

УДК 541.24.08+678.01:53

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА  
НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. Д. Безуглый, Е. К. Салийчук*

В настоящее время известно несколько достаточно обоснованных теоретически и практически методов определения молекулярных весов полимеров. Так как каждый метод имеет те или иные особенности, то обычно при определении молекулярного веса стремятся применить несколько методов и путем сопоставления полученных данных найти более или менее достоверные величины.

Для определения величины молекулярного веса некоторых полимеров мы применили полярографический метод. В основу предлагаемого метода положено свойство поверхности активных веществ, адсорбирующихся на поверхности ртутной капли капающего электрода, уменьшать величину полярографических максимумов [1].

Еще раньше Рушнак, Фуккер и Кралик [2—5], Бадинан и Бушерль [6] нашли, что величина молекулы играет основную роль в подавлении максимумов. Мы использовали эту особенность для полярографического определения молекулярных весов высокомолекулярных веществ.

Наши исследования заключались в выяснении степени понижения полярографического максимума первого рода на волне кислорода в зависимости от величины молекулярного веса полистирола (ПС), поливинилтолуола (ПВТ) и полиметилметакрилата (ПММА).

Экспериментальная часть

Методом дробного осаждения были выделены отдельные фракции ПС, ПВТ и ПММА. Молекулярный вес фракций определяли вискозиметрическим методом [7].

Исследования проводили на полярографе LP-55A с капельным ртутным катодом. Период каплеобразования в электролите 3,0 сек. Чувствительность — 1/1000 от общей чувствительности гальванометра, равной  $1,3 \cdot 10^{-9}$  а/м. Измерения проводили в электролизере с внутренним анодом. В качестве электролита мы применили

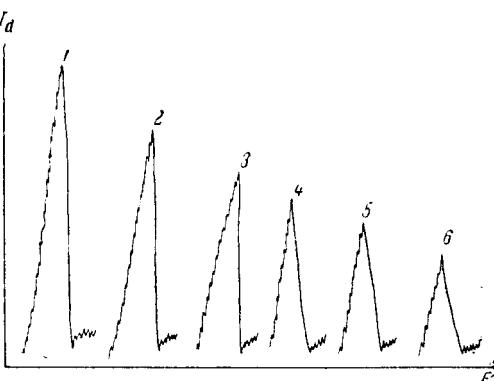


Рис. 1. Изменение высоты кислородного максимума под действием различных фракций поливинилтолуола:

1 — максимум кислорода; 2 — фракция с мол. весом  $195 \cdot 10^3$ ; 3 — то же, мол. вес  $166 \cdot 10^3$ ; 4 — то же, мол. вес  $91 \cdot 10^3$ ; 5 — то же, мол. вес  $78 \cdot 10^3$ ; 6 — то же, мол. вес  $53 \cdot 10^3$ .

раствор КJ в смеси бензол — метанол (1:3), в котором растворимость многих полимеров, в том числе ПС, ПВТ и ПММА, ограничена. Растворимость, как известно, зависит от величины молекулярного веса. В данной системе растворяется ограниченное число молекул полимера данного молекулярного веса, остальная часть полимера выпадает в осадок. Оставшиеся в растворе молекулы полимера оказывают подавляющее действие на полярографический максимум.

Так как, согласно предлагаемой нами методике, каждый раз в электролизере прибавляется одинаковое количество полимера, то при переходе от фракций с большим молекулярным весом к меньшим в осадок выпадает все меньшая часть полимера. Таким образом, концентрация полимера в растворе увеличивается, что увеличивает степень подавления максимума.

Методика измерений состоит в следующем: 2 мл 0,1 M раствора КJ в смеси бензол — метанол (1:3) заливают в ячейку и производят съемку кислородного максимума. Затем к этому же раствору прибавляют 0,2 мл раствора фракции полимера концентрации  $4 \cdot 10^{-2}\%$ , тщательно перемешивают капилляром и вновь снимают полярограмму.

Высота полярографического максимума уменьшается в зависимости от величины молекулярного веса исследуемой фракции (рис. 1).

Изменения высоты максимума ( $\Delta h$ ) выражаются в процентах от первоначальной высоты стандартного максимума. При всех проводимых операциях следует тщательно устранять всякие возможности загрязнений, так как только при этом условии получаются воспроизводимые результаты.

## Результаты исследований

Мы исследовали несколько образцов ПС, предварительно разделив их на достаточно однородные фракции.

На основании полученных данных был построен график зависимости степени понижения кислородного максимума от величины молекулярного веса ПС (рис. 2, а).

