

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1968

УДК 678.674.678.01:53

**ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

**Ю. П. Вырский, О. А. Клаповская, Н. В. Андрианова,
О. Ф. Алкаева**

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) широко применяют для изготовления пленок и волокон, обладающих высокими прочностями, хорошей химической стойкостью, термостойкостью, устойчивостью к фотохимической деструкции и высокими диэлектрическими свойствами [1]. Оптимум этих свойств связан с определенными значениями среднего молекулярного веса (МВ) полимера. Их устанавливают, пользуясь, главным образом, вискозиметрическим методом. В табл. 1 приведены значения констант K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$, связывающем характеристическую вязкость раствора полимера $[\eta]$ с его МВ, для различных

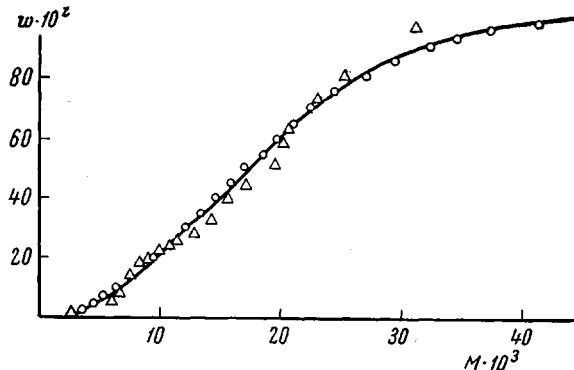


Рис. 1. МВР образца ПЭТФ по данным фракционирования.
По оси абсцисс $M \cdot 10^{-3}$

систем. В большинстве работ [2, 3, 4, 6, 7, 9] МВ определяли из данных анализа концевых групп химическими или спектроскопическим [9] методами. За исключением работ [2, 6, 8] для установления зависимости $[\eta] - M$ использовали нефракционированные полимеры. В работах [2, 9, 10] $[\eta]$ вычисляли из определений вязкости при одной концентрации раствора, используя для этого уравнение Хаггинса $\eta_{уд} / c = [\eta] + 0,35[\eta]^2c$, из которого

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1,4\eta_{уд}} - 1}{0,35} \quad [2, 9, 11] \quad \text{и} \quad \text{Шульца-Блашке} \quad [\eta] = \frac{\eta_{уд}/c}{1 + 0,66\eta_{уд}} \quad [10].$$

В производственных условиях для определений МВ ПЭТФ часто использовали приближенные формулы

$$M \simeq \frac{\eta_{уд} - 0,01}{1,37 \cdot 10^{-5}} \quad [1]$$

$$M \simeq (\eta_{уд} - 0,05) \cdot 10^{-5} \quad [12],$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл трикрезоля при 20°.

Таблица 1

Значения констант в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$
для полиэтилентерефталата

Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^{-4}$	a	Метод определения МВ	Интервал $M \cdot 10^{-3}$	Ссылка
Фенол — тетрахлорэтан (1 : 1)	20	1,27 (0,9)*	0,86 (0,87)*	Концевые группы	5—25	[2]
То же	25	2,1 ± 0,03	0,82 ± 0,03	То же	5—25	[3]
» »	20	7,55	0,685	» »	3—30	[4]
Фенол — тетрахлорэтан (3 : 5)	30	4,33	0,73	Светорассеяние	26—118	[5]
Фенол — дихлорэтан (2 : 3)	20	0,92	0,85	Концевые группы	8—30	[6]
Фенол-2,4,6-трихлорфенол (10 : 7)	29,8	2,10	0,80	То же	1—8	[7]
o-Хлорфенол	25	6,56	0,73	Осмометрия	12,5—25	[8]
То же	25	3,0 ± 1,20	0,77 ± 0,09	Концевые группы	12—28	[9]
m-Крезол	25	5,517	0,709	Криоскопия	<3,5	[10]
Трифтормускусная кислота	30	4,33	0,73	Светорассеяние	26—118	[5]

* Для фракций.

