

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XIV

№ 5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 539.107 : 541.24

ПРИМЕНЕНИЕ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ОЛИГОМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИДИЭТИЛЕНАДИПИНАТА

А. А. Гурылева, Б. Я. Тейтельбаум, Р. А. Шляхтер,
Л. П. Москевич

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к олигомерным системам в связи с синтезом разнообразных полимерных продуктов на их основе. Свойства олигомеров во многом определяют свойства полученных из них полимеров. Одной из важнейших характеристик олигомера является его молекулярно-весовое распределение (МВР).

Для характеристики МВР высокомолекулярных соединений часто используют турбидиметрическое титрование. Быстрота, наглядность и воспроизводимость делают этот метод весьма полезным при исследовании широкого круга полимеров. Вопрос о количественной стороне является дискуссионным, поскольку метод дает непосредственную информацию о распределении полимеров по растворимости и лишь косвенно связан с их МВР. Даже при наличии узких фракций для калибровки, преобразование кривых растворимости в кривые МВР зависит от ряда особенностей эксперимента. Очевидно поэтому для одной и той же системы исследователи [1—3] дают разные результаты. Наибольшие расхождения с данными фракционирования обычно наблюдаются в области малых молекулярных весов M , из чего делалось заключение о непригодности метода при исследовании низкомолекулярных полимеров. Вследствие такого предубеждения турбидиметрическое титрование для изучения олигомеров не использовали.

Между тем, лежащая в основе метода зависимость растворимости от длины макромолекулы проявляется особенно ярко именно в области низких молекулярных весов. Опыт качественного турбидиметрического исследования олигомерных систем показал, что этот метод очень чувствителен к процессам, связанным с изменением M и дает хорошо воспроизводимые результаты [4—6]. Нам казалось интересным исследовать возможность применения турбидиметрического титрования для количественного определения МВР олигомеров. В данной работе этот вопрос решается на примере полидиэтиленадипината (ПДЭА).

Экспериментальные данные и их обсуждение

В качестве объектов исследования были взяты фракции ПДЭА с $M_n = 530, 750, 950, 1350, 1550, 1740, 2200, 2800, 3300$, полученные из олигомера с $M_n = 800$ ступенчатой экстракцией из тонкой пленки на колонке в системе метилэтилкетон (МЭК) — *n*-гексан [7]. M_n фракций определяли титрованием концевых групп.

Турбидиметрическое титрование проводили на автоматической установке [8]. Условия титрования: исходный объем раствора 10 мл, концентрация — от 0,01 до 0,11 г / 100 мл, скорость подачи осадителя — 0,32 мл/мин, температура опыта 20°. Растворителем служил МЭК ($T_{кип} 79,5^\circ$, $n_D^{20} 1,3785$), осадителем — петролейный эфир (фракция с $T_{кип} 75—100^\circ$, $n_D^{20} 1,3748$). Растворитель и осадитель очищали аналогично [9]. Система оказалась очень удобной, так как компоненты ее хорошо смешиваются и имеют близкие показатели преломления.

Для каждой фракции были оттитрованы растворы нескольких концентраций и построена зависимость максимальной оптической плотности D (с учетом разбавления при титровании) от массы выпавшего полимера m . Как видно из рис. 1, экспериментальные точки для всех взятых концентраций укладываются на прямые с наклоном, различным для разных M . В данном случае D зависит не только от массы осадка, но и от значений M_n фракций. Это, очевидно, связано с разной сольватацией осадка, обусловленной длиной молекулярной цепи, и является особенностью олигомерных систем. В самом деле, для олигомеров характерна значительная зависимость свойств (в том числе и растворимости) от природы и количества не только повторяющихся

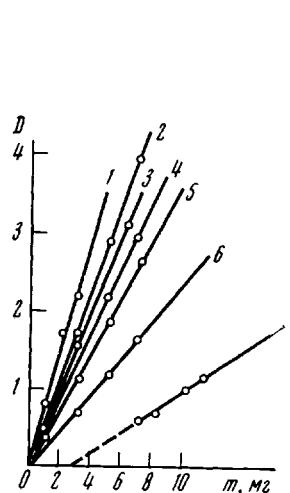


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость максимальной оптической плотности D от массы взятого для титрования ПДЭА для фракций с $\bar{M}_n = 2800$ (1); 2200 (2); 1740 (3); 1550 (4); 1350 (5); 950 (6) и 530 (7)

