

УДК 678.746

ПРИМЕНЕНИЕ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛА

Н. А. Правикова, Л. Г. Рябова, Ю. П. Вырский

Метод исследования полимеров при помощи турбидиметрического титрования их растворов, впервые предложенный Мори и Тамблиным [1], получает в настоящее время все более широкое распространение [2—10].

Нами, совместно с Фроловым, сконструирован визуальный турбидиметр на основе универсального фотометра ФМ-56 и этим методом определено молекулярновесовое распределение (МВР) полистирола (ПС) и поли- α -метилстирола (ПМС).

При титровании очень разбавленного раствора полимера осадителем, при надлежащем подборе растворителя и осадителя, полимер выделяется в виде устойчивой суспензии. Мутность и пропорциональная ей величина — оптическая плотность (D) этой суспензии являются мерой суммарной весовой доли полимера, выделившегося при объемной доле осадителя, равной γ .

По Мори и Тамблину для монодисперсных полимеров или гомогенных фракций полидисперсного полимера

$$\gamma_s = k \lg c_s + f(M), \quad (1)$$

где γ_s — объемная доля осадителя при пороге осаждения, M — молекулярный вес полимера, а c_s его концентрация в растворе при пороге осаждения.

Значения γ_s и c_s соответствуют началу выделения из раствора наиболее высокомолекулярной части данной фракции полимера, молекулярный вес которой, в общем случае, может отличаться от среднего молекулярного веса всей фракции. Поэтому, Клессон [11] и Матисон [7] предложили вместо γ_s и c_s определять значения $\gamma_{1/2}$ и $c_{1/2}$, т. е. объемную долю осадителя и концентрацию полимера, соответствующие моменту выделения из раствора половины данной фракции. Уравнение (1) принимает в этом случае вид:

$$\gamma_{1/2} = k \lg c_{1/2} + f(M). \quad (2)$$

Константы k и $f(M)$ для данной системы полимер — растворитель — осадитель определяют, пользуясь фракциями полимера с известным молекулярным весом. Подставив соответствующие величины в уравнение (2), применяют последнее для определения молекулярного веса фракций, выделяющихся при турбидиметрическом титровании полидисперсного полимера.

Экспериментальная часть

Описание прибора. Свет от ртутной лампы СВДШ-250, помещенной в кожух с охлаждаемыми проточной водой стенками, падает на конденсорную линзу, расположенную на фокусном расстоянии от лампы. Параллельный пучок света проходит через кювету с титруемым раствором полимера, находящуюся в термостатируемом кожухе, и поступает в фотометрическую головку от универсального фотометра ФМ-56. Часть первичного светового пучка на его пути до кюветы отражается полупрозрачным зеркалом и направляется другим зеркалом во второе входное отверстие фотометра. Измерения производятся при $\lambda = 5330 \text{ \AA}$. Четырехгранная полая кювета, емкостью 100 мг.

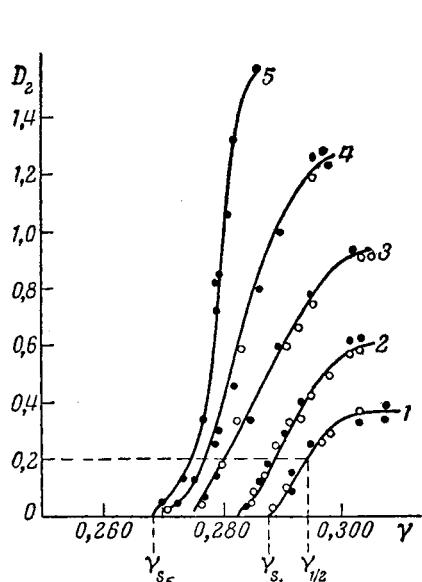


Рис. 1

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования фракции ПС мол. весом $218 \cdot 10^3$ $c_0, \text{ г}/100 \text{ мл}: 1 - 0,001; 2 - 0,0014; 3 - 0,002; 4 - 0,003; 5 - 0,005$

Рис. 2. Кривая зависимости максимального значения оптической плотности $[D_2]$ от количества фракции ПС ($m, \text{ мг}$).

