

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1969

УДК 678.01:53

## НОВЫЙ ВАРИАНТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОВ

*B. И. Кленин, Г. Г. Угланова*

Обработка результатов в методе турбидиметрического титрования растворов полимеров для оценки молекуларновесового распределения (МВР) основана на ряде априорных предположений, основным из которых является допущение о неизменности размеров частиц полимерной суспензии в течение всего процесса титрования [1, 2].

Справедливость этого допущения, а следовательно, и законность применения турбидиметрического титрования для анализа МВР дискутировались неоднократно [1—4], причем сообщались прямо противоположные результаты даже для одной и той же системы полимер — растворитель — осадитель [4].

Действительно, практика показывает [1], что свойства полимерной суспензии при турбидиметрическом титровании существенно зависят от ряда факторов: скорости добавления осадителя, режима перемешивания, пределов регулирования температуры и от других, даже незначительных изменений в проведении эксперимента.

Поэтому противоречивость литературных данных [3, 4], хотя и не вызывает удивления, но и мало что дает для обоснования выполнения турбидиметрического титрования в конкретных условиях его проведения в широкой практике препартивного анализа МВР полимеров.

Следует добавить, что контроль за изменением размера частиц в процессе титрования при помощи метода электронной микроскопии связан с определенными ограничениями, обусловленными спецификой препартивной техники.

В связи с этим представляется целесообразным использование такого метода определения размеров частиц, который обеспечил бы контроль за размером частиц при проведении титрования на всех его этапах непосредственно в рабочей кювете, не подвергая систему какому-либо побочному возмущению.

В данной работе предлагается именно такой способ определения средних размеров частиц, а также и концентрации полимерной дисперсии, что приводит к принципиальной возможности использования турбидиметрического титрования для анализа МВР и в том случае, когда размер частиц не сохраняется постоянным в процессе титрования данной порции раствора.

Методика иллюстрируется на примере турбидиметрического титрования на системе полистирол — бензол — метанол.

### Экспериментальная часть

**Метод расчета.** Для определения средних размеров и концентрации частиц в процессе титрования использовали метод спектра мутности, который ранее был применен для исследования свойств надмолекулярных частиц в растворах ацетилцеллюло-

зы [5] и поливинилового спирта [6]. В этих работах проведено обсуждение условий применимости метода (которые целиком выполняются в случае турбидиметрического титрования), содержатся подробности обработки результатов и другие детали.

Для получения указанной информации определяется спектр оптической плотности  $D = D(\lambda)$  или спектр мутности  $\tau = \tau(\lambda)$ ;  $\tau = 2,3 D/l$  при каждом фиксированном содержании осадителя  $\gamma$ . Спектр мутности может быть определен на турбидиметре (колориметре) любого типа измерением мутности (оптической плотности) для ряда светофильтров. Поскольку спектр мутности имеет плавный характер (степенная функция), требования к монохроматизации пучка света не являются строгими.

Наклон прямых построения  $\lg \lambda - \lg D$  или  $\lg \lambda - \lg \tau$   $n = -\Delta \lg \tau / \Delta \lg \lambda$  связан с размером рассеивающих свет частиц, который может быть определен по табуляции функции  $n$  [7] от параметра  $a = 2\pi r / \lambda'$ , где  $r$  — радиус частиц,  $\lambda'$  — длина волны света в растворе. За длину волны света берется среднее значение используемого диапазона длин волн  $\lambda_{cp}$ , деленное на показатель преломления дисперсионной среды  $\mu_0$ :  $\lambda_{cp}' = \lambda_{cp} / \mu_0$ .

Для полидисперской коллоидной системы таким путем определяется средневесовой радиус частиц  $\bar{r}_w$  [7].

В области размеров  $r \leq 2500-3000 \text{ \AA}$  ( $n > 2$ ) для определения величины частиц не требуется дополнительной информации об относительном показателе преломления частиц  $m = \mu / \mu_0$ , где  $\mu$  — показатель преломления частиц, однако при  $r \geq 2500-3000 \text{ \AA}$  ( $n < 2$ ) значение  $m$  необходимо, причем в тем большей степени, чем больше размеры  $r$  (соответственно, чем меньше  $n$ ).

