

УДК 678.746:539.107

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОСАЖДЕНИЯ*И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина,
Д. Я. Топтыгин*

Определение молекулярно-весового распределения (МВР) методом температурного осаждения имеет весьма существенные преимущества перед обычной турбидиметрией [1]. В последнее время появляются работы, посвященные теории и экспериментальному осуществлению температурного фракционирования полимеров [2, 3]. Для осуществления анализа МВР полимера этим методом была сконструирована установка для автоматической регистрации зависимости степени выпадения полимера из раствора от температуры [4].

Температурное распределение образцов полистирола с узким МВР показало, что температурные интервалы выпадения этих образцов из растворителя, представляющего собой смесь термодинамически «хорошего» — толуола и «плохого» — *n*-бутилового спирта, находятся в определенной связи с молекулярным весом фракций. Как видно из рис. 1, фракции полистирола с молекулярными весами 411 000, 267 000, 97 000 выпадают в интервалах температур 85, 62, 75,5–60 и 59,5–48° соответственно. Однако получить точную градуировку в данном случае затруднительно, так как неизвестно, к какому проценту выпадения относить средневесовой молекулярный вес фракций.

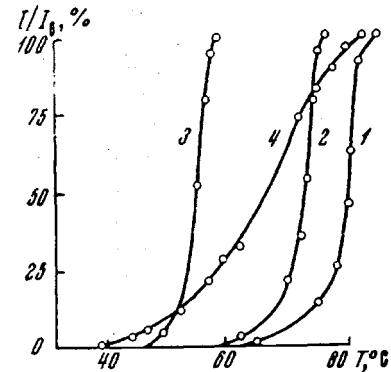


Рис. 1. Распределение узких фракций полистирола по температурам: $M_w = 411\ 000$ (1), 267 000 (2), 97 000 (3), нефракционированный ПС (4)

Значения температур выпадения, соответствующих данным молекулярным весам, можно было бы получить методом последовательных приближений: вначале на основании произвольной доли выпавшего полимера (например 50%) построить калибровочную прямую; с помощью предварительной градуировки рассчитать МВР и средний вес каждой фракции и сопоставить его с данными значениями. В случае несовпадения взять другой процент выпадения и т. д. до совпадения рассчитанной величины с истинной.

В данной работе был привлечен независимый метод определения МВР — метод скоростной седиментации [4–7]. Это упростило градуировку системы и послужило дополнительным подтверждением надежности разрабатываемой методики.

Определение МВР методом скоростной седиментации было произведено для двух узких фракций полистирола с $M_w = 411\ 000$ и 97 000. Седиментационные диаграммы получены на ультрацентрифуге «Спинко» с помощью

оптической системы Филпота — Свенсона [8—10]. В качестве растворителя использовали метилэтилкетон, для которого известны концентрационные зависимости коэффициентов K_s и b в эмпирическом соотношении Марка — Куна — Хаувинка $s_0 = K_s M^{1-b}$ [6, 11]. Концентрации исследуемых растворов изменяли в пределах 1—3 мг/мл. Полученные диаграммы приведены на рис. 2 для фракции с $M_w = 411\,000$. Из седиментационных диаграмм, полученных через конечные промежутки времени, было найдено распределение по коэффициентам седиментации,искаженное диффузионными явлениями. Влияние диффузии исключали экстраполяцией к бесконечному времени. На рис. 3 приведено рассчитанное дифференциальное и интегральное распределение по молекулярным весам для фракции со значением $M_w = 411\,000$. Вычисленный по функции распределения средневесовой молекулярный вес полистирола $M_w = 420\,000$ и среднечисленный $M_n = 377\,000$; $M_w/M_n = 1,1$. Отклонение от значений, определенных методами светорассеяния и осмометрии, не выходит за пределы точности расчета седиментационных диаграмм (5—10%) и объясняется неточностью производимой экстраполяции к бесконечному времени.

Как видно из рис. 3, полученное распределение имеет сравнительно большой низкомолекулярный «хвост». Это приводит к смещению среднего веса от максимума не к большим молекулярным весам, как в случае симметричных распределений, а в сторону более низких M . Весовая доля молекул полимера, имеющих молекулярный вес меньше 411 000, т. е. меньше средневесового для данной фракции, составляет 35%. При температурном осаждении средневесовой молекулярный вес будет соответствовать 65% выпадения полимера — 35% низкомолекулярной части находятся еще в растворенном состоянии. Подобное распределение по молекулярным весам характерно для полимеров, полученных анионной полимеризацией при уменьшающейся во времени активности катализатора [12—14].

