

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко

Определение молекулярных весов полиформальдегидов — сложная экспериментальная задача, сложность которой обусловлена ограниченным кругом растворителей, высокой температурой растворения полимера, значительной скоростью термической деструкции его в некоторых растворителях. В литературе указывается на определение молекулярных весов полиформальдегида высокотемпературной осмометрией и методом концентрических групп [1], однако в работе отсутствуют данные о связи молекулярного веса с вязкостью. Так как в настоящее время в широких лабораторных исследованиях полиформальдегида для оценки молекулярных весов пользуются большей частью вискозиметрическим методом, то в данной работе поставлена задача определения связи молекулярного веса полимера с вязкостью.

Методика работы и аппаратура

1. Растворитель и полимер. Для определения молекулярных весов полиформальдегида нами применен метод светорассеяния [2—5].

В качестве растворителя выбран диметилформамид, наиболее подходящий из известных растворителей для данного метода с точки зрения инкремента (табл. 1).

Таблица 1
Растворители полиформальдегида

Растворитель	$\delta n/\delta c$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{раств.}}, ^\circ\text{C}$
Диметилформамид	$7,5 \cdot 10^{-2}$	—61	153,0	150
Фенол	$2,7 \cdot 10^{-2}$	+42	182,1	100
Бензиловый спирт	$1,7 \cdot 10^{-2}$	—15,3	205,2	130
<i>n</i> -Хлорфенол	$0,3 \cdot 10^{-2}$	+43	217,0	90

Стандартные измерения вязкости полиформальдегидов также проводятся в диметилформамиде, что создает дополнительные удобства для решения поставленной задачи. Однако к недостаткам растворителя следует отнести высокую температуру растворения, узкий рабочий интервал температур и сравнительно высокую скорость деструкции полимера в растворе.

Образцы полиформальдегида различного молекулярного веса получены с Кусковского химического завода (Москва). Растворитель сушили над металлическим натрием и перегоняли обычным образом, полимер специально не обрабатывался.

2. Измерение светорассеяния. Для измерения интенсивности рассеянного света под различными углами нами собрана электрофотометрическая установка, компенсирующая флуктуации источника света и записывающая сигнал на ленте (рис. 1).

Установка собрана на массивной дюралевой плите 1. Источником света служит ртутная лампа СВДШ-250 2, заключенная в кожух 3, охлаждаемый водой. Разряд фокусируется на точечную диафрагму 4 конденсором 5, состоящим из двух кварцевых линз ф56 мм, $r = 34$ мм. Короткофокусный кварцевый конденсор позволяет собирать свет из большого телесного угла без специального охлаждения стекол, что надежно и удобно в работе. Диафрагма 4 помещается в фокусе качественного объектива Юпитер-86,

дающего строго параллельный пучок света. Далее свет проходит через ограничительные диафрагмы 7, 12, светофильтр 8, поляроид 10 и нейтральный фильтр 11 в термостат 13, в котором находится оптическая кюветка 14. Часть светового потока проходит через систему зеркал 9, 17 и попадает на фотоумножитель 19, контролирующий интенсивность источника света. Уровень контрольного сигнала регулируется поворотом поляроидов 18 друг относительно друга, стоящих на пути контрольного пучка света. Последняя диафрагма 12 вырезает пучок света сечением $1,5 \times 4$ мм, который проходит через кювету 14. Кювета представляет собой полированный стеклянный цилиндр $\phi 40,0 \pm 0,05$ мм и высотой 30 мм, имеющий два плоских окошка шириной 5 мм для входа и выхода луча. Кювета устанавливается на фиксаторе в массивном латунном блоке 13, через который циркулирует вода или масло, подогреваемые