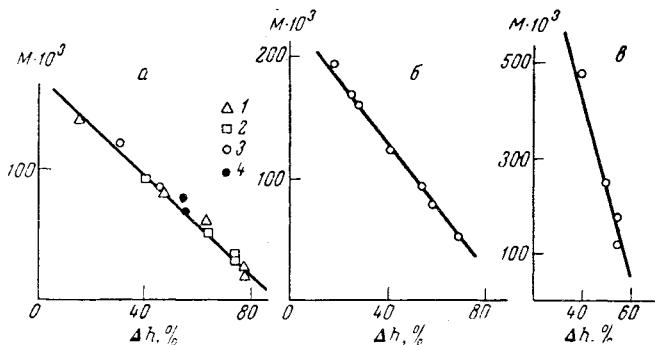


Рис. 2. Зависимость степени понижения кислородного максимума от величины молекулярного веса: а — полистирола; б — поливинилтолуола; в — полиметилметакрилата.

1 — 1 серия; 2 — 2 серия; 3 — 3 серия; 4 — нефракционированный образец

Точки 4 относятся к нефракционированному предварительно ПС, однако они также удовлетворительно размещаются на кривой. Аналогичные данные получены и для некоторых других полимеров — для ПВТ (рис. 2, б) и ПММА (рис. 2, в). Как видно из графиков, степень понижения максимумов, а следовательно, и величина адсорбции поверхностно-активных молекул полимера возрастает при переходе от фракций с большим молекулярным весом к фракциям с меньшим молекулярным весом, что связано в первую очередь с увеличением концентрации низкомолекулярной фракции в ограниченно растворяющей полимер системе растворителей. В таблице представлены данные статистической обработки результатов, из которых следует, что относительная ошибка определения молекулярного веса не превышает  $\pm 8,3\%$ .

Эти результаты могут быть использованы для определения молекулярного веса полимеров. Исследовав действие фракций с известным молеку-

**Статистическая обработка результатов определения молекулярного веса полистирола полярографическим методом**

Мол. вес.	$n$	$\bar{\Delta}h, \%$	$\alpha$	$t_\alpha$	$s$	$\varepsilon_{\text{отн.}} \%$
$138 \cdot 10^3$	6	26,6	0,95	2,571	$\pm 2,145$	$\pm 8,3$
$100 \cdot 10^3$	5	36,8	0,95	2,776	$\pm 1,095$	$\pm 3,7$
$81 \cdot 10^3$	6	52,8	0,95	2,571	$\pm 0,941$	$\pm 1,8$
$54 \cdot 10^3$	6	67,1	0,95	2,571	$\pm 0,938$	$\pm 1,5$

лярным весом на величину полярографического максимума, можно построить калибровочный график для определения молекулярного веса неизвестных образцов данного полимера.

Предлагаемый нами метод определения молекулярных весов является приемлемым не только для исследованных полимеров. При удачном подборе системы растворителей и деполяризаторов он может быть применен и для других полимеров.

Полярографический метод определения молекулярных весов полимеров достаточно прост, не требует больших затрат времени и при наличии калибровочного графика может быть применен при выполнении серийных анализов.

### Выводы

1. Применен полярографический метод для определения молекулярного веса некоторых полимеров. В основу метода положено свойство поверхностноактивных веществ, адсорбирующихся на поверхности ртутного капельного электрода, уменьшать величину полярографических максимумов.

2. Получена зависимость степени понижения кислородного максимума от величины молекулярного веса отдельных фракций полистирола, поливинилтолуола и полиметилметакрилата.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт монокристаллов

Поступила в редакцию  
6 IV 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959, стр. 617.
2. J. Rusznak, K. Fukker, J. Krakik, Naturwissenschaften, **42**, 643, 1955.
3. J. Rusznak, K. Fukker, J. Kralik, Acta Chim. Acad. sci. Hung., **9**, 49, 1956.
4. J. Rusznak, K. Fukker, J. Kralik, Z. phys. Chem., **17**, 56, 1958.
5. J. Rusznak, K. Fukker, J. Kralik, Z. phys. Chem., **17**, 61, 1958.
6. A. Badin and A. Boucherle, Bull. Soc. chim., 1957, 1021.
7. И. П. Лосев, О. Я. Федотова. Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1959, стр. 35.

### APPLICATION OF THE POLAROGRAPHIC METHOD TO DETERMINE THE MOLECULAR WEIGHT OF SOME POLYMERS

*V. D. Bezuglyi, E. K. Salitichuk*

#### Summary

The polarographic method has been applied in molecular weight determinations of some polymers. The method is based on the capacity of surface active substances adsorbed on the surface of the dropping mercury electrode to lower the size of the polarographic peaks. The study had as its objective to determine the decrease in the first order oxygen peak, depending on the molecular weight of polystyrene, polyvinyltoluene and polymethylmethacrylate. The calibration curves obtained were used for determining the molecular weights of series of fractions of the polymers.