Преимущество определения  $\bar{r}_w$  из построения зависимости  $\lg \lambda - \lg \tau$  связано с независимостью  $n$  от концентрации частиц (в области однократного рассеяния), что является принципиально важным обстоятельством для оценки размеров как надмолекулярных частиц в растворах полимеров [5, 6], так и коллоидных частиц полимерной супензии при турбидиметрическом титровании.

Более того, после определения  $\bar{r}_w$  открывается возможность расчета числа частиц в  $1 \text{ см}^3$  (концентрации) по соотношению Ми:

$$\tau = NR, \quad (1)$$

где  $R$  — оптическое сечение частицы, которое является функцией размера и относительного показателя преломления частиц:  $R = R(a, m)$ .

Выражение (1) справедливо для системы монодисперсных частиц, однако в первом приближении оно может быть применено к полидисперской системе по следующим соображениям.

Марон с сотр. [8] экспериментально показали, что для полидисперской системы определение радиуса частиц по зависимости  $\tau = NR(a, m)$  для монодисперсной системы приводит к средневесовому значению  $\bar{r}_w$ . Следовательно,

$$\tau = N \int R(r, m) f(r) dr = NR(\bar{r}_w, m) \quad \text{и} \quad N = \frac{\tau}{R(\bar{r}_w; m)}, \quad (2)$$

где  $R(\bar{r}_w, m)$  — оптическое сечение частицы эквивалентной монодисперсной системы с радиусом, численно равным средневесовому  $\bar{r}_w$  полидисперсной системы.

Табуляция  $R \left( a = \frac{2\pi r}{\lambda'}; m \right)$  для монодисперсной системы в широком диапазоне  $r$  и  $m$  представлена в литературе [9]. Мы использовали табуляцию  $R$  по данным работы Хеллера и Пангониса [10].

Оценка значения  $N$  дает возможность определения объема дисперсной фазы в каждый фиксируемый момент титрования ( $\gamma$ ) независимо от сохранения постоянства размеров частиц в процессе титрования.

Действительно, по известному  $\bar{r}_w$  рассчитывается объем частицы  $v = \frac{4}{3}\pi\bar{r}_w^3$  и  $\Phi = Nv$  — значение объемной концентрации при каждой фиксируемой объемной доле осадителя  $\gamma$ .

При определенном значении плотности полимерных частиц  $C_p$  масса высыпанного из раствора полимера в  $1 \text{ см}^3$  на каждом этапе титрования  $\gamma$  определяется по  $m = NvC_p$  и в конце титрования должна соответствовать значению навески полимера исходного раствора. Таким образом осуществляется контроль за степенью изменения получаемой информации о концентрации полимерной дисперсии, обусловленной погрешностью эксперимента и некорректностью используемых допущений в расчете.

**Методика измерений.** Титрование проводили на турбидиметре, собранном на базе горизонтального фотометра ФМС-56. Четырехгранная кювета емкостью 100 мл (длина по ходу луча  $l = 6 \text{ см}$ ) изготовлена из плоскопараллельных оптических стекол и фторопластовых пластин, скрепленных друг с другом металлическими винтами. Кювета была использована для турбидиметрического титрования растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде [11].

Титруемый раствор перемешивали мешалкой из нержавеющей стали, имеющей форму кольца, через которое проходит луч света. Мешалку приводили в движение электродвигателем Д-60. Кювета снабжена рубашкой для терmostатирования, осуществляемого неотермостатом У-202 с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

Добавление осадителя в кювету проводили автоматически равными порциями (0,55 мл) при помощи предварительно прокалиброванного микронасоса типа МА-62. Каждую порцию осадителя подавали в рабочую кювету равномерно со скоростью 0,275 мл/мин в течение 2 мин., после чего перемешивание продолжали 3 мин., а за-