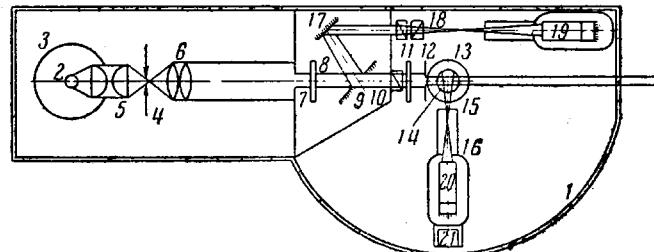


Рис. 1. Общая схема прибора

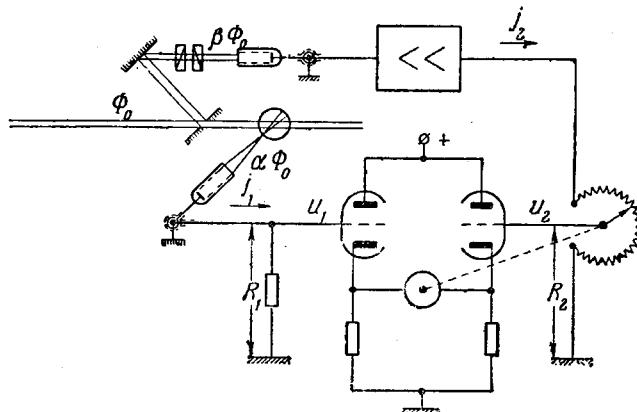


Рис. 2. Компенсационная схема измерения рассеянного света

в термостате. Это позволяет термостатировать кювету при любой заданной температуре вплоть до температур порядка 200° с точностью до $0,01^\circ$. Температура в кожухе контролируется термопарой. Наблюдение рассеянного света ведется через две круглые диафрагмы 15, 16, вырезающие конус с углом при вершине около 5° . Расстояние первой диафрагмы 15 от центра кюветы равно 45 мм, что обеспечивает нужное перекрытие пучков света — падающего и наблюдаемого. Рассеянный свет падает на катод фотоумножителя 20, расстояние фотокатода от центра кюветы порядка 200 мм. В работе применены фотоумножители ФЭУ-33, питание фотоумножителей проводится от высоковольтного стабилизатора ВС-16. При автоматической записи индикаторы светорассеяния кожух с фотоумножителем 20 передвигаются моторчиком Уоррена 21; угол от 20 до 150° проходится за 10 мин.

Интенсивность падающего пучка света Φ_0 , измеренная селеновым фотоэлементом СФ-10, составляет около 10^8 лк (0,1 фот.). Расчет показывает, что при данной геометрии оптической системы на фотокатод падает световой поток рассеянного света порядка 10^{-8} лм. Лучшие фотоумножители типа ФЭУ-33 имеют чувствительность фотокатода к синему свету порядка $7-10$ мкА/лм и коэффициент усиления по току порядка $3 \cdot 10^6$. Таким образом, рассеянный свет дает на выходе фотоумножителя сигнал тока порядка $2-3 \cdot 10^{-8}$ а.

Эта величина сравнима с величиной темновых токов умножителя, работающего в данном режиме при комнатной температуре. Поэтому в работе необходимо тщательно сбалансировать темновые токи фотоумножителей, которые в основном и определяют стабильность работы и чувствительность всей установки. Электронная схема работает по принципу компенсации.

Основной компенсационной схемы является электронный мост (рис. 2), в измерительную диагональ которого включен усилитель УЭМ-109 от самописца типа ПС-1-01.

На выходе усилителя стоит реверсивный двигатель РД-09, ось которого жестко связана с реохордом и пером самописца. Условием равновесия моста и покоя пера самописца является равенство потенциалов на сетках ламп L_1 и L_2 :

