

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541.64:532.77:535

**ОПТИМИЗАЦИЯ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО  
ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА**

**Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И.,  
Подольский А. Ф.**

Рассмотрены общие принципы выбора оптимальной пары растворитель+осадитель в приближении теории единой жидкости Скотта при турбидиметрическом титровании растворов полимеров. Показано, что оптимальной парой растворитель+осадитель является комбинация плохого растворителя ( $\chi_{13} \approx 0,5$ ) с осадителем, для которого  $\chi_{23} \approx \chi_{13} + \chi_{12}$ ,  $\chi_{12} > 0$  ( $\chi$  – параметр взаимодействия Флори–Хаггинаса, а индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к растворителю, осадителю и полимеру). Представленные соображения проиллюстрированы на примере турбидиметрического титрования анионного поли- $\alpha$ -метилстиrolа в двух системах растворитель+осадитель: циклогексан + октанол и диоксан + октанол. Рассмотрены варианты устранения влияния многократно рассеянного света для турбидиметра марки ФЭТ.

В проблеме оптимизации турбидиметрического титрования растворов полимеров [1, 2] основное внимание было сосредоточено на условиях достижения полноты осаждения полимера и исключения многократного рассеяния.

Для определения ММР полимера эти условия могут оказаться недостаточными для оптимального разрешения кривой осаждения ( $\bar{M}/c_0 = f(\gamma)$ , где  $\bar{M}$  – концентрация осажденного полимера, а  $c_0$  – начальная концентрация полимера в растворе). Эти условия задаются в основном подбором пары растворитель+осадитель.

В настоящей работе проведена оптимизация осадительного турбидиметрического титрования на примере анионного поли- $\alpha$ -метилстиrolа (ПМС) в двух системах растворитель+осадитель. В работе рассмотрены также вопросы исключения многократно рассеянного света для турбидиметра марки ФЭТ.

Анализ кривой осаждения  $\bar{M}/c_0 = f(\gamma) = \varphi[\chi(\gamma)]$  провели на основе выражения для общего параметра взаимодействия  $\chi$  тройной системы полимер+жидкость (I) + жидкость (II) от объемной доли  $\gamma$  жидкости (II) и параметров парного взаимодействия  $\chi_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) компонентов в приближении единой жидкости Скотта [3]. Зависимость  $\bar{M}/c_0 = \varphi(\chi)$  предполагается известной [1].

Так как при турбидиметрическом анализе объемная доля жидких компонентов близка к 1, выражение для  $\chi$  из работы [3] можно записать в виде [4]

$$\chi = \chi_{12}\gamma^2 + (\chi_{23} - \chi_{13} - \chi_{12})\gamma + \chi_{13} \quad (1)$$

При условии  $|\Delta\chi| = |\chi_{23} - \chi_{13}| \leq |\chi_{12}| \neq 0$  и составе  $\gamma_0 = 0,5 - \Delta\chi/2\cdot\chi_{12}$  параметр  $\chi$  тройной системы принимает экстремальное значение

$$\chi_0 = \chi_{13} - \chi_{12}\gamma_0^2 \quad (2)$$

при  $\chi_{23} > 0$  – минимальное, а при  $\chi_{12} < 0$  – максимальное.

Значениям  $\gamma$ , при которых парабола  $\chi = \chi(\gamma)$  пересекает прямую  $\chi = 0,5$  ( $\theta$ -условие), отвечают  $\theta$ -смеси

$$\gamma_{\theta1, \theta2} = \gamma_0 \pm \sqrt{\gamma_0^2 - z}, \quad (3)$$

где  $z = (\chi_{13} - 0,5)/\chi_{12} \leq \gamma_0^2$ .

Примеры зависимости  $\chi(\gamma)$  при определенных  $\chi_{ij}$  (рис. 1) иллюстрируют известные экспериментальные факты: нерастворение полимера в эзотермической смеси ( $\chi_{12} < 0$ ) двух растворителей (кривая 1) или, наоборот, растворение в эндотермической смеси ( $\chi_{12} > 0$ ) нерастворителей (кривая 2) [5].