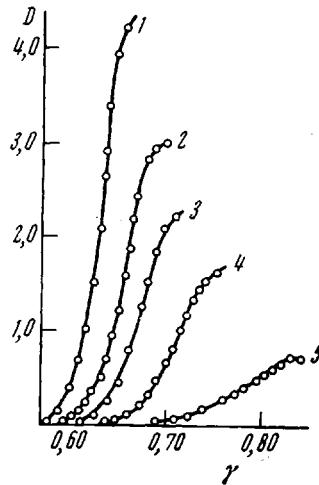


Рис. 2

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования фракции ПДЭА с $\bar{M}_n = 1350$ для растворов с концентрациями 0,10 (1); 0,07 (2); 0,05 (3); 0,03 (4) и 0,01 г/дл (5)

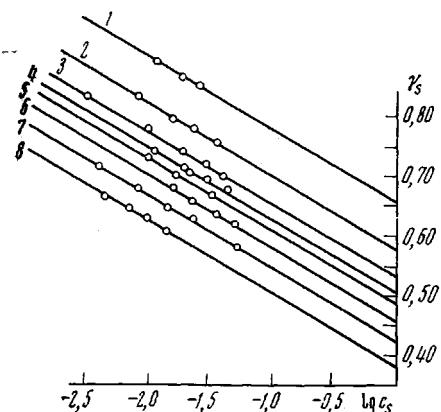


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости объемной доли осадителя в точке начала осаждения γ_s от логарифма концентрации полимера в этой точке для фракций с $\bar{M}_n = 530$ (1); 950 (2); 1350 (3); 1550 (4); 1740 (5); 2200 (6); 2800 (7) и 3300 (8)

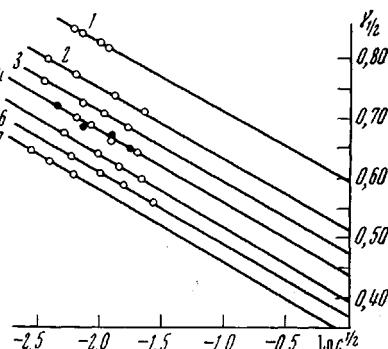


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость объемной доли осадителя, необходимого для выделения половины взятого для титрования полимера, от логарифма остаточной концентрации для фракций с $M = 530$ (1); 950 (2); 1350 (3); 1550 (светлые кружки) и 1740 (черные кружки) (4); 2200 (5); 2800 (6) и 3300 (7)

звеньев, но и концевых групп. По мере увеличения длины цепи вклад концевых групп уменьшается, для полимера достаточно большого M он становится ничтожно малым. Как известно, для высокомолекулярных полимеров D не зависит от M [10]. Наличие такой зависимости для олигомеров может быть использовано (с помощью соответствующего калибровочного графика) для определения их M по максимальной D или интенсивности поглощения света I .

Для самых низкомолекулярных фракций (530 и 750) линейная зависимость D от массы осадка выполняется в области концентраций 0,05—0,11 г/дл. Использование

меньших концентраций вызывает трудности в достижении полноты осаждения этих фракций в условиях кюветы с ограниченным объемом. Между тем для количественного расчета результатов полимера, взятый для титрования, должна быть осажден полностью. Это достигается для остальных фракций во всем интервале концентраций. Полноту осаждения проверяли на фракции с $\bar{M}_n = 750$ следующим образом: раствор с концентрацией 0,08 г/дл титровали при 20° до окончания осаждения, затем резко охлаждали до 10°. В случае неполного осаждения понижение температуры должно привести к дополнительному выделению осадка и возрастанию мутности. В описанном опыте охлаждение до 10° вызывало изменение I лишь на 1–2%, что лежит в пределах