$$u_1 = u_2 \text{ или } j_1 R_1 = j_2 R_2$$

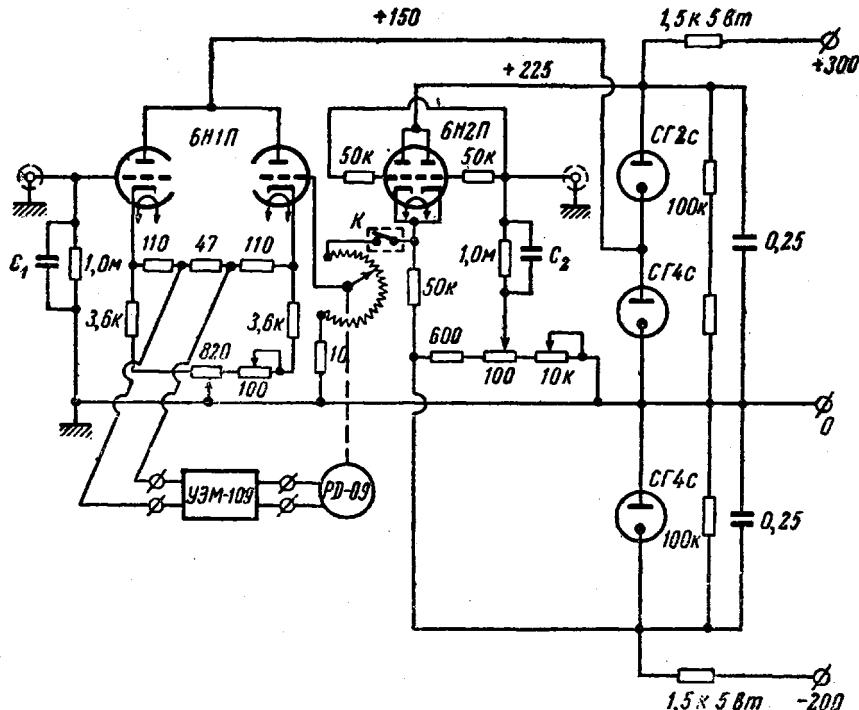


Рис. 3. Электронный блок прибора

где j — токи, текущие через соответствующие сопротивления R . Токи j_1 и j_2 пропорциональны световым потокам, попадающим на фотоумножители. Для небольших потоков имеем:

$$j_1 = \alpha \Phi_0 k_1, \quad j_2 = \beta \Phi_0 k_2 k^*.$$

Здесь $\alpha \Phi_0$ — поток рассеянного света, падающий на первый фотоумножитель; $\beta \Phi_0$ — поток контрольного пучка света, падающего на второй фотоумножитель. k_1 и k_2 — чувствительности соответствующих фотоумножителей; k^* — коэффициент усиления тока контрольного сигнала. Необходимость этого усиления обусловлена использованием в качестве делителя R_2 низкоомного реохорда от самописца. Коэффициент α для данной оптической системы определяется интенсивностью рассеянного света исследуемого объекта. Коэффициент β определяется в основном относительным положением поляроидов на пути контрольного пучка и подбирается в процессе работы из соображений удобной чувствительности прибора к рассеянному свету.

Из условия равновесия моста имеем:

$$\alpha \Phi_0 k_1 R_1 = \beta \Phi_0 k_2 k^* R_2, \quad \alpha = \frac{\beta k_2 k^*}{k_1 R_1} \cdot R_2 \quad \text{или} \quad R_{\phi}^{u,v} = CA,$$

где $R_{\phi}^{u,v}$ — релеевская константа исследуемого вещества; C — соответствующая градуировочная константа прибора; A — показания прибора в делениях шкалы.

Полная схема электронной части прибора приведена на рис. 3. Усиление тока контрольного сигнала осуществляется катодным повторителем, собранным на лампе БН2П. При правильной балансировке темновых токов фотоумножителей движок реохорда занимает безразличное положение на шкале прибора независимо от по-

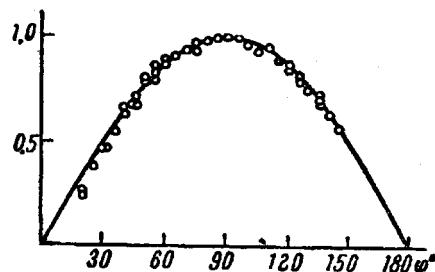


Рис. 4. Проверка юстировки кювет по рассеянию бензола
По оси ординат: $I_\phi / I_{\phi\max}$

ложения переключателя К. После подачи на фотоумножители световых сигналов схема мгновенно самобалансируется, и движок реохорда занимает положение, зависящее только от оптических свойств изучаемого объекта.