Рис. 1 (см. формулы (1)–(3)) показывает, что решающее влияние на ход зависимости  $\chi = \chi(\gamma)$  оказывает  $\chi_{12}$ . Из уравнения (1) параметры  $\chi_{23}$  и  $\chi_{13}$  выразили через экспериментально определяемые составы  $\gamma_{\theta1}$ ,  $\gamma_{\theta2}$  и параметр  $\chi_{12}$

$$\chi_{23} = 0,5 + \chi_{12}(1 - \gamma_{\theta1})(1 - \gamma_{\theta2}); \quad \chi_{13} = 0,5 + \chi_{12}\gamma_{\theta1}\gamma_{\theta2} \quad (4)$$

Составы  $\gamma_{\theta1}$ ,  $\gamma_0$ ,  $\gamma_{\theta2}$  для тройных систем (рис. 1) можно определить из зависимости

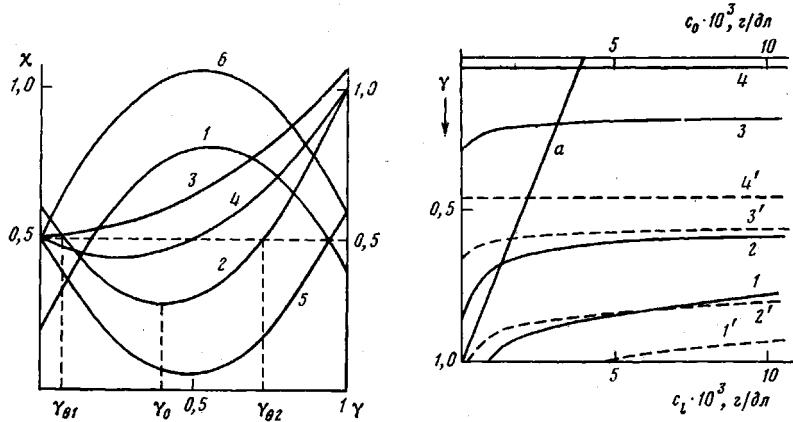


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость общего параметра взаимодействия  $\chi$  от объемной доли  $\gamma$  жидкости (II) при различных параметрах взаимодействия  $\chi_{13}$ ,  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{23}$ : 0,2; -2; 0,4 (1); 0,6; 2; 1 (2); 0,5; 0,55; 1,05 (3); 0,5; 1; 1 (4); 0,5; 2; 0,6 (5); 0,5; -2; 0,6 (6).  $\gamma_{\theta 1}$ ,  $\gamma_0$ ,  $\gamma_{\theta 2}$  (пояснения см. в тексте) относятся к кривой 2

Рис. 2. Диаграмма растворимости  $c_l$  мономолекулярного ПМС в циклогексане + октаноле (1-4) и диоксане + октаноле (1'-4'). Значения  $M \cdot 10^{-3}$ : 5 (1, 1'), 10 (2, 2'), 100 (3, 3'); 4, 4' – ( $\theta$ -составы  $\gamma_\theta=0,03$  (4) и  $\gamma_\theta=0,46$  (4')) смеси циклогексан + октанол и диоксан + октанол,  $c_0$  – начальная концентрация полимера,  $a$  – фазовая траектория [1]

второго вириального коэффициента  $A_2$  от  $\gamma$  при условии:  $A_2=0$  и экстремум  $A_2$  (рис. 12 в работе [5]). Если же  $\gamma_{\theta 1}<0$ , то значение  $\gamma_{\theta 1}$  рассчитывается из формулы  $\gamma_0=(\gamma_{\theta 1}+\gamma_{\theta 2})/2$  (см. выражение (3) для  $\gamma_0$ ). Эти же составы можно определять и при сочетании вискозиметрических и турбидиметрических данных (при  $\gamma=\gamma_0$  характеристическая вязкость полимера имеет экстремум [5], а определение  $\gamma_{\theta 2}=\gamma_0$  см. в работе [6]).

