

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):535.3

СПЕКТРОУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА*Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И.*

Изложены методические вопросы получения калибровочного уравнения растворимости и применения метода Рэйнера для определения ММР по кривой осаждения при осадительном спектротурбидиметрическом титровании растворов полимеров. На примере анионного поли- $\alpha$ -метилстиrolа показано, что моменты распределения, рассчитанные из ММР, находятся в пределах погрешности независимых определений.

Измерения мутности дисперсной полимерной системы, образующейся при фазовом разделении в процессе осадительного или температурного титрования растворов, позволяют оценить ММР полимеров [1]. В методе турбидиметрического титрования кривая мутности  $\tau(\gamma)(\tau(T))$  считается пропорциональной кривой осаждения  $X(\gamma)(X(T))$ , где  $X$  – доля полимера, переведенного в фазу осадка,  $\gamma$  – объемная доля осадителя,  $T$  – температура.

Методом спектротурбидиметрического титрования показано [2, 3], что между кривыми  $\tau(\gamma)$  и  $X(\gamma)$  не может быть строгого количественного, а в некоторых случаях и качественного согласия вследствие изменения структуры дисперсной системы при титровании. В рамках этого метода сформулированы [4] основные принципы оптимизации титрования, т. е. выполнения условия  $X_{\max}=1$ .

Кривая осаждения содержит информацию о растворимости и ММР полимера, что часто бывает достаточным для определенного круга задач. Однако наиболее полным результатом анализа является преобразование кривой осаждения в кривую ММР. Методы, рекомендованные в работе [1], имеют ряд существенных недостатков, неоднократно обсуждавшихся в литературе [5–7]. В работе [6] Рэйнер предложил новый метод преобразования, который сочетает в себе достаточную физико-химическую обоснованность с простотой процедуры обработки кривой осаждения. Возможности этого метода были продемонстрированы на примере температурного титрования ПС в метилциклогексане [7].

Данная работа посвящена преобразованию кривой осаждения осадительного титрования полимерных растворов в ММР. Рассматривается также вопрос экспериментального получения уравнения растворимости.

Сущность метода в случае осадительного титрования можно сформулировать следующим образом [6]. Принимается, что функция распределения в фазе осадка соответствует идеальному фракционированию, так что доля осажденного полимера определяется уравнением

$$X = \int_{M_1}^{\infty} f(M) dM = 1 - \int_0^{M_j} f(M) dM = 1 - W(M_j), \quad (1)$$

где  $W(M_j)$  – интегральная функция распределения. Текущее значение молекулярной массы  $M_j$  в уравнении (1) соответствует фракции, наполовину перешедшей в фазу осадка, причем растворимость ее равна полной концентрации полимера в фазе осадка. Предполагается, что неполное осаждение части функций с  $M \geq M_j$  компенсируется начавшимся осаждением фракций с  $M \leq M_j$ , и тем самым приближенно учитывается неидеальность реального процесса фракционирования.

Применим принципы метода [6] к получению уравнения растворимости мономолекулярного полимера, связывающего концентрацию насыщенного раствора  $c_i$ ,  $M$  и  $\gamma$ , которая с достаточной точностью описывается формулой

$$\gamma = -A \cdot \ln c_i / \sqrt{M} + B / \sqrt{M} + \gamma_0, \quad (2)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $\gamma_0$  – константы. Следует особо отметить, что в работе [1] существует определенный произвол в выборе пар  $\gamma$ ,  $c_i$  (при заданном  $M$ ) для определения констант