Поскольку вклад длинных и коротких макромолекул в свойства полимера неодинаков, эксплуатационные свойства зависят от полидисперсности полимерного материала [13]. Молекулярновесовое распределение (МВР) ПЭТФ изучали в ряде работ [2, 4, 14—20], см. также обзор [21] методами фракционирования. В табл. 2 приведены данные о методах, системах и условиях фракционирования ПЭТФ. Объектом исследования является промышленный образец полиэтилентерефталата. Полимер фракционировали дробным осаждением в системе: растворитель — фенол — тетрахлорэтан (1 : 1), осадитель — бензин марки «калоша», температура кипения выше 90° при 25°. Выделено 25 фракций, МВ которых определяли вискозиметрически в смеси фенол — тетрахлорэтан (1 : 1) при 25° по пяти точкам в области концентраций 1—0,2%, пользуясь соотношением*

$$[\eta] = 7,55 \cdot 10^{-4} M^{0,685}. [4]$$

Эта зависимость представляется наиболее достоверной из тех, в которых МВ определяли по концевым группам, поскольку содержание их устанавливали методом дейтерообмена, свободным от недостатков химических методов, использованных в других работах.

Экспериментальные данные фракционирования на рис. 1 обозначены треугольниками. Плавная кривая проведена на основе обработки этих данных по способу Танга [25].

Длительность и трудоемкость определения МВР полимера методами фракционирования побуждает исследователей обращаться к быстрым аналитическим методам, среди которых все большее распространение приобретает турбидиметрическое титрование. Сущность этого метода, его достоинства и ограничения изложены в [26]. Нами этот метод применен для определения МВР ПЭТФ. Использованный для этой цели фотозелектрический турбидиметр описан в [26].

Для турбидиметрического титрования ПЭТФ выбрана система: растворитель — фенол — тетрахлорэтан — бензин (1 : 3 : 4), осадитель — бензин.

* Специальными опытами показано, что расхождения между значениями $[\eta]$, полученными из измерений при 20 и 25° находятся в пределах ошибок опыта.

Эта система удовлетворяет требованию близости показателей преломления растворителя и осадителя (соответственно, 1,463 и 1,401 при 25°) и их существенному отличию от показателя преломления полимера (1,655 [27]).

Использовали свежеперегнанный фенол марки х.ч., симметричный 1,1,2,2-тетрахлорэтан марки ч.д.а. и бензин «калоша», фракции с т. кип. выше 90°.

Растворитель и осадитель обессыпливали фильтрованием через стеклянный фильтр З.

Полимер высушивали в вакууме при 110° и остаточном давлении 1 мм до постоянного веса. Исходный раствор в смеси фенол — тетрахлорэтан (1 : 3) с концентрацией 0,1 г/100 мл готовили растворением 0,02 г полимера в 20 мл смеси на масляной базе при температуре до 110°. Для приготовления титруемого раствора в кювету турбидиметра помещали 1 мл исходного раствора, 24 мл смеси Ф : ТХЭ (1 : 3) и 25 мл бензина.

Рис. 2. Нормированная кривая турбидиметрического титрования ПЭТФ. Различное обозначение точек представляет независимые опыты

Установлены следующие условия турбидиметрического титрования: концентрация титруемого раствора 0,002 г/100 мл, температура 25 ± 0,1°, скорость перемешивания 60 об/мин, скорость добавления осадителя 0,44 мл/мин.

Таблица 2
Методы, системы и условия фракционирования ПЭТФ

Метод	Растворитель	Осадитель	Темпера- тура, °C	Ссылка
Дробное осаждение добавлением растворителя	Фенол — тетрахлорэтан (1 : 1)	Бензин		[18]
То же	Фенол — тетрахлорэтан (1 : 3)	Бензин		[19]
» »	Фенол — хлорбензол (1 : 1)	Бензин		[16]
» »	Фенол — дихлорэтан (2 : 3)	Бензол		[6]
» »	Фенол	Циклогексан	70	[4]
» »	То же	Этиловый спирт	50	[10]
» »	«Крезол	Лигроин	50	[20]*
Дробное осаждение понижением температуры	Диметилформамид	—	—	[20]*
Дробное растворение (экстракция)	Фенол — тетрахлорэтан (3 : 2)	Нонан	95	[22]
Распределение между двумя жидкими фазами	«Крезол — петролейный эфир			[20]*
Распределение между двумя жидкими фазами	Фенол — тетрахлорэтан / «-гептан	—	—	[23]
Хроматографическое фракционирование **	Трифторуксусная кислота — хлороформ (1 : 4 и 1 : 9)	—	—	[24]

* МВ менее 10 000.

** Адсорбент — активированный уголь.

Измерения и первичную обработку результатов проводили по методике, подробно описанной в [26].