Параметр  $\chi_{12}$  определяется экспериментально из избыточной энергии смешения жидкостей [5] или оценивается по формуле [4]

$$\chi_{12} = \bar{V}_0 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (5)$$

через параметры растворимости  $\delta_1$  и  $\delta_2$  Гильдебранда [7], если между молекулами компонентов действуют только дисперсионные силы  $(\bar{V}_0 = \bar{V}_1 \bar{V}_2 / [(1-\gamma) \bar{V}_2 + \gamma \bar{V}_1]$ , где  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$  парциальны-молельные объемы жидкости I и жидкости II. В дальнейшем при расчетах мы пренебрегаем энтропийным членом параметра  $\chi_{12}$  [4], а также изменением объема жидкостей при смешении.

Таким образом, используя экспериментальные и табличные данные, а также соотношения (2)–(5), можно определить  $\chi_{ij}$  и, следовательно, рассчитать зависимость  $\chi(\gamma)$  для конкретной системы. Соотношение (1) (рис. 1) показывает, что для проведения турбидиметрического титрования полимера необходимо подбирать такую пару растворитель + осадитель с  $\chi_{12}>0$ , которая обеспечила бы плавную монотонную зависимость  $\chi$  от  $\gamma$  (с производной  $\chi' = 2\chi_{12}\gamma > 0$ ) в интервале осаждения  $\gamma_{\theta 2} \leq \gamma \leq 1$ .

Указанному условию удовлетворяет целый ряд моделей, отвечающих различным комбинациям  $\chi_{ij}$ . В частности, оно заведомо выполняется для систем, удовлетворяющих так называемой кластерной модели [4, 7]. Однако наилучшее разрешение кривой осаждения по  $\gamma$  в интервале  $0 \leq \gamma \leq 1$  ( $\gamma_{\theta 2}=0$ ) достигается на кривой 3 (рис. 1), для комбинации плохого растворителя ( $\chi_{13}=0,5$ ), с осадителем, для которого  $\chi_{23} \approx \chi_{12}+0,5$ ,  $\chi_{12}>0$  (производная  $\chi' = 2\chi_{12}\gamma > 0$ ).

Для проверки этого положения мы провели турбидиметрическое титрование одним и тем же осадителем (октанолом) растворов ПМС в термодинамически хорошем растворителе – диоксане ( $\gamma_{\theta 2}>0$ ) и в  $\theta$ -растворителе – циклогексане ( $\gamma_{\theta 2} \approx 0$ ). Условия и методика синтеза ПМС, характеристика образцов полимера методом ГПХ представлены в работах [8, 9].

Спектротурбидиметрическое титрование [10, 11] узких по ММР образцов (табл. 1) проводили на турбидиметре марки ФЭТ в системе диоксан+октанол (25°) и циклогексан+октанол (30°). Скорость добавления октанола  $w=0,44$  мл/мин, кроме оговоренного случая. Скорость перемешивания раствора  $\omega=64$  об/мин. Растворители и осадитель очищали перегонкой. Обработку спектра оптической плотности  $D(\lambda)$  для определения параметров полимерных частиц (размера, числовой и массовой концентрации) на этапах титрования проводили методом спектра мутности [12] на ЭВМ [13]. Для контроля и устранения эффекта многократно рассеянного света при титровании использовали модифицированную кювету переменной длины.