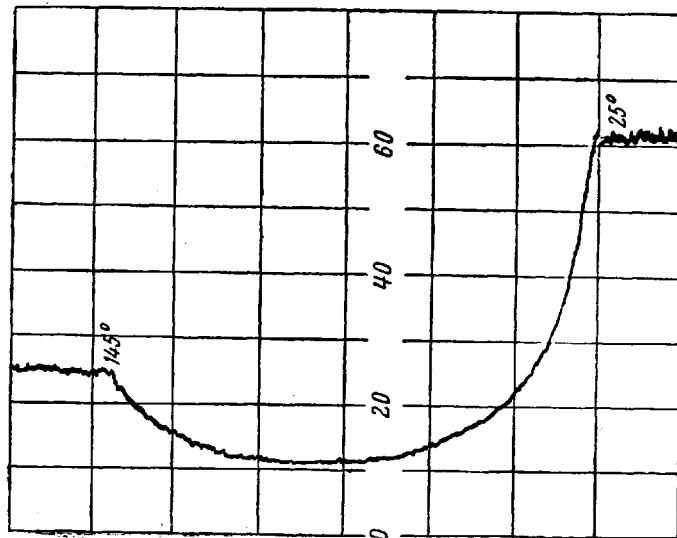


Рис. 5. Запись индикатрисы рассеяния полиформальдегида в диметилформамиде, $c = 0,0024 \text{ г/мл}$, $T = 150^\circ$

Проверка работы установки на качество компенсации показала, что при изменении интенсивности источника света на 30% сигнал рассеянного света практически не меняется.

Линейность установки по световому сигналу сохраняется при изменении интенсивности рассеянного света по крайней мере на 2 порядка.

В данной работе использовалось несколько взаимозаменяемых однотипных кювет. Практика показала, что разброс показаний от опыта к опыту и от кюветы к кювете не превышает 5% (рис. 4). На рисунке сплошная линия соответствует функции $\sin\phi$, точки получены для рассеяния бензола в разных кюветах в разное время. Типичная индикатриса рассеяния, записанная на приборе, приведена на рис. 5.

3. Рефрактометрия. Для измерения инкремента нами собран вариант высокотемпературного дифференциального рефрактометра (рис. 6, а). Ртутная лампа СВДШ-250 1

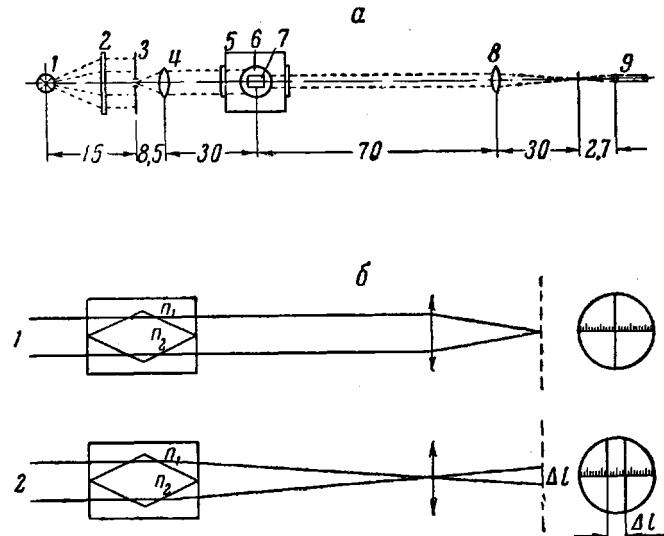


Рис. 6. Высокотемпературный дифференциальный рефрактометр:

а — схема рефрактометра; б — дифференциальная ячейка:
1 — $n_1 = n_2$; 2 — $n_1 > n_2$

освещает через матовое стекло 2 щель 3, которая находится в фокусе объектива Юпитер-9 4. Изображение щели в параллельном пучке проходит через термостат 5, внутри которого в массивном латунном блоке 6 помещается дифференциальная ячейка 7. Далее параллельный пучок собирается в действительное изображение щели объективом И-55 8, фокальная плоскость которого рассматривается в микроскоп МИР-1М 9. Дифференциальная ячейка и ее работа показаны на рис. 6, б. Рефрактометр градуировался по эталонным растворам обычным образом, цена деления микроскопа соответствует $\Delta n \sim 1 \cdot 10^{-5}$ при ширине изображения щели в 1 деление.