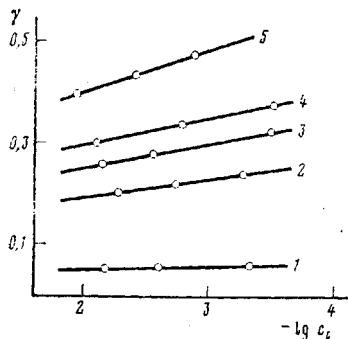


Рис. 1

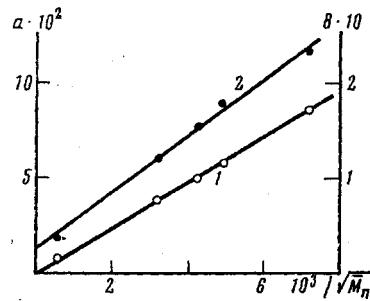


Рис. 2

Рис. 1. Построение зависимости  $\gamma = \gamma_{1/2}$  от  $-\lg c_l$  для калибровочных образцов ПМС со значениями  $\bar{M}_n \cdot 10^{-3} = 3340$  (1), 98 (2), 54 (3), 42 (4) и 19,6 (5), определенными методами ГПХ (1) и осмометрии (2–5)

Рис. 2. Зависимость коэффициентов  $a$  (1) и  $b$  (2) соотношения (5) от величины  $10^3 / \sqrt{\bar{M}_n}$

уравнения (2). Рекомендуются пары  $\gamma = \gamma_0$ ,  $c_l = c_0(1-\gamma)$ ;  $\gamma = \gamma_{1/2}$ ,  $c_l = c_0(1-\gamma)/2$ ;  $\gamma = \gamma'$ ,  $c_l = c_0(1-\gamma)$ , где  $\gamma_0$  – соответствует началу осаждения узкой фракции,  $\gamma_{1/2}$  – 50%-ному осаждению,  $\gamma'$  – точка пересечения касательной к кривой мутности с осью  $\gamma$ ,  $c_0$  – исходная концентрация титруемого раствора.

Согласно работе [6], для получения уравнения растворимости связь между  $M$  и  $\gamma_{1/2}$  узкой фракции необходимо искать из условия материального баланса [4]

$$X = 1 - c_l/c_0 \cdot (1-\gamma),$$

приняв  $X=0.5$ . Отсюда получаем, что точка  $\gamma = \gamma_{1/2}$  соответствует  $c_l = c_0(1-\gamma)/2$ .

Процедура преобразования кривой осаждения в кривую ММР заключается в следующем. Основное уравнение [6] в случае осадительного титрования следует записать в виде

$$c_l = Xc_0(1-\gamma) \quad (3)$$

Правая часть формулы (3) определяет концентрацию полимера в фазе осадка с учетом разбавления.

Подставляя в соотношение (3) уравнение растворимости (2), получаем формулу для расчета ММ фракции, осаждаемой при данном  $\gamma$  на 50%

$$M = \{(B - A \cdot \ln [Xc_0(1-\gamma)]) / (\gamma - \gamma_0)\}^2 \quad (4)$$

Этому значению  $M$  соответствует значение интегральной функции распределения  $W$  (уравнение (1))

$$W = 1 - X$$

Полученные уравнения определяют интегральную функцию распределения  $W(M)$ , из которой можно найти дифференциальную функцию и все моменты распределения.

Метод Рейнера был применен для осадительного титрования октанолом циклопексановых растворов поли- $\alpha$ -метилстирола (ПМС). Образцы ПМС получали анионной полимеризацией мономера [8]. Средневесовые  $\bar{M}_v$  и среднечисленные  $\bar{M}_n$  молекулярные массы образцов ПМС измеряли методами светорассеяния и осмометрии по стандартным методикам [9].

Спектротурбидиметрическое титрование проводили на серийном турбидиметре марки ФЭТ. Циклогексан и октанол очищали перегонкой. Для получения калибровочного уравнения растворимости (2) растворы образцов ПМС ( $\bar{M}_v/\bar{M}_n \leq 1,15$ ) титровали при трех-четырех исходных концентрациях (температура  $303 \pm 0,1$  К). Для контроля и устранения оптического эффекта [4], занижающего значения мутности, применяли модифицированную кювету прибора ФЭТ. Во всех опытах  $X_{\max} \approx 1$ , скорость добавления осадителя 0,44 мл/мин, скорость перемешивания 64 об/мин. На этапах титрования измеряли спектр оптической плотности  $D$  на пяти светофильтрах с максимумами пропускания длин волн  $0,400 \leq \lambda_{\max} \leq 0,582$  мкм. Расчет массово-объемной концентрации  $M(\gamma)$  (и доли  $X = M/c_0$ ) проводили методом спектров мутности по программе, составленной для ЭВМ с использованием аппроксимационных формул характеристических функций светорассеяния [10].