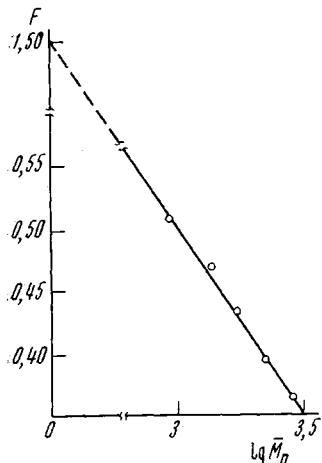


Рис. 5

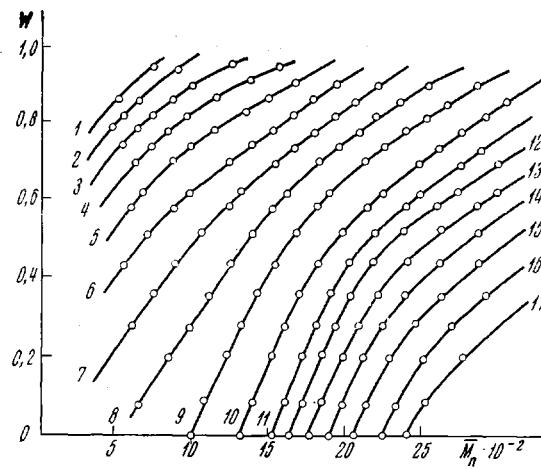


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость константы F от $\lg M$

Рис. 6. Номограмма для расчета весовой доли W осадка в зависимости от его M_n для системы ПДЭА — МЭК — петролейный эфир при $u_{1/2} = 0,835$ (1); 0,815 (2); 0,795 (3); 0,775 (4); 0,755 (5); 0,735 (6); 0,715 (7); 0,695 (8); 0,675 (9); 0,655 (10); 0,640 (11); 0,630 (12); 0,620 (13); 0,610 (14); 0,600 (15); 0,590 (16) и 0,580 (17)

лах ошибки опыта и говорит о практически полном осаждении полимера при титровании. Даже в специальном опыте, когда титрование проводили при 40°, охлаждение до 10° вызывало изменение интенсивности I всего на 5%. Для фракций с $\bar{M}_n = 2800$ и 3300 концентрации выше 0,07 г/дл становятся неприемлемыми для работы вследствие начинающейся коагуляции. На рис. 2 представлены кривые турбидиметрического титрования одной из фракций ПДЭА ($\bar{M}_n = 1350$) *.

Наличие на рис. 1 прямой пропорциональности позволило нам принять D за меру весовой доли выпавшего осадка. Для расчета МВР олигомерного ПДЭА из ряда предложенных уравнений [11, 12] подходящим оказалось уравнение Мори — Тамблена

$$\gamma = k \lg c + F, \quad (1)$$

где γ — объемная доля осадителя, c — концентрация полимера, k и F — константы. Расчет этих констант проводили аналогично работе [10]: строили графики зависимости объемной доли осадителя в точке начала осаждения γ_s от логарифма концентрации в этой точке (рис. 3). Учитывая возможную неоднородность фракций, использовали также зависимость объемной доли, соответствующей осаждению половины взятого для титрования полимера $\gamma_{1/2}$, от логарифма половинной концентрации (рис. 4). Как видно из рисунков, эти зависимости представляют собой серию параллельных линий, тангенс угла наклона которых дает значение константы k , а отрезки, отсекаемые на оси ординат при $\lg c = 0$, — величину F . Значение k для всех фракций одинаково и равно $-0,11$; величина F обнаруживает явную зависимость от молекулярного веса фракций. Для системы ПДЭА — МЭК — петролейный эфир эта зависимость может быть представлена в виде прямой (рис. 5), уравнение которой имеет вид

$$F = A - B \lg M \quad (2)$$

* Точки на кривых соответствуют величинам D и γ , вычисленным для выбранных дискретных значений по непрерывно записываемым кривым в координатах I — V (интенсивность поглощения — объем осадителя).

Подставляя в уравнение (1) найденные из рис. 5 значения констант ($A = 1,50$ и $B = 0,32$), получим уравнение насыщения

$$\gamma = -0,11 \lg c + 0,32 \lg M + 1,50 \quad (3)$$

По этому уравнению вычисляли M условно выделенных расчетных фракций титруемого образца ПДЭА.

Значения констант, рассчитанные из рис. 3 и 4, совпадают, что характеризует взятые для калибровки фракции как гомогенные. Исключение составляет фракция с