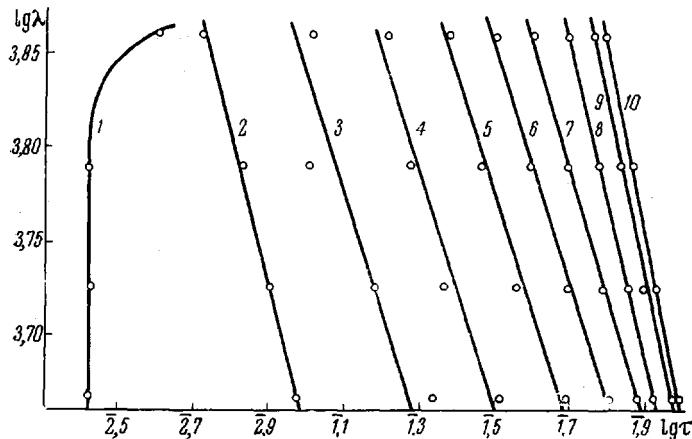


Рис. 1. Зависимость  $\lg \lambda - \lg \tau$ . Цифры у прямых соответствуют порядковым номерам осадителя  $\gamma$  в таблице. Размеры частиц, рассчитанные по этим прямым, представлены на рис. 2 (кривая 1, светлые кружки)

тем на время измерения спектра мутности (2 мин.) мешалку выключали и ставили в положение, не мешающее прохождению пучка света. Для строгого соблюдения интервала времени между добавками порций осадителя насос связан с программным реле времени ВС-10. Стабилизацию напряжения фотометрической лампы накаливания осуществляли феррорезонансным стабилизатором напряжения.

Для титрования использовали промышенный образец полистирола (ПС) блочной полимеризации.

Средневесовой молекулярный вес  $\bar{M}_w$  измеряли на круговом визуальном нефелометре Цветкова — Сказки [12] по рассеянию света растворами полимера в бензоле в интервале углов 30—135°. Индикаторика рассеяния указывает на отсутствие явления внутримолекулярной интерференции и  $\bar{M}_w = 450\,000$ .

За исходную концентрацию полимера была выбрана рекомендованная в [2, 13] концентрация  $c_0 = 0,002 \text{ г} / 100 \text{ см}^3$ .

Весь процесс титрования данного образца ПС происходит в интервале  $\gamma$  от 0,24 до 0,3, что приводит к изменению показателя преломления дисперсионной среды бензол — метanol в процессе титрования от  $\mu_0 = 1,46$  до 1,45. Такая разница не имеет существенного значения для обработки экспериментальных данных. Среднему значению  $\mu_0 \approx 1,455$  отвечает  $m = \mu / \mu_0 \approx 1,1$ , где  $\mu = 1,6$  — показатель преломления полистирола [14].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость  $\lg \lambda - \lg \tau$  для одного из трех параллельных титрований раствора ПС. Из наклона прямых  $n = \Delta \lg \tau / \Delta \lg \lambda$  рассчитывали  $\bar{r}_w$  (для  $m = 1,1$ ) по табуляции  $n$  [7]. Зависимость  $\bar{r}_w$  от  $\gamma$  дана на рис. 2 (кривая 1) для трех независимых опытов. Видно, что  $\bar{r}_w$  не сохраняет постоянного значения в процессе титрования. Оказалось, что на первой стадии размер частиц в 2,5 раза больше размера частиц на последующих этапах титрования. При изменении  $\gamma$  от 0,26 до 0,30 наблюдается возрастание размеров частиц. Вместе с данными о сокращении числа полимерных частиц (6-й столбец таблицы) этот результат указывает на проявление агрегации на завершающих стадиях титрования.

Значения  $\bar{r}_w$ , соответствующие усредненной кривой рис. 2 (кривая 1), включены 3-й столбец таблицы. По этим значениям  $\bar{r}_w$  для каждого фиксированного значения  $\gamma$  определяли параметр  $a = 2\pi\bar{r}_w/\lambda_{\text{ср}}'$  (4-й столбец) и оптическое сечение  $R$  (5-й столбец), которое находили из графиков, построенных по данным табуляции [10].