4. Очистка растворов и вискозиметрия. Очистка растворов полимера от механических примесей проводилась фильтрованием под давлением через плотный фильтр, приготовленный специально для этих целей из стеклянной пудры путем спекания в графитовой форме.

Измерение вязкости проводили для каждого раствора после его фильтрования, непосредственно перед наполнением кюветы для измерения рассеяния. Приготовление растворов, фильтрование, измерение вязкости и наполнение кюветы проводили в термостате при 150° .

Результаты и обсуждение

1. Инкремент. Экспериментально полученная зависимость $\Delta n(c)$ приведена на рис. 7. Прямая линия соответствует инкременту $\partial n/\partial c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ (150° , 4360 Å), вычисленному теоретически из атомных рефракций [6]. Плотность полиформальдегида при 150° рассчитана нами на основании данных о зависимости плотности полиформальдегида от температуры [7]. Нами измерены также плотность, коэффициент преломления и релеевская константа диметилформамида при 150° . Получены соответственно значения:

$$d = 0,845 \text{ г/см}^3, \quad n^g = 1,390, \\ R_{90}^u = (44,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}.$$

2. Измерение светорассеяния. Все измерения, связанные с рассеянием растворов, в данной работе проведены в вертикально поляризованном свете на длине волны $\lambda = 4360$ Å при 150° . Результаты измерений приведены на рис. 8. Растворы полиформальдегида не обнаружили заметной угловой асимметрии, и в дальнейшем изучалась лишь концентрационная зависимость интенсивности рассеянного света.

3. Вискозиметрия и связь вязкости с молекулярным весом. Механическая очистка растворов полимеров, измерение вязкости и наполнение кюветы занимали для различных образцов и концентраций полимера от 50 до 90 мин. За это время происходила значительная термическая деструкция исходного образца. Однако наблюдаемое уменьшение вязкости растворов связано не с уменьшением концентрации полимера, что имело бы место при глубокой деструкции отдельных цепей, а с пропорциональным уменьшением среднего молекулярного веса системы за счет расширения

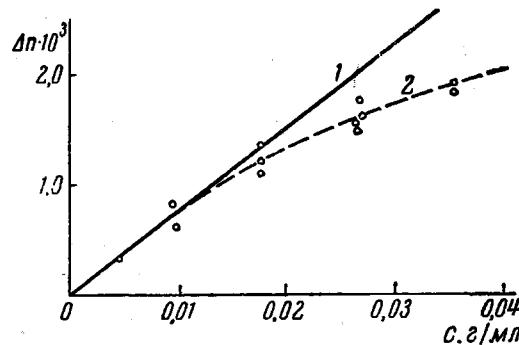


Рис. 7. Инкремент полиформальдегида в диметилформамиде, 150° :

1 — расчетная кривая; 2 — экспериментальная

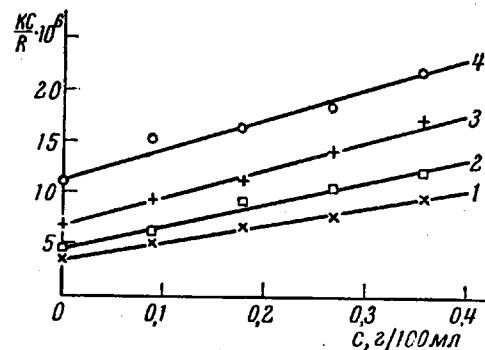


Рис. 8. Светорассеяние полиформальдегида в диметилформамиде, 150°

ния фракции (рис. 9). Для сопоставления результатов вискозиметрии с данными о светорассеянии значение вязкости соответствующего образца экстраполировалось на время измерения светорассеяния. Полученная зависимость вязкости от молекулярного веса приведена в табл. 2 и на рис. 10.

