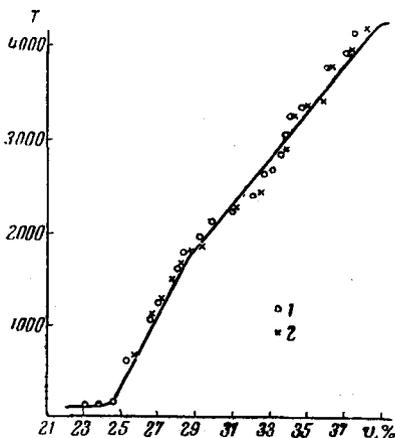


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость мутности (T) от объемной доли осадителя (v) при добавлении последнего через: 1 — 2 и 2 — 3 мин.

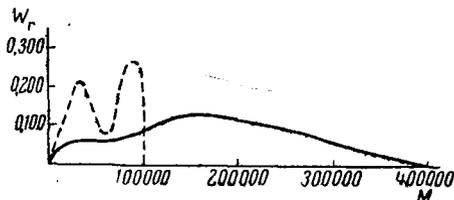


Рис. 3

Рис. 4. Распределение по молекулярным весам двух образцов поликарбонатов

лось установление равновесия во время измерения мутности. Мы не наблюдали изменения результатов при добавлении осадителя очень малыми порциями (0,02 мл) даже вблизи точки помутнения.

При определении значения $\varphi(M)$ следовало учесть неоднородность фракций. Поэтому кривые $T - v$ мы делили на участки T_1, T_2, \dots . Для

каждого участка находили соответствующие значения, $\varphi_1, \varphi_2, \dots$. Затем определяли, какой частью b_1, b_2, \dots всего помутнения T_{\max} является помутнение $T_{1\max}, T_{2\max}, \dots$. Искомое значение функции определяли по формуле $\varphi(M) = b_1\varphi_1(M) + b_2\varphi_2(M) + \dots$.

Для определения характера кривой $\varphi(M)$ для больших значений M было оценено значение $\varphi(\infty)$. Из измерений характеристической вязкости оказалось, что при температуре 18° «идеальным» растворителем (по Флори), как это следует из приведенных данных, является смесь хлороформа с 20% метанола.

Ниже приводятся значения коэффициентов K и α в формуле $[\eta] = KM^\alpha$ для поликарбонатов, растворенных в смеси хлороформа с метанолом (v — парциальный объем метанола):

v . . .	0,200	0,152	0,052
K . . .	$31 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^{-2}$
α . . .	0,50	0,77	0,71

Если учесть, что значение это соответствует точке мутности для $M = \infty$, то из формулы (1) получаем $\varphi(M) = 17,6$, что удовлетворительно согласуется с характером кривой.

Кривые распределения по молекулярному весу некоторых промышленных образцов поликарбонатов, рассчитанные на основании результатов турбидиметрического титрования, приведены на рис. 4.

Таблица 1

Значение T_{\max} для поликарбонатов различных молекулярных весов (M)

$M \cdot 10^{-3}$	T_{\max}	$M \cdot 10^{-3}$	T_{\max}	$M \cdot 10^{-3}$	T_{\max}
240,0	3500	130,0	6500	39,2	5000
205,0	6750	82,0	9000	27,0	6000
134,0	8000	64,0	5100	15,6	4000
131,0	6750	54,0	6500		

Обсуждение результатов

Из полученных результатов можно сделать некоторые выводы о частицах, выпадающих из раствора. Из данных табл. 1 следует, что количество света, которое рассеивается при полном выпадении растворенных поликарбонатов, мало меняется с изменением M .

Значение T_{\max} (по формулам (4) и (5), зависящее только от объема) с точностью до 20% равно 6000 при изменении M почти в 10 раз. Отсюда следует, что можно предположить существование определенного значения радиуса R_0 выпадающих агрегатов. В работе [23] был измерен состав низкомолекулярной жидкости, насыщающей частицы полимера при выпадении. Как оказалось, эта жидкость содержит столько растворителя и осадителя, сколько соответствует насыщенному раствору полимера с молекулярным весом $M = \infty$. Этот факт становится понятным, если учесть, что внутренние звенья ведут себя так, как если бы они принадлежали к молекуле с бесконечно большим M .