Молекулярный вес: 1 — $69 \cdot 10^3$; 2 — $218 \cdot 10^3$; 3 — $460 \cdot 10^3$; 4 — $680 \cdot 10^3$

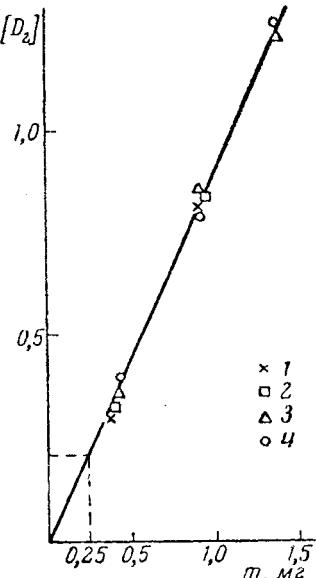


Рис. 2.

изготовлена из плоскопараллельных оптических стекол. Титруемый раствор перемешивали стеклянной мешалкой, имеющей форму кольца, которая приводится в движение синхронным мотором СД-60. Температуру титруемого раствора поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$ при помощи ультратермостата. Равномерное добавление осадителя в кювету со скоростью 0,120 мл/мин осуществляли посредством автоматического, заранее проакалиброванного, дозатора. Он состоит из шприца на 50 мл, резервуара емкостью $\sim 100 \text{ мл}$, с термостатируемой рубашкой и шкива, приводимого в движение червячной передачей, связанной с синхронным мотором СД-2. Осадитель поступает в кювету через оттянутую стеклянную трубку*.

Калибровка прибора. Для определения констант в уравнении (2) растворы полимеров приготавливали с концентрацией c_0 от 0,001 до 0,01 г/100 мл в бензоле для криоскопии. Начальный объем титруемого раствора v_0 составлял 50 мл. Осадителем являлся метиловый спирт (х. ч.). Растворитель и осадитель перед опытом фильтровали че-

* Со времени сдачи этой статьи в печать конструкция турбидиметра значительно усовершенствована: измерения проводятся фотоэлектрическим методом, осадитель добавляется с помощью автоматического дозатора со скоростью от 0,1 до 2,0 мл/мин магнитной мешалкой обеспечивает непрерывное перемешивание со скоростью от 60 до 200 об/мин. Применен более простой графический метод обработки результатов титрования, основанный на работе Клессона [11].

рез стеклянный фильтр № 4. Титрование проводили при температуре 25°. Чтобы установить зависимость $\gamma_{1/2}$ от $c_{1/2}$ титровали по пяти растворам каждой фракции ПС с $M_v \cdot 10^{-3} : 69, 218, 460, 680, 955$. В случае ПМС пользовались монодисперсными образцами, приготовленными в нашей лаборатории Коврижных по Венгеру [12]. Для проверки их монодисперсности измеряли молекулярный вес осмометрическим методом и методом светорассеяния* (приведено в скобках) $M \cdot 10^{-3} : 470 (497); 101 (96); 52 (54)$.

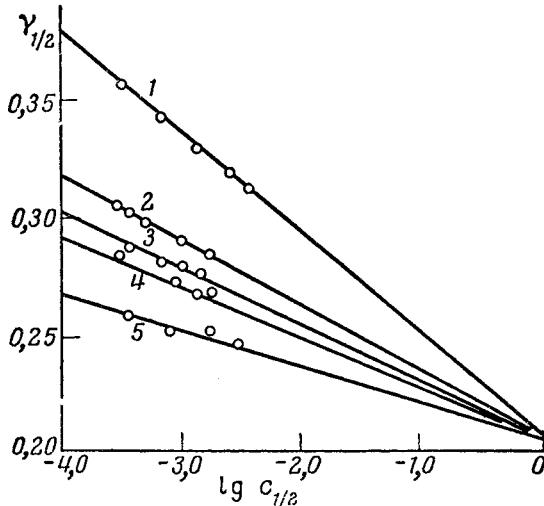


Рис. 3

Рис. 3. Кривые зависимости $\gamma_{1/2}$ от $\lg c_{1/2}$ для фракций.