Таблица 2

Вязкость и молекулярный вес исследованных образцов полимера

№ пп	$[\eta]$	$M_w \cdot 10^3$
1	$1,80 \pm 0,10$	285 ± 15
2	$1,50 \pm 0,05$	250 ± 15
3	$1,00 \pm 0,05$	145 ± 15
4	$0,90 \pm 0,05$	89 ± 10

Проведенная по экспериментальным точкам прямая соответствует уравнению:

$$\lg(\eta) = -3,357 + 0,66 \lg M_w$$

или следующим значениям вискозиметрических констант:

$$\eta = KM_w^\alpha, K = 4,4 \cdot 10^{-4}, \alpha = 0,66.$$

Обсуждение. Молекулярный вес полимеров, определяемый методом светорассеяния, является средневесовым молекулярным весом. Применять полученные методом результаты для определения вискозиметрических констант строго говоря, возможно лишь в случае узкого фракционирования. Однако узкая фракция полимера в процессе очистки и измерений будет расширяться вследствие термической деструкции. Поэтому результаты данной работы следует рассматривать как эмпирическую градуировку характеристической вязкости полиформальдегида в диметилформамиде при 150° по средневесовому молекулярному весу нефракционированного образца.

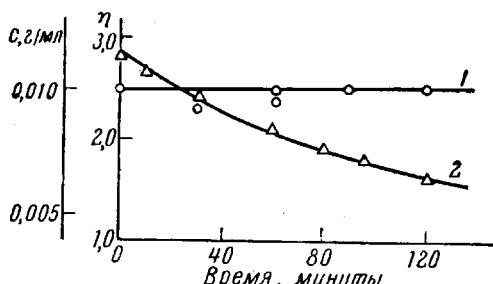


Рис. 9

Рис. 9. Изменение вязкости и концентрации полимера в процессе измерений:
1 — изменение концентрации; 2 — изменение вязкости во времени

Рис. 10. Полученная зависимость вязкости от молекулярного веса:

$$\lg[\eta] = 3,357 + 0,66 \lg M; [\eta] = 4,4 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$$

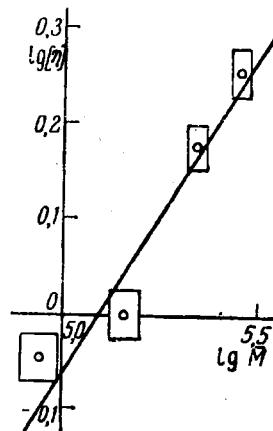


Рис. 10

вать лишь как эмпирическую градуировку характеристической вязкости полиформальдегида в диметилформамиде при 150° по средневесовому молекулярному весу нефракционированного образца.

Выводы

1. Описан автоматический прибор для измерения светорассеяния растворов в диапазоне углов $25\text{--}145^\circ$ и при температурах до 200° . Описан высокотемпературный дифференциальный рефрактометр для измерения инкрементов при температурах до 200° .

2. Измерен молекулярный вес ряда образцов полиформальдегида. Дана связь молекулярного веса полимера с его вязкостью в диметилформамиде при 150° .

ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Koch, P. E. Lindvиг, J. Polymer Sci., 1, 9, 164, 1959.
2. P. Debye, J. Appl. Phys., 15, 338, 1944.
3. P. Debye, J. Phys. Coll. Chem., 51, 18, 1947.
4. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1948.
5. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
6. Landolt-Bornstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5, Aufl Bd., 2, 1923.
7. J. Meizlik, Aniontova Polymerace formaldehyda, Vyzkumny Ustav Makromolekularni Chemie, Brno, 1960.

DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHTS OF POLYFORMALDEHYDE
BY THE LIGHT SCATTERING METHOD

I. M. Belgovskii, N. S. Enikolopyan, L. S. Sakhonenko

S u m m a r y

An automatic instrument has been described for measuring the light scattering of solutions over the angular range of 25—145° and at temperatures up to 200°. A high-temperature differential refractometer for measuring increments at temperatures up to 200° has also been described. The molecular weights of a number of polyformaldehyde specimens have been measured. A relation has been established between the molecular weight of the polymer and its viscosity in dimethylformamide at 150°.