Из значений  $\tau'$ , исправленных, как обычно, на разбавление [1, 2] (рис. 2, кривая 2), и  $R$  подсчитывали  $N$  по  $N = \tau'/R$  (6-й столбец). Значения мутности определяли из графиков  $\lg \tau - \lg \lambda$  (рис. 1) для  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$  (интерполяция), поскольку табуляция  $R$  [10] проведена для зеленой линии ртути ( $\lambda = 4560 \text{ \AA}$ ). Согласно [10] в расчетах  $R$  делали соответствующие поправки на разницу показателей прелом-

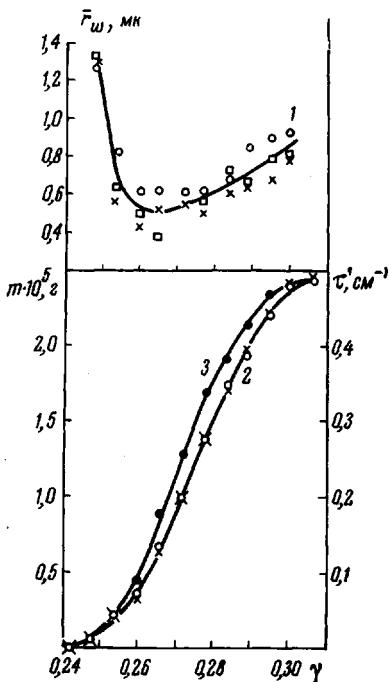


Рис. 2

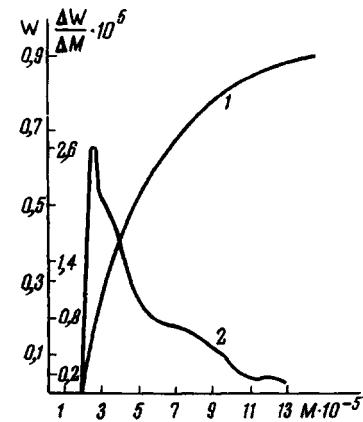


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость размеров ( $\bar{r}_w$ ) частиц (1) (точки на кривой определяют размер частиц  $\bar{r}_w$  трех независимых титрований), мутности  $\tau'$  ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ) (2) и массы осажденного полимера (3) от объемной доли осадителя  $\gamma$

Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) функции МВР

ления данной дисперсионной среды ( $\mu_0 \approx 1,455$ ) и воды, показатель преломления которой использовали для табуляции  $R$  [10]:  $R\mu_0^2 = R_w\mu_w^2$ . В 7-ом столбце представлены значения объема частиц, в столбце 8 — объема дисперской фазы полимерной дисперсии в  $1 \text{ см}^3$  по  $\Phi = Nv$ .

Пренебрежение функцией распределения по размерам частиц  $f(r) = dN/N$  при расчете  $N$ , как показывает практика [5], не приводит к существенным изменениям в численном значении  $N$ . По этой же причине, по-видимому, не приводит к результатам, выходящим за пределы точности метода, некорректность рассуждений (см. формулу 2) в том отношении, что они подразумевают либо независимость (2) от функции распределения  $f(r)$ , либо однотипность  $f(r)$  полимерной суспензии с  $f(r)$  латексов, для которых была показана справедливость (2). За плотность полимерных частиц брали значение макроскопической плотности полистирола  $C_p = 1,06 \text{ г}/\text{см}^3$  [14] и определяли массу высаженного полимера  $m$  для каждого этапа титрования в  $\text{г}/\text{см}^3$  (9-й столбец таблицы и рис. 2, кривая 3).

Поскольку в данном варианте метода фигурируют реальные параметры системы, появляется возможность прямого контроля за степенью досто-