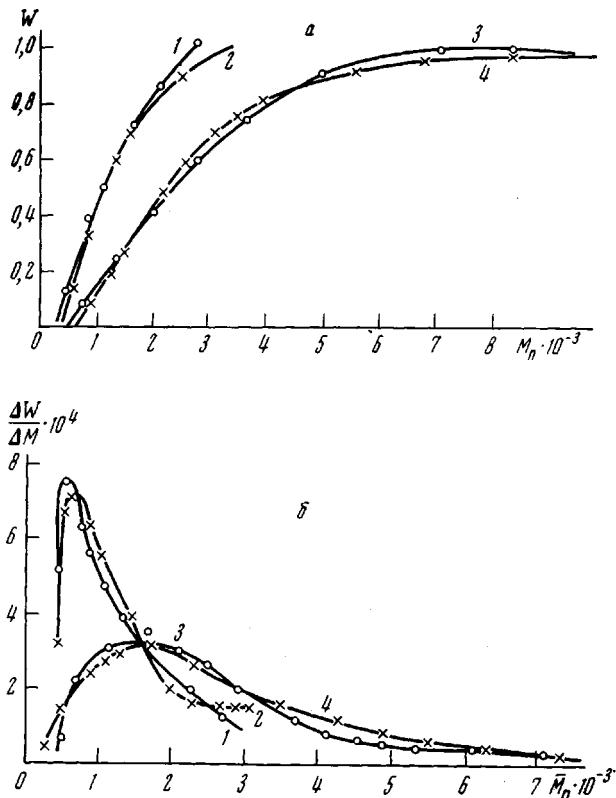


Рис. 7. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые МВР олигомерных ПДЭА:

1 — искусственная смесь с заданным фракционным составом, $\bar{M}_n = 1050$; 2 — то же, по данным турбидиметрического титрования; 3 — образец с $\bar{M}_n = 1800$, по данным фракционирования на колонке; 4 — то же, по данным турбидиметрии

$\bar{M}_n = 1740$, для которой значение γ_s соответствует указанному M , однако $\gamma_{1/2}$ близко к значению, полученному для фракции с $\bar{M}_n = 1550$. Это свидетельствует, по-видимому, о негомогенности фракции с $\bar{M}_n = 1740$, вследствие чего при расчетах, основывающихся на значениях $\gamma_{1/2}$, эту фракцию мы не использовали. Отмеченное обстоятельство подчеркивает, что турбидиметрия может служить эффективным средством оценки качества фракционирования олигомеров. Вместе с тем оно показывает, что значение γ_s связано не с частью фракции, имеющей средний молекулярный вес, а с наиболее высокомолекулярными ее компонентами, которые осаждаются первыми. Отношение $\gamma_{1/2} / \gamma_s$ может служить мерой неоднородности фракций. Определенная таким образом неоднородность лежит в пределах 1,08—1,15 и хорошо совпадает с отношением \bar{M}_w / \bar{M}_n , полученным по данным фракционирования [13].

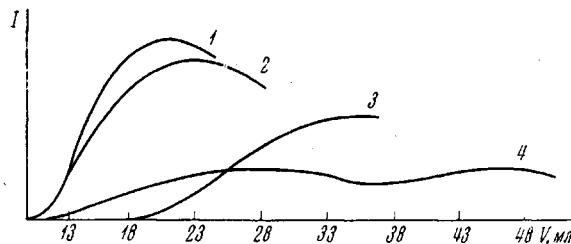
Высокая чувствительность метода демонстрируется и тем, что для сравнительно небольших пределов средних молекулярных весов (530—3300) получен весьма широкий интервал $\gamma_{1/2}$ (0,570—0,830), значительно превосходящий соответствующие интервалы при титровании высокомолекулярных систем (например, для полистирола 0,262—0,310) [10]. Применение автоматической установки обеспечивало воспроизводимость кривых титрования в параллельных опытах с точностью до 0,1 мл по γ_s и 1% по значениям I .

Наряду с вышеупомянутым аналитическим методом расчет проводили и по графическому методу Клессона [14]. Была получена приведенная на рис. 6 номограмма, связывающая \bar{M}_n со значением весовой доли при данных величинах $v_{1/2}$. При малых $v_{1/2}$ не было необходимости в поправке на зависимость D от \bar{M}_n [15]. Поскольку нами использованы фракции с \bar{M}_n не выше 3300, то полученная номограмма не дает возможности определять МВР ПДЭА, в составе которого есть фракция с большим молекулярным весом. В связи с этим она была использована только для вычисления МВР образца с $\bar{M}_n = 1050$, представлявшего собой смесь фракций ПДЭА с известным \bar{M}_n . Данные графического и аналитического методов расчета полностью совпадают (рис. 7, кривые 1 и 2). Как видно, метод турбидиметрического титрования дает достаточно хорошее совпадение найденного МВР с заданным составом.