Уравнения растворимости получили по [6]

$$c_l = \exp \{-[(\gamma - \gamma_0) \cdot \sqrt{M} - B]/A\}, \quad (6)$$

Таблица 1

## Характеристика образцов ПМС по данным ГПХ [9]

Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$U = \bar{M}_w / \bar{M}_n$
ПМС-1	11	9,6	1,15
ПМС-2	41,6	34	1,22
ПМС-3	80	65	1,21

Таблица 2

Постоянные  $A$ ,  $B$  и  $\gamma_0$  уравнения растворимости (6) ПМС в смесях циклогексан + октанол и диоксан + октанол

Система	$A$	$B$	$\gamma_0$
Циклогексан+октанол	5,7	27	0,03
Диоксан+октанол	4,7	14	0,46

где  $M$  – молекулярная масса, постоянные  $A$ ,  $B$  и  $\gamma_0$  приведены в табл. 2. Так как для пары растворитель + осадитель  $\gamma_{01} \leq 0$ , то  $\gamma_0 = \gamma_{02}$  (см. уравнение (3)). Близость значения составов  $\gamma_{01} \approx \gamma_0 \approx \gamma_{02} = \gamma_0$  к нулю в циклогексане (табл. 2) позволила оценить по формуле (4) параметр взаимодействия октанола с ПМС  $\chi_{23} = 1,05$ , а  $\chi_{12} = 0,55$  и  $\chi_{12} = 0$  соответственно для пар циклогексан + октанол и диоксан + октанол рассчитали по уравнению (5) в приближении единой жидкости [3] по параметрам растворимости циклогексана, диоксана  $\delta_1 = 8,2$  и 10 и октанола  $\delta_2 = 10$  [6], допуская  $V_1 \approx V_2$ . Оценка по формуле (23) работы [1] показывает, что октанол с  $\chi_{23} = 1,05$  является достаточно эффективным осадителем.

Таким образом, из двух пар растворитель + осадитель условию оптимальности удовлетворяет смесь циклогексан + октанол, для которой приведена зависимость  $\chi = \chi(\gamma)$  (рис. 1, кривая 3).

График уравнения (6) в координатах  $\gamma - c_1$  является аналогом левой части диаграммы состояния аморфного разделения мономолекулярного ПМС и представлен на рис. 2 для систем циклогексан+октанол и диоксан+октанол. Прямая  $c = c_0 \cdot (1 - \gamma)$  представляет траекторию турбидиметрического титрования по терминологии [1]. В зависимости от системы растворитель + осадитель,  $M$  и  $c_0$  прямая  $c_0 \cdot (1 - \gamma)$  пересекает или не пересекает кривую растворимости ПМС (рис. 2, прямая  $a$ ). Если фазовая траектория турбидиметрического титрования пересекает кривую растворимости ПМС, то доля осажденного полимера будет [1]

$$\bar{M}/c_0 = 1 - c_1/c_0 \cdot (1 - \gamma), \quad (7)$$

где  $\bar{M}$  – концентрация осажденного ПМС (г/дл), определяемая методом спектра мутности [12].

Улучшение термодинамического качества растворителя (табл. 2) приводит к тому, что диаграмма ПМС в координатах  $\gamma - c_1$  опускается вниз (на рис. 2  $\gamma$  увеличивается сверху вниз).

Подстановкой соотношения (6) в (7) получили теоретические кривые осаждения полимера. Из экстремума кривых осаждения нашли аналитическую зависимость  $\bar{M}_m/c_0$  (максимальная доля осажденного ПМС) от  $M$  и  $c_0$  в смесях растворитель + осадитель

$$\bar{M}_m/c_0 = 1 - c_{lm}/c_0 \cdot (1 - \gamma_m), \quad (8)$$

где  $c_{lm}$  – растворимость (6) при  $\gamma_m = 1 - A/\sqrt{M}$ .

Рис. 3 показывает влияние качества растворителя и исходной концентрации полимера на  $\bar{M}_m/c_0$  при разных молекулярных массах. Например, при  $\lg c_0 = -2$  и  $M = 10^4$  (кривые 2)  $\bar{M}_m/c_0$  соответствует полному 100%-ному осаждению в системе циклогексан + октанол и отсутствию осаждения в системе диоксан + октанол. Рис. 3 позволяет в первом приближении выбрать оптимальную концентрацию в зависимости от термодинамического качества растворителя при турбидиметрическом титровании квазимономолекулярного ПМС.