**Расчет концентрации полимерной суспензии при турбидиметрическом титровании метанолом растворов полистирола в бензоле**

$(c_0 = 0,002 \text{ г}/100 \text{ см}^3)$

| $\frac{\text{№}}{\text{п/п}}$ | $\gamma$ | $\tau', \text{см}^{-1}$ | $\bar{r}_w$ | $\alpha = \frac{2\pi\bar{r}_w}{\lambda'_{\text{cp}}}$ | $R \cdot 10^{+10} \text{ см}^{-2}$ | $N \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-3}$ | $v \cdot 10^{+12} \text{ см}^3$ | $\Phi \cdot 10^{+6}$ | $m \cdot 10^{+5} \text{ г}/\text{см}^3$ |
|-------------------------------|----------|-------------------------|-------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------|---|
| 1                             | 0,248    | 0,01                    | 1,3         | 20,5  | 1610                               | 0,0062                            | 9,250                           | 0,0575               | 0,06                                    |
| 2                             | 0,254    | 0,04                    | 0,66        | 10,45   | 226                                | 0,177                             | 1,210                           | 0,214                | 0,224                                   |
| 3                             | 0,260    | 0,07                    | 0,53        | 8,4   | 100                                | 0,7                               | 0,626                           | 0,438                | 0,46                                    |
| 4                             | 0,266    | 0,13                    | 0,52        | 8,25  | 91,3                               | 1,42                              | 0,590                           | 0,838                | 0,88                                    |
| 5                             | 0,272    | 0,20                    | 0,55        | 8,73  | 115                                | 1,74                              | 0,700                           | 1,22                 | 1,28                                    |
| 6                             | 0,278    | 0,275                   | 0,58        | 9,2   | 141                                | 1,95                              | 0,822                           | 1,60                 | 1,68                                    |
| 7                             | 0,284    | 0,345                   | 0,66        | 10,5  | 228                                | 1,51                              | 1,210                           | 1,83                 | 1,92                                    |
| 8                             | 0,289    | 0,392                   | 0,72        | 11,4  | 300                                | 1,3                               | 1,573                           | 2,04                 | 2,14                                    |
| 9                             | 0,295    | 0,445                   | 0,80        | 12,7  | 432                                | 1,03                              | 2,170                           | 2,24                 | 2,35                                    |
| 10                            | 0,300    | 0,475                   | 0,85        | 13,5  | 530                                | 0,89                              | 2,6                             | 2,31                 | 2,42                                    |

верности полученной информации. В данном случае рассчитанная масса высыпанного полимера оказалась на  $\sim 20\%$  выше навески полимера исходного раствора. Такая погрешность может быть обусловлена ошибкой определения  $\bar{r}_w$  и особенно  $N$  (так как погрешность в определении  $N$  в 4–5 раз больше погрешности определения  $\bar{r}_w$ ). Однако именно завышенное значение результирующего  $m$  можно связать с частичной иммобилизацией полимерных частиц молекулами низкомолекулярных жидкостей и соответственно с уменьшением  $C_p$ .

Вопрос о степени иммобилизации полимерных частиц при турбидиметрическом титровании еще почти не разработан. Оценки Губермана [13] для системы ПС — бензол — метанол по данным [15] приводят, по-видимому, к большой переоценке роли иммобилизации, поскольку в его работе приводится значение  $C_p = 0,3 \text{ г}/\text{см}^3$ , что мало согласуется с приведенными нами данными прямых измерений.

Кроме того, Губерман использует для своих расчетов данные [15], полученные для макросистем. Между тем коллоидная степень дисперсности высыпываемого полимера при турбидиметрическом титровании, по всей вероятности, резко меняет ситуацию, и допущение отсутствия иммобилизации более оправдано, чем ориентация на большую степень иммобилизации ( $C_p \sim 0,3 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Сопоставление результатов светорассеяния и электронной микроскопии для коллоидного раствора нитроцеллюлозы в смеси ацетон — вода, по существу имеющего такую же природу, как полимерная дисперсия при турбидиметрическом титровании, также приводит к выводу о незначительной иммобилизации полимерных частиц [16].

Зависимость  $m = m(\gamma)$  на трансформировали в интегральную функцию распределения по молекулярным весам  $W = W(M)$  по зависимости  $\gamma = \gamma(M)$ , построенной по данным Губермана [13] для  $c_0 \rightarrow 0$  (рис. 3).

Средневесовой молекулярный вес, рассчитанный из дифференциальной кривой МВР (рис. 3, кривая 2) ( $\bar{M}_w \simeq 500\,000$ ), практически совпал с  $\bar{M}_w$ , определенным по светорассеянию.

Получаемая в данном варианте зависимость  $m = m(\gamma)$  с большим основанием может быть отождествлена с реальным изменением массы, чем зависимость  $\tau' = \tau'(\gamma)$ , с которой связывается изменение массы полимерной дисперсной фазы в классическом варианте турбидиметрического титрования. На рис. 2 наглядно проявляется различие в этих двух построениях.