Установили, что максимальное значение оптической плотности в конце титрования в указанных условиях пропорционально начальной концентрации раствора. Поэтому отношение оптической плотности в данный момент титрования D к ее максимальному значению $[D]$ представляет суммарную весовую долю выделенных из раствора наиболее высокомолекулярных фракций полимера. Так как при построении кривых МВР суммирование принято начинать с низкомолекулярных фракций, нормированную кривую турбидиметрического титрования строили, откладывая по оси ординат значения $(1 - D) / [D]$, представляющие суммарную весовую долю w фракций, находящихся в растворе в данный момент титрования, а по оси абсцисс — объемные доли осадителя γ , значения которых уменьшаются слева направо.

Кривая турбидиметрического титрования, построенная в таких координатах (рис. 2), представляет интегральную кривую распределения полимера по растворимости в данной системе.

Рис. 2 иллюстрирует воспроизводимость результатов турбидиметрического титрования в указанной системе.

Преобразование кривых турбидиметрического титрования в кривые молекуларновесового распределения. Определение МВР полимера на основании результатов турбидиметрического титрования требует выполнения калибровки при помощи узких фракций с известными МВ [28—30], см. также [26].

Получение калибровочных данных представляет трудоемкий и сложный процесс, причем обработка полученных данных различными методами приводит к разным кривым МВР, отличающимся от МВР, установленного по данным фракционирования [30].

Ниже описан простой эмпирический метод преобразования кривых турбидиметрического титрования в кривые МВР, позволяющий точно воспроизвести кривую МВР, полученную на основе фракционирования или другим методом.

Рис. 4. Калибровочная кривая для определения МВ фракций, выделяемых при данной объемной доле осадителя
По оси абсцисс $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$

Предлагаемый метод основан на соображениях, высказанных Френкелем [31] применительно к методу седиментации в ультрацентрифуге.

Кривая МВР, полученная по данным фракционирования (или другим способом), в общем однотипна с кривой распределения по растворимости,

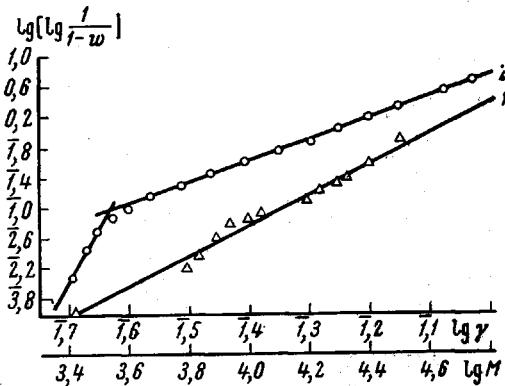
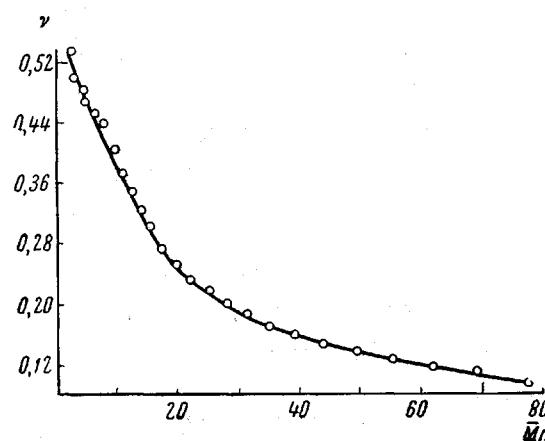


Рис. 3. Спрямленные по Тангу кривые:
1 — МВР по данным фракционирования; 2 — нормированная кривая турбидиметрического титрования



полученной методом турбидиметрического титрования. Каждой интегральной весовой доле $w(M)$ на первой из этих кривых соответствует весовая доля $w(\gamma)$ на нормированной кривой турбидиметрического титрования, что позволяет связать соответствующие значения M и γ , т. е. получить требуемую калибровочную кривую. Обе кривые распределения при этом удобнее представить в виде прямых по Тангу [25], как показано на рис. 3. Танг обнаружил, что при спрямлении S -образных кривых распределения иногда получаются ломаные линии. Это имеет место с кривой турбидиметрического титрования (кривая 2 на рис. 3). В таких случаях до точки излома используют один участок прямой, а после точки излома — другой.