Экспериментальные кривые осаждения образцов ПМС при различных условиях приведены на рис. 4–6.

Рис. 4 демонстрирует влияние  $c_0$  и  $l$  на  $\bar{M}_m/c_0$  в диоксане и циклогексане для ПМС-1. Величина  $\bar{M}_m/c_0$  увеличивается с ростом  $c_0$ . В случае кривой 2 на рис. 4, б неравенство  $\bar{M}_m/c_0 < 1$  является артефактом, обусловленным эффектом многократно рассеянного света [2], что доказывается увеличением  $\bar{M}_m/c_0$  при титровании растворой же концентрации в кювете с меньшей длиной  $l = 2,9$  см (кривая 2'). Рис. 4 показывает, что для низкомолекулярного образца ПМС-1 выбранные максимальные концентрации  $c_0$  еще не являются оптимальными (в смысле [1]), так как  $\bar{M}_m/c_0 < 1$ . Однако и в этом случае циклогексан является более оптимальным растворителем. Во-первых, интеграл осаждения  $\Delta\gamma \approx 0,37$  (разрешение по  $\gamma$ , следовательно, и по  $M$ ) (рис. 4, б) в циклогексане больше, чем  $\Delta\gamma \approx 0,19$  в диоксане (рис. 4, а); во-вторых,

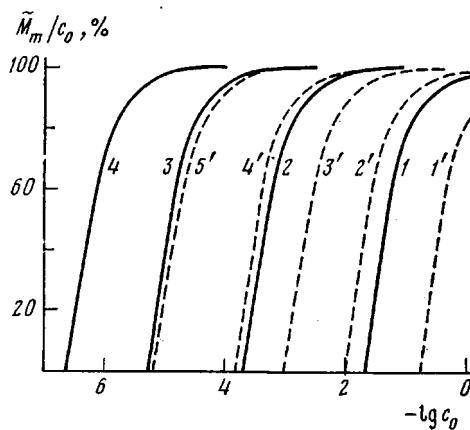


Рис. 3. Зависимость максимальной доли осажденного мономолекулярного ПМС  $\bar{M}_m/c_0$ , % при турбидиметрическом титровании циклогексановых (1–4) и диоксановых (1'–5') растворов ПМС от  $\lg c_0$  ( $c_0$  – начальная концентрация полимера в г/дл). Значения  $M \cdot 10^{-3}$ : 5 (1, 1'), 10 (2, 2'), 15 (3, 3'), 20 (4, 4'), 30 (5')

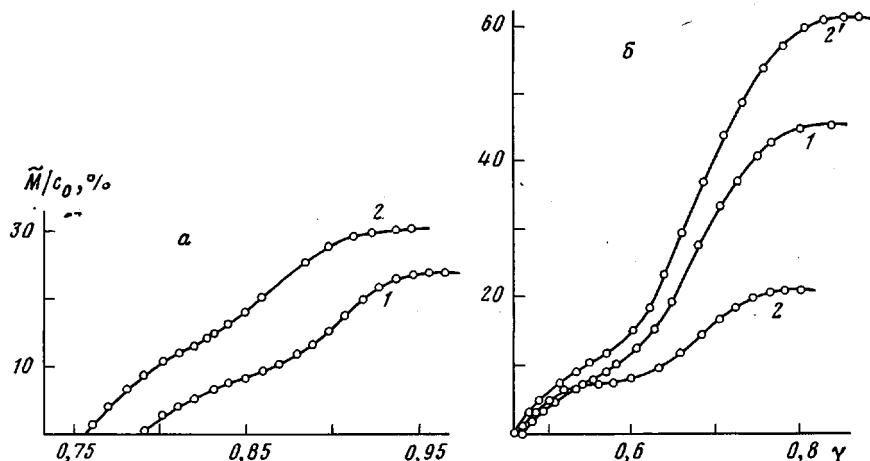


Рис. 4. Кривые осаждения октанолом ПМС-1 из раствора в диоксане (а) и циклогексане (б) при исходных концентрациях  $c_0$  0,010 (1) и 0,015 г/дл (2, 2') и длинах кюветы  $l=2,9$  (1, 1') и 4,5 см (2)