Авторы выражают свою благодарность С. Ю. Щеголеву за помощь в работе.

## Выходы

1. Предложен новый вариант определения кривой молекулярновесового распределения полимеров по данным турбидиметрического титрования растворов, основанный на экспериментальном определении спектра мутности растворов в процессе титрования.

2. Метод иллюстрируется на примере титрования метанолом промышленного образца полистирола в бензоле.

Показано, что в процессе титрования средний размер частиц полимерной суспензии меняется, что исключает применение метода турбидиметрического титрования в его классическом варианте.

Непосредственный расчет (с использованием выводов современных теорий рассеяния света коллоидными системами) размеров и концентрации полимерных частиц (для определения последней условие постоянства размеров частиц совсем необязательно) дает возможность экспериментальной оценки зависимости массы осажденного из раствора полимера от объемной доли осадителя, которая служит основой для построения кривой молекулярновесового распределения.

Средневесовой молекулярный вес  $\bar{M}_w$ , рассчитанный из полученной для данного образца полистирола кривой МВР, практически совпадает с  $\bar{M}_w$ , определенным по светорассеянию.

Научно-исследовательский  
институт химии  
Саратовского государственного  
университета

Поступила в редакцию  
23 IX 1968

## ЛИТЕРАТУРА

- Методы исследования полимеров, под ред. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, гл. 2; С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, гл. 2.
- А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964, гл. 5.
- G. W. Hastings, F. W. Peaker, J. Polymer Sci., 36, 351, 1959; R. E. Allen, R. Hardy, J. R. Major, P. Molynieux, Makromolek. Chem., 39, 52, 1960.
- Л. Г. Рябова, З. Я. Берестнева, Н. А. Правикова, Высокомолек. соед., 7, 1796, 1965.
- В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Изд-во СГУ, 1965, 160; В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 32; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967; В. И. Кленин, Диссертация, 1967.
- В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов. Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
- W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
- S. H. Magor, R. E. Pierce, Yr, Ulevitch, J. Colloid. Sci., 18, 1089, 1951.
- Г. ван де Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1962.
- W. Heller, W. J. Pangonis, J. Chem. Phys., 26, 498, 1957.
- Л. С. Гембизкий, Г. Г. Угланова, Химич. волокна, 1969, № 4.
- В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
- G. Goobegian, J. Polymer Sci., 40, 469, 1959.
- А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. Л. Слонимский, Основы химии высокомолекулярных соединений, изд-во «Химия», 1966, 396.
- G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 179A, 321, 1937; R. F. Boyler, J. Polymer Sci., 9, 216, 1952.
- В. И. Кленин, И. Д. Рыбакова, С. А. Гликман, Колloidн. ж., 24, 696, 1962.

NOVEL TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF MOLECULAR-WEIGHT  
DISTRIBUTION IN POLYMERS BY MEANS OF TURBIDIMETRIC TITRATION

*V. I. Klenin, G. G. Uglanova*

Summary

Using the data on turbidity spectrum at every fixed volume share of the precipitant ( $\gamma$ ) and the latest theories of lightscattering with colloid particles, the dimension of the polymeric particles ( $r$ ) and their concentration in 1 cm<sup>3</sup> ( $N$ ) are calculated as the function of  $\gamma$ . Assuming the value of the particle density ( $C_p$ ) one comes from volume ( $\Phi = N \cdot V$ , where  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ) to weight concentration ( $m = \Phi \cdot C_p$ ) and then directly to integral function of molecular-weight distribution  $W = W(M)$  when known calibrating function  $\gamma = \gamma(M)$  is used. The technique is illustrated on the example of turbidimetric titration of benzene solution of industrial polystyrene with methanol. The value of  $M_w \approx 500\,000$  calculated from the determined distribution function practically coincides with one determined by means of lightscattering. The proposed technique retains its applicability for the case when the dimensions of the polymeric particles are varied in course of the titration thus under the conditions when classical variant of turbidimetric titration is principally unapplicable.