Сопоставляя долю выпавшего полимера, соответствующую данному

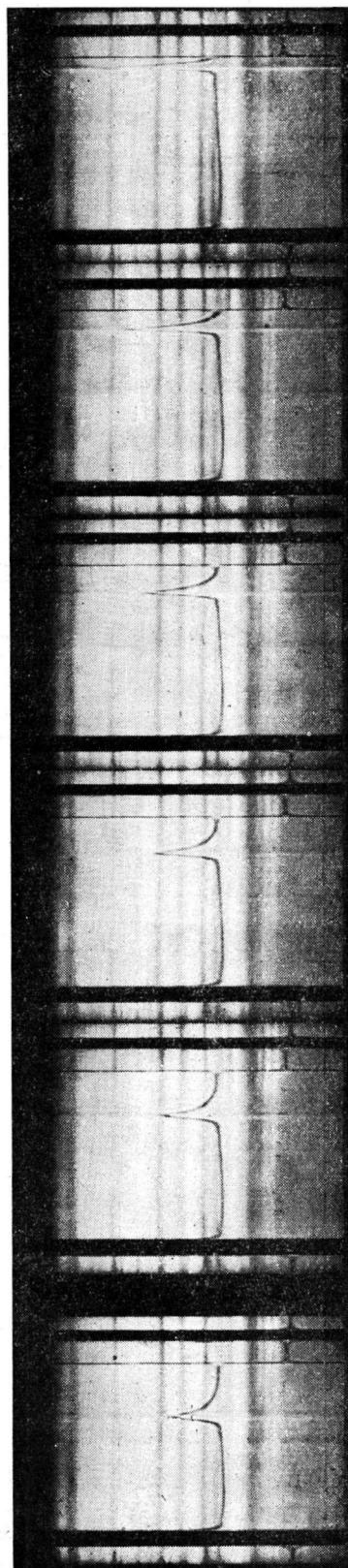


Рис. 2. Седиментационные диаграммы узкой фракции полистирола с $M_w = 41\,000$, $M_w/M_n = 1,06$

средневесовому молекулярному весу, с температурой выпадения, можно построить градуировочную кривую. На рис. 4 приведена полученная зависимость в координатах уравнения Флори $1/T$, $1/\sqrt{M}$ [15, 16]. Из рисунка видно, что зависимость удовлетворительно описывается прямой на весьма широком диапазоне молекулярных весов от 860 000 до 20 000. Значения коэффициентов в формуле Флори составляют $\theta = 374,5^\circ\text{K}$, $b = 41,6$.

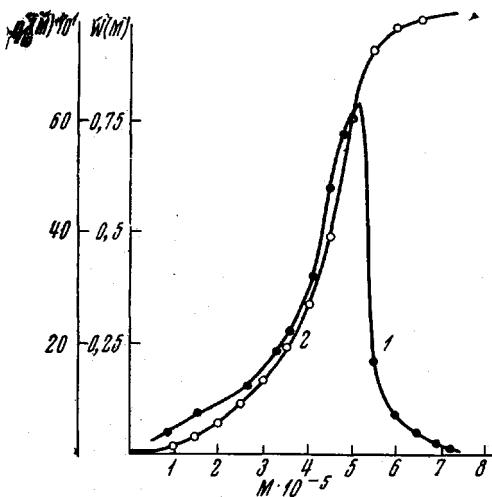


Рис. 3. Дифференциальное (1) и интегральное (2) распределение по молекулярным весам узкой фракции со значением $M_w = 411\ 000$ по данным скоростной седиментации

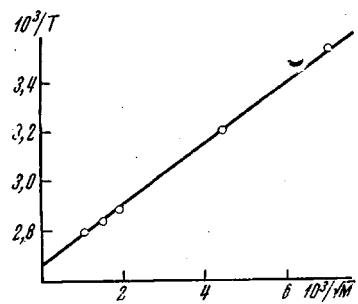


Рис. 4. Зависимость температуры выпадения полистирола от его молекулярного веса в координатах Флори $1/T$, $1/\sqrt{M}$

В принципе для калибровки системы вместо узких фракций можно было воспользоваться образцом полистирола с широким известным МВР. Кривую температурного осаждения этого образца можно просто сопоставить по температурам выпадения весовых долей с соответствующими им известными молекулярными весами.