при той же и даже меньшей исходной концентрации доля осажденного полимера  $\bar{M}_m/c_0$  в циклогексане, почти в 2 раза больше, чем в диоксане (рис. 4, а, кривые 1, 2 и рис. 4, б, кривые 1, 2'). Отметим, что влияние качества растворителя на интервал  $\Delta\gamma$  показывает также диаграмма кривых растворимости (рис. 2).

Рис. 5 показывает влияние качества растворителя на кривую осаждения высокомолекулярного ПМС-3 (табл. 1). Для этих опытов концентрации  $c_0$  являются оптимальными ( $\bar{M}_m/c_0=100\%$  [1]), однако из двух растворителей более оптимальным оказывается циклогексан, потому что интервал осаждения  $\Delta\gamma$  в циклогексане почти в 2 раза больше, чем в диоксане.

Рис. 6 показывает влияние  $c_0$  на кривые осаждения ПМС-2 в системе циклогексан + октанол. С увеличением  $c_0$  при турбидиметрическом титровании в кювете одной длины  $\bar{M}_m/c_0$  уменьшается (кривые 1–3). Причина подобной зависимости – эффект многократно рассеянного света, подробно проанализированный в работе [2], где указано, что этот эффект не зависит от природы системы растворитель + осадитель + полимер, имеет универсальный характер и определяется только геометрией прибора. Доля многократно рассеянного света уменьшается или устраняется вообще уменьшением либо фактической концентрации  $c^*=c_0(1-\gamma_m)$  ( $\gamma_m$  при  $\bar{M}_m/c_0$ , рис. 6, кривые 1–3) при данном  $l$ , либо уменьшением  $l$  при данном  $c^*$  [2] (рис. 4, б и 6, кривые 2, 2'). При этом  $\bar{M}_m'/c_0$  – расчетная максимальная доля осажденного полимера при наличии многократно рассеянного света [1] стремится к истинной  $\bar{M}_m/c_0$ .

На рис. 6, а (светлые кружки) экспериментальные результаты титрования ПМС в системах диоксан + октанол и циклогексан + октанол в стандартной кювете ( $l_1=4,5$  см) турбидиметра ФЭТ описываются зависимостью

$$\bar{M}_m'/c_0, \% = -70 \cdot \lg c^* - 110, \quad (9)$$

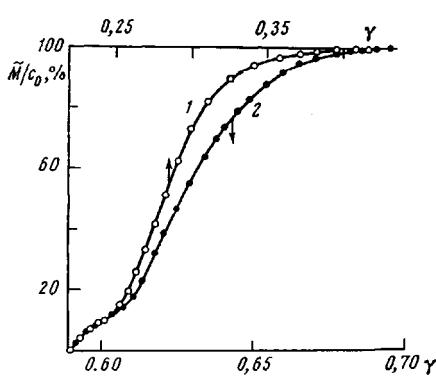


Рис. 5

Рис. 5. Кривые осаждения октанолом ПМС-3 в циклогексане (1) при  $c_0=0,0038$  г/дл,  $l=2,9$  см и диксане (2) при  $c_0=0,006$  г/дл и  $l=1,8$  см