Молекулярный вес: 1 — $69 \cdot 10^3$; 2 — $218 \cdot 10^3$; 3 — $460 \cdot 10^3$; 4 — $680 \cdot 10^3$; 5 — $955 \cdot 10^3$

Рис. 4. Кривая турбидиметрического титрования полидисперсного ПС:
1 — экспериментальные точки; 2 — точки, выбранные для нахождения МВР исследуемого полимера

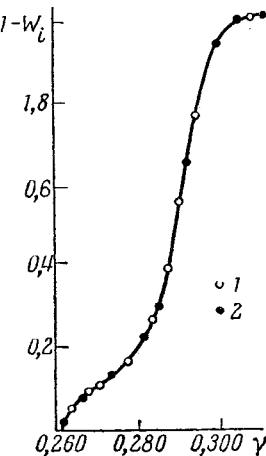


Рис. 4

Рис. 3. Кривые зависимости $\gamma_{1/2}$ от $\lg c_{1/2}$ для фракций.

Молекулярный вес: 1 — $69 \cdot 10^3$; 2 — $218 \cdot 10^3$; 3 — $460 \cdot 10^3$; 4 — $680 \cdot 10^3$; 5 — $955 \cdot 10^3$

Способ расчета. По кривым турбидиметрического титрования растворов фракций, примером которых является рис. 1, определяют значения исправленной на разбавление осадителем максимальной оптической плотности $[D_2]$, соответствующей выделению из раствора осадителем всего полимера, и значения γ_s . Зная c_0 и v_0 , определяют m — количество полимера (m_2), выделенного в виде суспензии, и наносят на график (рис. 2) зависимость $[D_2]$ от m . Из графика находят значения $(D_2)_{1/2}$, отвечающие выделению осадителем половины взятого для титрования полимера $m/2$ m_2 . Используя рис. 1, по найденным значениям $(D_2)_{1/2}$ устанавливают соответствующие им значения $\gamma_{1/2}$ для различных c_0 . Концентрации растворов полимера, отвечающие моменту выделения половины взятой для титрования фракции полимера ($c_{1/2}$), вычисляют по формуле (3)

$$c_{1/2} = 0,5c_0(1 - \gamma_{1/2}). \quad (3)$$

Далее изображают графически зависимость $\gamma_{1/2}$ от $\lg c_{1/2}$ для всех использованных фракций (рис. 3) и находят значения K и $f(M)$ в уравнении (2). Полученные прямые отсекают на оси ординат отрезок, представляющий значение $f(M) = 0,205$. Величина K (угол наклона прямых) зависит от молекулярного веса. Для ПС

$$K = 0,137 - 0,0194 \lg M. \quad (4)$$

Подставив значения K и $f(M)$ в уравнение (2), получим для ПС:

$$\gamma_{1/2} = 0,205 - (0,137 - 0,0194 \lg M) \lg c_{1/2}. \quad (5)$$

Аналогичным образом титрованием монодисперсных образцов ПМС получено уравнение:

$$\gamma = 0,482 - (0,087 - 0,014 \lg M) \lg c - 0,050 \lg M. \quad (6)$$

* Измерения выполнены А. А. Изюмниковым.

Пользуясь уравнениями (5) и (6), по данным турбидиметрического титрования соответствующих полидисперсных образцов ПС и ПМС можно рассчитать кривые МВР. Для этого надо знать суммарные весовые доли фракций, выделенных осадителем в ходе титрования.

По Губерману [6] для рассматриваемой системы

$$1 - W_i = \frac{D_1/F(\gamma)}{[D_1]/F[\gamma]}, \quad (7)$$

где W_i — суммарная весовая доля фракций, начиная с самой низкомолекулярной до i -й, а D_1 — разность значений оптических плотностей растворителя и суспензии по-

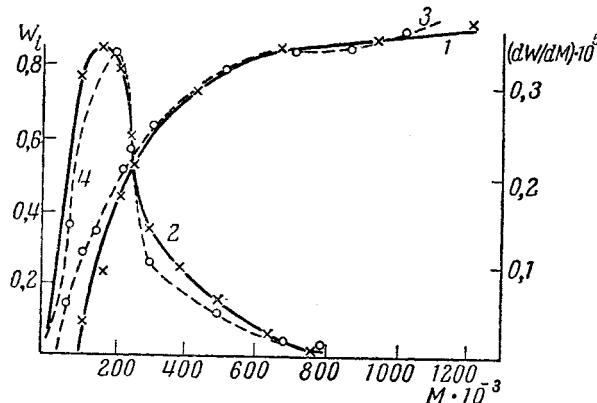


Рис. 5. Кривые МВР полидисперсного ПС ($\bar{M}_v = 3 \cdot 10^5$; $c_0 = 0,002 \text{ г}/100 \text{ мл}$) по данным турбидиметрического титрования:

1 — интегральная; 2 — дифференциальная; по данным фракционирования осаждением; 3 — интегральная; 4 — дифференциальная

лимера без учета разбавления раствора осадителем. Значения $F(\gamma)$ берут из табл. 1 в работе [6]. Те же величины в квадратных скобках соответствуют их максимальным значениям при выделении всего полимера. Пользуясь уравнением (7), по результатам титрования вычисляют $(1 - W_i)$ и строят график зависимости этой величины от γ (рис. 4). По этому графику находят значения $(1 - W_i)$, соответствующие γ , различающиеся друг от друга на $\Delta\gamma = 0,005$.

Далее вычисляют значения условных концентраций выделенного полимера (c_i) при данном значении $(1 - W_i)$ по уравнению:

$$c_i = (1 - W_i) c_0. \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (5) значения γ , выбранные по графику рис. 4, и значения c_i , вычисленные по уравнению (8), рассчитывают молекулярный вес фракций полимера, выделяемых при титровании [14].

Результаты

Приводим результаты определения МВР полимеров (ПС и ПМС), полученные описанным выше методом.

Для подтверждения надежности определений МВР турбидиметрическим титрованием промышленный образец ПС ($[\eta] = 1,06$ в толуоле при 25° , $\bar{M}_v = 3 \cdot 10^5$) разделен методом осаждения на 24 фракции.

На рис. 5 сопоставлены интегральные и дифференциальные кривые МВР, полученные из данных фракционирования и турбидиметрического титрования. Как видно из рисунка, эти кривые очень близки.

На рис. 6 приведена кривая титрования одного из образцов монодисперсного ПМС, который мы применяли для калибровки, и кривая в координатах $dW_i/d\gamma$ и γ , характеризующая степень однородности этого образца.

Смешав в заданных отношениях два монодисперсных образца ПМС, мы отитровали раствор смеси и получили кривые, изображенные на рис. 7. Из этой смеси полимер с молекулярным весом $= 1 \cdot 10^5$ начинает осаждаться в той же точке ($\gamma = 0,280$), что и индивидуальный образец. Значения молекулярного веса, вычисленные по уравнению (6), близки к молекулярному весу, определенному для индивидуальных образцов.

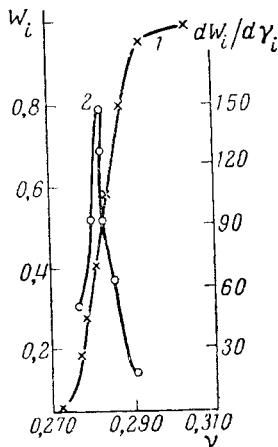


Рис. 6

Рис. 6. Титрование монодисперсного образца ПМС (мол. вес $1 \cdot 10^5$;
 $c_0 = 0,002 \text{ г}/100 \text{ мл}$)

1 — кривая титрования $\{(1 - w_i), \gamma\}$, 2 — дифференциальная кривая $\{dw_i/d\gamma, \gamma\}$

Рис. 7. Кривые титрования смеси двух монодисперсных образцов ПМС.

$c_0 = 0,0018 \text{ г}/100 \text{ мл}$. Молекулярный вес: 1 — $1 \cdot 10^5$; 2 — $4,68 \cdot 10^5$; 3 — смесь

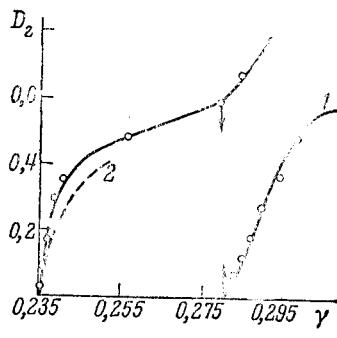


Рис. 7

Рис. 7. Кривые титрования смеси двух монодисперсных образцов ПМС.