Определение M_w , M_n и M_w/M_n для фракций полистирола

Образец, №	M_w	M_n	M_w/M_n	Метод определения
1	860 000 887 000	—	1,1 —	Известные данные Температурное осаждение
2	411 000 420 000 450 000	377 000 408 000	1,06 1,1 1,1	Известные данные Скоростная седиментация Температурное осаждение
3	267 000 251 000	239 000	1,06 1,05	Известные данные Температурное осаждение
4	97 000 106 000 88 500	97 900 87 300	1,06 1,08 1,02	Известные данные Скоростная седиментация Температурное осаждение
5	19 850 21 000	19 700	1,06 1,06	Известные данные Температурное осаждение

В таблице приведены известные значения M_w , M_n и M_w/M_n для пяти узких фракций и значения, полученные экспериментально при расчете криевых температурного осаждения. МВР трех фракций приведены на рис. 5.

Был проведен анализ МВР искусственной смеси, составленной из двух узких фракций. На рис. 6 приведены результаты, полученные при темпе-

ратурном осаждении двух смесей, одна из которых содержала фракции с $M_w = 860\ 000$ и $97\ 000$, а вторая — фракции с $M_w = 411\ 000$ и $267\ 000$. Образцы содержали равные концентрации каждой фракции. Как видно из рисунка, образец 1 получился в виде хорошо разделенных фракций, в образ-

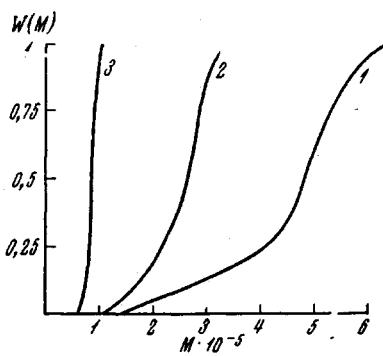


Рис. 5. Распределение узких фракций полистирола по молекулярным весам, полученное методом температурного осаждения. $M_w = 411\ 000$ (1), $267\ 000$ (2), $97\ 000$ (3)

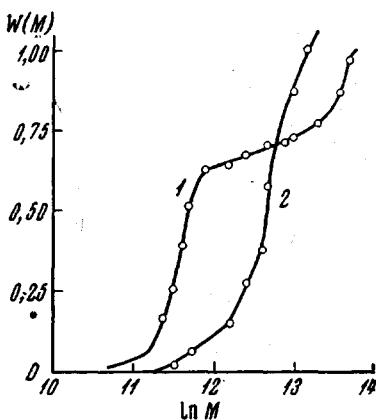


Рис. 6. Интегральные кривые МВР, полученные при температурном осаждении двух смесей (1 вес. ч.). $M_w = 860\ 000$ и $97\ 000$ (1); $411\ 000$ и $267\ 000$ (2)

це 2 имело место частичное разделение, как это и предполагалось, поскольку температурные интервалы выпадения фракций перекрываются. Средневесовой молекулярный вес, полученный при расчете кривых температурного осаждения обеих смесей, совпадает с теоретически ожидаемым.

Таким образом, при анализе МВР узких фракций полистирола и их смесей метод температурного фракционирования дает весьма надежные результаты.

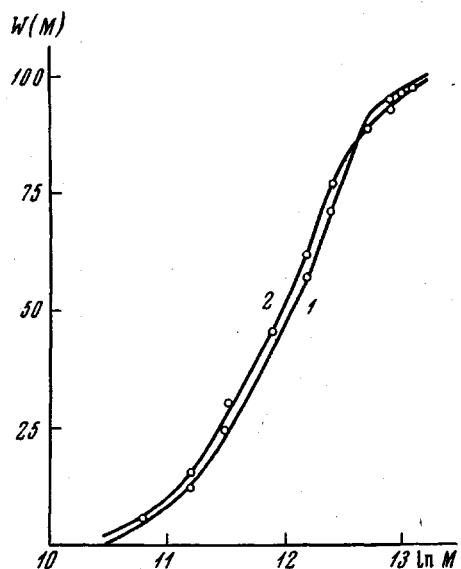


Рис. 7

Рис. 7. Интегральная функция МВР полистирола, полученная методом скоростной седиментации (1) и температурного осаждения (2)