Обычно обработку турбидиметрических данных для получения постоянных уравнения (2) проводят построением [11]. Мы модифицировали методику [11] следующим образом. Растворимость калибровочных образцов ПМС определяли как  $c_l = c_0(1-\gamma)/2$  и соотносили к  $\gamma = \gamma_{1/2}$  и среднечисленной осмометрической молекулярной массе  $\bar{M}_n$ . Обработкой методом наименьших квадратов в координатах  $\gamma - \lg c_l$  (рис. 1) получали коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения

$$\gamma = -a \cdot \lg c_l + b \quad (5)$$

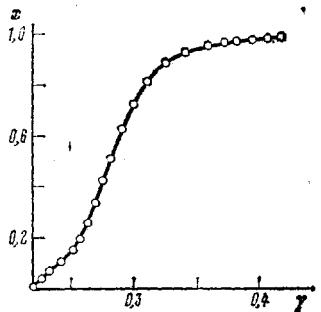


Рис. 3

Рис. 3. Кривая осаждения  $X(\gamma)$  образца ПМС ( $\bar{M}_n \approx 7 \cdot 10^4$ ) октанолом из циклогексанового раствора ( $X = \bar{M}/c_0$ ,  $c_0 = 0,0038$  г/дл)

Рис. 4. Интегральная кривая ММР образца ПМС с  $\bar{M}_n \approx 7 \cdot 10^4$

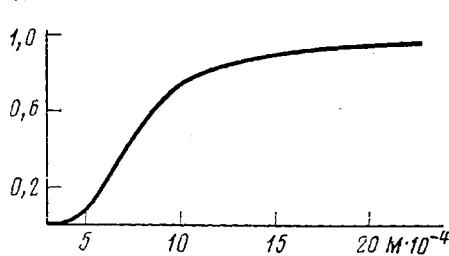


Рис. 4

Найденные коэффициенты  $a$  и  $b$  являются линейными функциями  $1/\sqrt{\bar{M}_n}$  (рис. 2), что позволяет найти постоянные  $A=6,4$ ,  $B=29$  и  $\gamma_0=0,03$  уравнения растворимости анионного ПМС в системе циклогексан – октанол.

Преобразование кривой осаждения (рис. 3) провели по следующей схеме. Нормированную кривую осаждения  $X(\gamma) = \bar{M}/c_0$  (рис. 3) разбили на  $N$  равных частей ( $N=20$ ). Если  $i$  – номер фракции, то  $X=i/N$ . При этом кумулятивная весовая доля полимера  $W=1-i/N$  (по уравнению (1)), а весовая доля каждой фракции однаакова ( $\Delta W=\Delta X=1/N$ ). Значения ММ, соответствующей кумулятивной весовой доле, определяли в средней точке отрезка (фракции) с координатами  $\gamma=(\gamma_{i+1}+\gamma_i)/2$  и  $X=(i-0,5)/N$  по формуле (4). Моменты распределения  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_z$  вычисляли по формулам

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= 1 / \sum \Delta W_i M_i = N / \sum 1/M_i \\ \bar{M}_w &= \sum \Delta W_i M_i = \sum M_i / N. \\ \bar{M}_z &= \sum \Delta W_i M_i^2 / \sum \Delta W_i M_i = \sum M_i^2 / \sum M_i\end{aligned}$$