1 — кривая титрования $\{(1 - w_i), \gamma\}$, 2 — дифференциальная кривая $\{dw_i/d\gamma, \gamma\}$

С помощью интегральных кривых МВР, построенных по данным турбидиметрического титрования, мы рассчитали [13] степень неоднородности образцов ПМС, полученных в работе Шатенштейна, Коврижных и Яковлевой [15]. Средневесовой (\bar{M}_w) и среднечисленный (\bar{M}_n) молекулярный вес вычисляли по уравнениям:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 0,1 \sum M_i \quad (9)$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum w_i / M_i} = \frac{1}{0,1 \sum 1/M_i} = \frac{10}{\sum 1/M_i}. \quad (10)$$

Приводим пример определения, выполненного с ПМС, характеристическая вязкость раствора которого в толуоле при 25° $[\eta] = 0,283$.

$w_i \dots \dots \dots$	0,05	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95
$M \cdot 10^{-3} \dots \dots$	46	52	57	62	66	72	79	89	99	114
$1/M \cdot 10^5 \dots \dots$	2,19	1,92	1,72	1,62	1,52	1,38	1,27	1,13	1,02	0,88

$$\bar{M}_w = 74 \cdot 10^3; \bar{M}_n = 69 \cdot 10^3; \bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,07.$$

На основании этих данных получены следующие значения: $\bar{M}_w = 74 \cdot 10^3$;
 $\bar{M}_n = 69 \cdot 10^3$; $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,07$.

Приносим благодарность А. И. Шатенштейну за постановку работы, интерес к ней и ценные указания.

Выходы

1. Описан простой визуальный прибор для турбидиметрического титрования и способ обработки результатов титрования.

2. Приведен ряд примеров определения МВР полистирола и поли- α -метилстирола с помощью турбидиметрического титрования.

Физико-химический институт
им. Л. В. Карпова

Поступила в редакцию
17 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Morey, I. W. Tamblayn, J. Appl. Phys., **16**, 419, 1945.
2. W. Scholtan, Makromolek. Chem., **24**, 104, 1957.
3. H. W. Melville, B. D. Stead, J. Polymer Sci., **16**, 505, 1955.
4. I. Harris, R. G. Miller, J. Polymer Sci., **7**, 377, 1951.
5. J. Hengstenberg, Z. Elektrochem., **60**, 236, 1956.
6. G. Gooberman, J. Polymer Sci., **40**, 469, 1959.
7. A. R. Mathieson, J. Colloid Sci., **15**, 387, 1960.
8. С. Кроэзер, М. Вайнрайб, Л. Силина, Высокомолек. соед., **2**, 1876, 1960.
9. H. Grohn, Hoang Hun - Binh, Plaste und Kautschuk, **8**, 63, 1961.
10. В. В. Гузеев, В. И. Морозов, Б. П. Штаркман, Е. Е. Рылов, Высокомолек. соед., **1**, 1840, 1959.
11. S. Cleasson, J. Polymer Sci., **16**, 193, 1955.
12. F. Wengler, Makromolek. Chem., **37**, 443, 1960.
13. G. V. Schulz, Z. Elektrochem., **60**, 159, 1956.
14. А. И. Шатеништейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Инструкции по методам определения молекулярного веса высокополимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения, Ротапринтная типография НИИТЭХИМ, Москва, 1961.
15. Е. А. Коврижных, Е. А. Яковлева, А. И. Шатеништейн, Сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963.

THE APPLICATION OF TURBIDIMETRIC TITRATION FOR DETERMINING THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYSTYRENE AND POLY- α -METHYLSTYRENE

N. A. Pravikova, L. G. Ryabova, Yu. P. Vyrskii

S u m m a r y

A simple visual turbidimeter and a procedure for treating the results of the turbidimetric titration of polymer solutions have been described. The molecular weight distributions of some polystyrene and poly- α -methylstyrene specimens in the system benzene-methyl alcohol at 25° have been determined. The distribution curves of polystyrene have been shown to be very similar to those obtained on the basis of the results of fractionation. The application of the method has been illustrated by determination of the polydispersion of polymethylstyrene specimens.