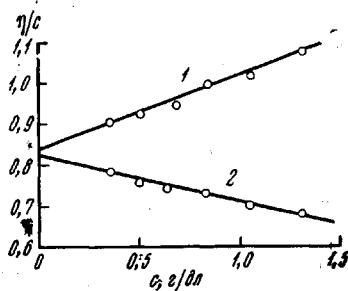


Рис. 8

Рис. 8. Концентрационный ход η/c (1) и $\frac{\ln \eta}{c}$ (2); c — концентрация ПС в толуоле в $g/100\ ml$, η — относительная вязкость раствора

Далее был предпринят анализ МВР полистирола, полученного радикальной полимеризацией. Полимеризацию проводили в блоке в стеклян-

ных запаянных ампулах, заполненных аргоном, с помощью инициатора азоизобутилонитрила при 80°.

Для выбранных условий полимеризации ожидалось получить полимер со средним весом около 200 000.

Полученный полистирол анализировали на ультрацентрифуге при тех же условиях, что и узкие фракции. Полученное МВР приведено на рис. 7 (кривая 1). По данным скоростей седиментации $M_w = 190\ 300$, $M_n = 130\ 200$, $M_w/M_n = 1,5$.

Зависимость весовой доли от молекулярного веса, полученная методом температурного осаждения, приведена на рис. 7 (кривая 2). Как видно из рисунка, совпадение между кривыми удовлетворительное. Рассчитанные из этой кривой значения M_w , M_n и M_w/M_n равны соответственно 178 000, 117 600, 1,5.

Измерение среднего молекулярного веса полистирола вискозиметрическим методом дало значение характеристической вязкости $[\eta] = 0,827$ (рис. 8), откуда $M_w = 219\ 000$. Измерение проводили в толуольном растворе. Константы в формуле $[\eta] = K_\eta M^a$ взяты из работы [17]: $K_\eta = 1,34 \cdot 10^{-4}$; $a = 0,71$.

Выводы

1. Проведен анализ молекулярно-весового распределения (МВР) образцов полистирола с узким ($M_w/M_n = 1,06$) и широким ($M_w/M_n = 1,5$) распределением методом скоростной седиментации и температурного осаждения.

2. Получена градуировочная зависимость молекулярного веса от температуры выпадения полимера. Зависимость описывается уравнением Флори в диапазоне молекулярных весов от 20 000 до 860 000.

3. Показана надежность определения МВР полистирола в виде искусственных смесей и полистирола с широким распределением методом температурного осаждения.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 61.
2. R. Koningsveld, A. G. Staverman, J. Polymer Sci., 6, A-2, 349, 1968.
3. P. Molynex, Kolloid-Z., 226, 15, 1968.
4. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 192, 121, 1970.
5. С. Я. Френкель, Ж. теорет. физики, 24, 2169, 1954.
6. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
7. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. теорет. физики, 23, 1502, 1953.
8. J. Philpot, Nature, 141, 283, 1938.
9. J. Philpot, Research, 5, 234, 1948.
10. H. Svensson, Kolloid-Z., 87, 181, 1939; 90, 141, 1940.
11. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. теорет. физики, 25, 2163, 1955.
12. С. П. Миценгендлер, Н. Н. Иванов, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 3, 319, 1961.
13. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомолек. соед., 3, 1482, 1961.
14. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Мозевицкий, И. Я. Поддубный, Ж. теорет. физики, 28, 114, 1958.
15. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
16. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952.
17. А. И. Шатеншнейер, Ю. П. Вырский, Н. А. Правиков, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюминков, Практическое руководство по определению молекулярных весовых и молекулярно-весовых распределений полимеров, изд-во «Химия», 1964.

TEMPERATURE PRECIPITATION DETERMINATION
OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYSTYRENE

I. M. Bel'govsky, V. M. Goldberg, I. A. Krasotkina, D. Ya. Toptutgin

S u m m a r y

By correlating the results of Molecular Weight distribution of polystyrene (PS) with a narrow distribution $M_w / M_n = 1.05/1.10$ by rate sedimentation and temperature precipitation, a calibrated straight line was plotted. The molecular weight dependence of polystyrene M_i on the precipitation temperature T_i and solvent (a mixture of toluene and *n*-butyl alcohol) obeys Flory's formula: $1/T_i = 1/\theta(1 + b/\sqrt{M_i})$, where θ —temperature; b = constant for the given mixture.

It was shown that by temperature precipitation it is possible to determine the molecular weight distribution of PS as well as different average molecular weights in a range of 10^4 to 10^6 .