Абсциссы точек, отвечающих одинаковым значениям ординат на кривых 1 и 2 рис. 3, представляют соответствующие друг другу значения $\lg M$ и $\lg \gamma$. Это позволяет установить зависимость $\gamma — M$, изображенную на рис. 4, т. е. получить калибровочный график для преобразования нормированной кривой турбидиметрического титрования в кривую МВР. Вполне естественно, что такое преобразование позволяет определять МВР исследуемого образца с той же точностью, с которой было выполнено независимое определение МВР. Результаты указанного преобразования представлены точками, лежащими на кривой рис. 1.

Пользуясь калибровочной кривой (рис. 4), можно по нормированной кривой турбидиметрического титрования рассчитать МВР исследуемого образца ПЭТФ.

Описанный метод определения МВР ПЭТФ с успехом используется для исследования поведения полимера при переработке и в процессе термоокислительной деструкции.

Выводы

1. Разработана методика турбидиметрического титрования полиэтилентерефталата.

2. Предложен простой эмпирический метод преобразования кривых турбидиметрического титрования в кривые МВР.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
12 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластмассы на их основе, изд-во «Химия», 1964.
2. W. Griebl, S. Neue, Faserforsch. Textiltechn., 5, 423, 1954; 6, 260, 1955.
3. A. Conix, Makromolek. Chem., 26, 226, 1958.
4. M. M. Koerper, H. Werner, Makromolek. Chem., 32, 79, 1959.
5. M. L. Wallach, Makromolek. Chem., 103, 19, 1967.
6. Е. В. Кузнецова, А. О. Визель, И. М. Шермергорт, С. С. Тюленев, Высокомолек. соед., 2, 205, 1960.
7. N. G. Gaylord, S. Rosenbaum, J. Polymer Sci., 39, 545, 1959.
8. J. Marshall, A. Todd, Trans. Faraday Soc., 49, 67, 1953.
9. J. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 53, 1406, 1957; Nature, 180, 141, 1957.
10. E. Turska, T. Skwarski, Prace Inst. Wlokiennictwa, 2, 49, 1953.
11. H. Friend, Faserforsch. Textiltechn., 5, 290, 1954.
12. Э. М. Айзенштейн, М. И. Живина, Хим. волокна, 1964, № 2, 74.
13. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
14. E. Turska, T. Skwarski, S. Szapiro, J. Polymer Sci., 30, 391, 1958.
15. E. A. Haseley, J. Polymer Sci., 35, 309, 1959.
16. А. А. Геллер, А. А. Конкин, В. А. Мякков, Хим. волокна, 1960, № 3, 10.
17. K. Gehrke, G. Reinisch, Faserforsch. Textiltechn., 17, 201, 1966.
18. A. Gordienko, Faserforsch. Textiltechn., 4, 199, 1953.
19. F. Rybníkář, Chem. Listy, 50, 1190, 1956.
20. K. Überreiter, T. Götz, Makromolek. Chem., 29, 61, 1959.
21. G. J. Howard, Progress in High Polymers, vol I, Heywood, L., 1961, стр. 185.
22. O. Fuchs, Z. Elektrochem., 60, 229, 1956.
23. E. Turska, T. Skwarski, Zeszyty Nauk. Politechn. Lodz Chem., 5, 21, 1957; Mitteilungsbl. Chem. Ges. D.D.R., 1957, 141.

24. S. D. Brueck, J. Polymer Sci., **32**, 519, 1958.
 25. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **20**, 495, 1956.
 26. А. И. Шатеништейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.
 27. П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полиэфирных пленок, изд-во «Искусство», 1965.
 28. D. R. Mottey, J. W. Tamblin, J. Appl. Phys., **16**, 419, 1945.
 29. J. Claesson, J. Polymer Sci., **16**, 193, 1955.
 30. W. Scholtan, Makromolek. Chem., **24**, 104, 1957.
 31. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **2**, 731, 1960.
-

EXPRESS-METHOD OF DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION ON POLYETHYLENETEREPHTALATE

Yu. P. Vyrskii, O. A. Klapovskaya, N. V. Andrianova, O. F. Alkaeva

Summary

Simple empirical method of transformation of turbidimetric titration curves into molecular-weight distribution curves is proposed. Express-method of determination of polyethyleneterephthalate polydispersity by turbidimetric titration has been developed.