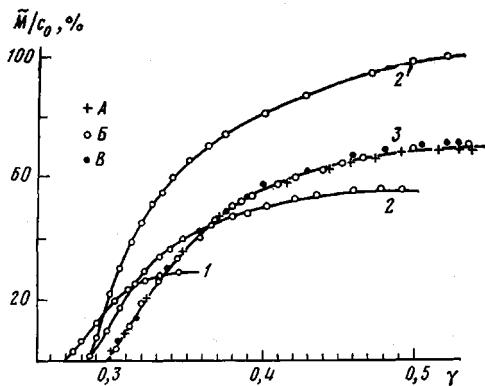


Рис. 6

Рис. 6. Кривые осаждения октанолом ПМС-2 из раствора в циклогексане при скорости добавления октанола 0,23 (A), 0,44 (B) и 1,08 мл/мин (B'):  $c_0=0,020$  (1), 0,009 (2, 2'), 0,0043 г/дл (3);  $l=2,9$  (2') и 4,5 см (1-3)

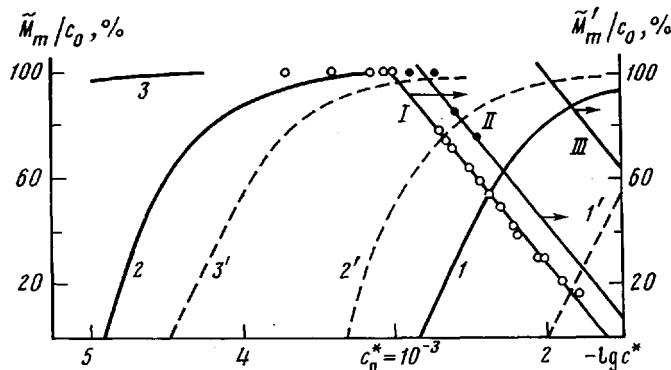


Рис. 7. Диаграмма оптимизации [1] турбидиметрического титрования узких фракций. Кривые 1-3 и 1'-3' – зависимость максимальной доли осажденного ПМС ( $M_m/c_0$ ) от  $\lg c^*$  ( $c^*$  – фактическая концентрация полимера в растворе (г/дл) в смесях: циклогексан+октанол (1-3), диксан+октанол (1'-3')). Значения  $M \cdot 10^{-3}$ : 5 (1), 10 (2), 15 (3). Прямые I-III – зависимость измеряемой максимальной доли осажденного полимера  $M'_m/c_0$  при наличии эффекта многократно рассеянного света от  $\lg c^*$ . Длина кюветы  $l$  4,5 (I), 2,9 (II) и 0,45 см (III); светлые кружки – экспериментальные результаты для  $l=4,5$  см, темные – для  $l=2,9$  см

если  $15 \leq M'_m/c_0 \leq 100\%$ . Зависимость типа (9) является «функцией прибора» [2]. Условие  $M'_m/c_0 = M_m/c_0$  реализуется при фактической концентрации  $c^* \leq c_n^* = 10^{-3}$  г/дл, где  $c_n^*$  – пороговая концентрация [2] (рис. 7).

Так как уменьшение  $l$  приводит к увеличению фактической концентрации  $c^*$  [2], то для кюветы произвольной длины  $l$  можно принять

$$c^* = c_1^* \cdot l_1/l, \quad (10)$$

где для  $l_1 = 4,5$  см  $M'_m/c_0$  зависит от  $c_1^*$  по уравнению (9). Подставляя в уравнение (10)  $l_1 = 4,5$  см и соответствующую пороговую  $c_n^* = 10^{-3}$  г/дл, получили

$$c_0 = 4,5 \cdot 10^{-3} / (1 - \gamma_m) l \quad (11)$$

Выполнение соотношения (11) подтверждает отсутствие многократно рассеянного света в эксперименте при данном  $l$ , если  $c_0$  не превышает значения, даваемого выражением (11). По выражению (11) неравенство  $M'_m/c_0 < 1$  для образцов на рис. 4, б (кривая 2) и рис. 6 (кривые 1-3) обусловлено эффектом многократно рассеянного света, а для образцов на рис. 4, а (кривые 1, 2) и рис. 4, б (кривые 1, 2') имеет термодинамическую природу [1], т. е. является истинным неполным осаждением ( $M'_m = M_m$ ). В случае низкомолекулярного ПМС (рис. 4, б, кривая 2) неравенство  $M'_m/c_0 < 1$  является следствием наложения термодинамического эффекта неполного осаждения и многократно рассеянного света.