На основании экспериментальных результатов в работах [23, 24] дана теория, в которой предполагается, что для любой фракции с каждым молекул мономером связано некоторое количество молекул (может быть дроб

Таблица 2

M	K	α	
		титрова- ние	вязкози- метрия
53700	0,049	0,59	0,70
77200	0,039		
95100	0,018		

ное) растворителя и осадителя. В этой теории дается связь между результатами измерений характеристической вязкости и турбидиметрического титрования: в частности этими двумя путями можно найти коэффициент α в формуле

$$[\eta] = KM^\alpha. \quad (6)$$

В табл. 2 приведены результаты прямого расчета коэффициента α на основании измерений вязкости и расчета, основанного на теории с использованием результатов турбидиметрического титрования.

Во втором столбце указано количество молей k сольватных комплексов, соответствующих одному молю осадителя. Из табл. 2 видно, что разница большая. Расхождения того же порядка были получены в работе [24]. Трудно считать такие результаты подтверждением правильности теории.

Выводы

1. Разработана методика турбидиметрического титрования для оценки распределения молекулярных весов поликарбонатов, при помощи нефелометра Пульфриха, дающая результаты, согласующиеся с измерениями при непосредственном фракционировании. Хорошая воспроизводимость результатов, несмотря на простое оборудование, делает этот способ доступным для промышленных исследований.

2. Величина выпадающих агрегатов при титровании раствора осадителем не зависит от молекулярного веса.

Институт пластических масс
г. Варшава

Поступила в редакцию
9 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II.
2. J. Brzeziński, Tworzywa. В печати.
3. V. Schumaker, J. Polymer Sci., 38, 343, 1959.
4. E. Müller, Methoden der Organischen Chemie, III, 1, 2.
5. O. Giesekus, Koll. Z., 158, 35, 1958.
6. A. Oth, Bull. soc. chim. belg., 58, 285, 1949.
7. J. Bishoff, V. Desreux, Bull. soc. chim. belg., 60, 137, 1951.
8. D. R. Morey, J. W. Tamblyn, J. Appl. Phys., 16, 419, 1945.
9. A. Gromwall, H. Hinh, B. Ingelman, G. Wallenius, O. Wilander, Scand. J. Chem. Lab. Invest., 4, 363, 1952.
10. H. E. Adams, P. O. Powers, Industr. and Engng Chem., Anal. Edit., 15, 711, 1943.
11. J. Čepelák, Plaste u. Kautschuk, 2, 34, 1955.
12. I. Harris, R. G. Miller, J. Polymer Sci., 7, 377, 1951.
13. R. M. Bondy, R. F. Boyere. «Styrene», 1952, pp. 408—409.
14. D. R. Morey, E. W. Payler, G. P. Wangl, J. Coll., Sci., 6, 470, 1951.
15. J. Hengstenberg, Angew. Chem., 13, 350, 1953.
16. A. Oth, V. Desreux. Bull. soc. chim. belg., 63, 261, 1954.
17. J. Hengstenberg, Z. Elektrochem., 60, 236, 1956.
18. G. W. Hastings, D. W. Ovenall, F. W. Pecker, Nature, 177, 109f, 1956.
19. A. Gordijenko, W. Grichl, H. Sieber. Faserforschung Textiltechn., 6, 260, 1955.
20. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 24, 104, 1957.
21. H. Melville, B. D. Stead, J. Polymer Sci., 16, 505, 1955.
22. G. Groaberman, J. Polymer Sci., 40, 469, 1959.
23. F. Patat, G. Traxler, Makromolek. Chem., 33, 113, 1959.
24. H. G. Elias, Makromolek. Chem., 33, 140, 1959.
25. S. Chaesson, J. Polymer Sci., 16, 193, 1956.
26. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry.
27. O. Rosard, Rev. l'Optique, 9, 96, 1930 (Цит. по Шифрину «Рассеяние света в мутной среде»).
28. A. Chirico, Le Chimica e l'Industria, 42, 248, 1960.
29. В. В. Гузеев, В. И. Морозов, Б. П. Штаркман, Е. Е. Рылов, Высокомолек. соед., 1, 1840, 1959.
30. C. Rossi, U. Bianchi, V. Magnasci, J. Polymer Sci., 30, 175, 1958.

**ESTIMATION OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION
OF POLYCARBONATES BY THE METHOD OF TURBIDIMETRIC TITRATION**

S. Krozer, M. Vainryb, I. Silina

S u m m a r y

The procedure of determining the physical polydispersity, i.e. molecular weight distribution, of polycarbonates by turbidimetric titration has been described. The conclusion was drawn that the size of the deposited polycarbonate aggregates on adding a precipitant to dilute solutions of the polymer is independent of the molecular weight of the polycarbonates.]