Уравнение (3) проверено также на образце с $\bar{M}_n = 1800$, отдельные фракции которого турбидиметрическим методом предварительно не исследовали. Полученную для него из турбидиметрических данных по уравнению (3) кривую МВР сравнивали с МВР по данным аналитического фракционирования (рис. 7, кривые 3 и 4). И в этом случае наблюдается хорошее соответствие данных турбидиметрии и фракционирования. Имеющиеся небольшие расхождения кривых МВР вызваны, на наш взгляд, эффектом соосаждения, возможность которого тем значительнее, чем выше концентра-

Рис. 8. Кривые турбидиметрического титрования растворов фракций ПДЭА с $\bar{M}_n = 3300$ (A) и 1350 (B) с содержанием (г/дл):

1 — 0,015A и 0,03B; 2 — 0,015A; 3 — 0,03B; 4 — 0,0033A и 0,0066B



ции взятых для титрования растворов. Этот эффект изучали специальными опытами. Брали смесь фракций с $\bar{M}_n = 3300$ и 1350 в соотношении 1 : 2, так что концентрация высокомолекулярного компонента в смеси равнялась 0,015, а низкомолекулярного — 0,03 г/дл; общая концентрация раствора составляла 0,045 г/дл. Из рис. 8 видно, что увеличение 1 смеси (кривая 1) по сравнению с чистым высокомолекулярным компонентом (кривая 2) наступает раньше, чем начинает осаждаться чистый низкомолекулярный компонент (кривая 3). Это свидетельствует о соосаждении части низкомолекулярной фракции вместе с высокомолекулярной*. Уменьшение общей концентрации раствора до 0,1 г/дл приводит к раздельному осаждению фракций (кривая 4, рис. 8). Из всего изложенного следует, что точность методики определяется соотношением двух факторов — полноты осаждения и эффекта соосаждения. В нашем случае оптимальные условия достигаются при концентрации раствора 0,01—0,02 г/дл.

Проведенное исследование показывает на примере олигомерного ПДЭА, что метод турбидиметрического титрования достаточно чувствителен и при подборе соответствующих условий может быть, вопреки существующим предубеждениям, с успехом использован для определения МВР олигомерных систем.

Выводы

1. Проведено турбидиметрическое титрование образцов олигомерного полидиэтиленнадипината (ПДЭА) различного молекулярного веса и их фракций в системе метилэтилкетон — петролейный эфир. Получено уравнение насыщения и построена номограмма, связывающая молекулярный вес фракций с их весовой долей при определенной объемной доле осадителя.

2. Характерным для олигомеров является различие степени мутности, достигаемой при полном осаждении данной массы растворенного вещества, в зависимости от молекулярного веса. Наличие такой зависимости может быть использовано для оценки среднего молекулярного веса и должно учитываться при расчетах МВР.

3. На примере анализа МВР олигомерного ПДЭА показано, что такой метод является чувствительным, дает хорошее совпадение с данными аналитического фракционирования и может быть использован для исследования МВР олигомеров.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
21 XII 1970

* Подобный эффект для высокомолекулярного полистирола обсуждается в работах [16, 17].

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Scholtan, Makromolek. Chem., **24**, 104, 1957.
2. G. J. Howard, J. Polymer Sci., **A1**, 2667, 1963.
3. W. Rabel, K. Ueberreiter, Kolloid-Z., **198**, 1, 1964.
4. А. Е. Таврин, А. А. Гурылева, М. П. Дианов, Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, **174**, 107, 1967.
5. А. Е. Таврин, А. А. Гурылева, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1300.
6. А. А. Гурылева, Б. Я. Тейтельбаум, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 61.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **B10**, 147, 1968.
8. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Заводск. лаб., **30**, 235, 1964.
9. А. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. А. И. Шатеншнейер, 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.
11. G. V. Schulz, B. Jirgensson, Z. phys. Chem., **B46**, 105, 1940.
12. D. R. Morey, Y. W. Tamblyn, J. Appl. Phys., **16**, 419, 1945.
13. В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Можухина, Л. П. Москевич, Е. П. Пискарева, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., **A9**, 1871, 1967.
14. S. Claesson, J. Polymer Sci., **16**, 82, 193, 1955.
15. H. Campbell, P. O. Kane, J. G. Ottenwill, J. Polymer Sci., **12**, 611, 1954.
16. J. Klein, U. Wittenberger, Makromolek. Chem., **131**, 217, 1970.
17. J. Klein, U. Wittenberger, Makromolek. Chem., **122**, 1, 1969.

APPLICATION OF TURBIDIMETRIC TITRATION TO DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF OLIGOMERS, AS EXEMPLIFIED BY POLY (DIETHYLENE ADIPATE)

A. A. Guryleva, B. Ya. Teitel'baum, R. A. Shlyakhter, L. P. Moskevich

Summary

The molecular weight distribution of oligomeric poly(diethylene adipates) has been studied by turbidimetric titration. The method shows high sensitivity and good agreement with the analytical fractionation data.