Если объединить выражения (9) и (10), то с изменением  $l$  зависимость (9) смещается параллельно (по оси абсцисс на значение  $l/4,5$ ) (рис. 7, I-III). При уменьшении  $l$  оптическая сторона характеристической диаграммы оптимизации турбидиметрического титрования [1] смещается вправо в область больших  $c^*$ , следовательно, и больших  $c_0$ , что и требуется для оптимизации в смысле [1].

Следует отметить, что в системе циклогексан + октанол кривые осаждения ПМС не зависят от скорости добавления октанола в интервале  $0,23 \text{ мл/мин} \leq w \leq 1,08 \text{ мл/мин}$  (рис. 6, кривая 3), в отличие от системы диоксан + октанол, где турбидиметрическое титрование необходимо проводить при постоянной скорости  $w = 0,44 \text{ мл/мин}$ .

Оптимальность системы циклогексан + октанол проявляется также в том, что для нее левая («термодинамическая») ветвь диаграммы оптимизации [1] смещена в область меньших концентраций (рис. 7).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2149.
2. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 300.
3. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 268.
4. Suh K. W. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 1, p. 253.
5. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 252.
6. Urwin J. R. In: Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M. B. N. Y.-L.: Acad. Press, 1972, p. 789.
7. Suh K. W., Clarke D. H. J. Polymer Sci., 1967, v. 5, № 7, p. 1671.
8. Кленин В. И., Подольский А. Ф., Щеголев С. Ю., Шварцбурд Б. И., Петрова Н. Е. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 974.
9. Беленький Б. Г., Виленчик Л. В. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 344.
10. Кленин В. И., Угланова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
11. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1919.
12. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977, с. 177.
13. Рамазанов К., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. В кн.: Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1980, с. 42.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.VI.1981

## OPTIMIZATION OF THE PRECIPITATION TURBIDIMETRIC TITRATION OF POLY- $\alpha$ -METHYL STYRENE SOLUTIONS

Ramatyanov K. R., Khlebtsov N. G., Klenin V. I., Podol'skit A. F.

### Summary

The general principles of the choice of the optimal pair of the solvent and precipitant are discussed in the framework of the Scott theory of indivisible liquid for the turbidimetric titration of polymer solutions. The optimal pair was shown to be the combination of the poor solvent ( $\chi_{13} \approx 0.5$ ) with the precipitant with  $\chi_{23} \sim \chi_{13} + \chi_{12}$ ,  $\chi_{12} > 0$  ( $\chi$  is a Flory-Huggins interaction parameter, 1, 2, 3, indexes correspond to the solvent, precipitant and polymer, accordingly). The proposed concepts were applied to the turbidimetric titration of poly- $\alpha$ -methyl styrene in two solvent+precipitant systems: cyclohexane+octanol and dioxane+octanol. The ways of the removal of the effect of the multiply scattered light for the turbidimeter FET are discussed.

УДК 541.64:532.77

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Макогон Б. П., Ваврух А. Т.

Описан простой метод определения чисел гидратации полимеров, основанный на различии в скоростях испарения свободной и связанный воды. Измеренные числа гидратации полиэтиленоксида и полиакриламида хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами.

Вопросы гидратации представляют значительный интерес не только в плане общей теории растворов полимеров, но и при решении практических задач, связанных с использованием их водных растворов (явление снижения гидродинамического сопротивления, флоккуляция и др.).