Для ускорения и автоматизации обработки данных спектротурбидиметрического титрования составили программу на ЭВМ для любых систем полимер – растворитель – осадитель. Входные параметры программы – константы  $A$ ,  $B$ ,  $\gamma_0$  уравнения растворимости полимера в паре растворитель – осадитель,  $c_0$  – начальная концентрация титруемого раствора,  $N$  – число разбиений кривой осаждения и  $N+1$  значение

#### Молекулярные характеристики образцов ПМС

Образец №	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	Спектротурбидиметрическое титрование			Осмометрия и светорассеяние		
1	20	22	1,10	20,8	–	–
2	73	87	1,19	69	84	1,22
3	112	128	1,14	98	110	1,12
4	137	169	1,23	147	167	1,14

объемной доли осадителя  $\gamma$ . Выходные параметры – интегральная функция ММР  $W=W(M)$ , моменты  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$  и параметры полимолекулярности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$ .

Моменты распределения  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  интегральной кривой ММР (рис. 4) образцов ПМС, полученной из кривой осаждения, приведены в таблице. Таблица показывает, что для всех исследованных образцов значения  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ , полученные методом спектротурбидиметрического титрования, отличаются на величину, меньшую 14% от данных осмометрии и светорассеяния, т. е. находятся в пределах погрешности их определения независимыми методами.

Авторы выражают А. Ф. Подольскому благодарность за предоставленные образцы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гизекус Х. В кн.: Фракционирование полимеров / Под ред. Кантона М. М.: Мир, 1971.
- Кленин В. И., Угланова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
- Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1949.
- Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 21, № 9, с. 2149.

5. *Cornet C. F.* Polymer, 1968, v. 9, № 1, p. 7.
6. *Rayner M. G.* Polymer, 1969, v. 10, № 10, p. 827.
7. *Peaker F. W., Rayner M. G.* Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 1, p. 107.
8. Кленин В. И., Подольский А. Ф., Щеголев С. Ю., Шварцбурд Е. И., Петрова Н. Е. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 974.
9. Методы исследования полимеров / Под ред. Аллена П. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 334 с.
10. Рамазанов К., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. В кн.: Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1980, с. 42.
11. *Urwin J. R.* In: Light scattering from polymer solutions / Ed. by Huglin B. B. N. Y.-L.: Acad. Press, 1972, p. 789.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
9.III.1982

## SPECTROTURBIDIMETRIC DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLY- $\alpha$ -METHYL STYRENE

*Ramazanov K. R., Khlebtsov N. G., Klenin V. I.*

### Summary

The methodological problems of derivation of the calibration equation of solubility and application of Reiner method for the determination of MMD according the precipitation curve during precipitative spectroturbidimetric titration of polymer solutions are discussed. It is shown for anionic poly- $\alpha$ -methyl styrene that the distribution moments calculated from MMD are in limits of the error of independent determinations.

УДК 541.64:543.422.4

## ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА ПРИВИВКИ И СОСТАВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА СОЧЕТАНИЕМ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

*Постников В. А., Дукин Н. Ю., Кофман В. Л.*

Методами ИК-спектроскопии пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения изучены спектры N-акрилоил- $\beta$ -аланина и акриламида, привитые на полиэтилен. Оценен состав привитых сополимеров. Определены константы сополимеризации равные  $r_1=0,8\pm 0,1$  и  $r_2=1,4\pm 0,3$  соответственно.

Модификацию поверхности полимерных материалов посредством прививки различных мономеров широко используют в настоящее время для придания новых свойств полимерным подложкам [1, 2]. Свойства поверхности таких материалов зависят от характера протекания прививки – образования привитых сополимеров на поверхности полимерной подложки или прививки внутри полимерной матрицы, а также от состава привитого сополимера.

Как правило, степень прививки в таких системах мала и традиционные методы определения состава привитых сополимеров оказываются мало эффективными. В настоящей работе методами ИК-спектроскопия пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) определен состав сополимеров акриламида (I) и N-акрилоил- $\beta$ -аланина (II), образующихся при их прививке на ПЭ, и проведена оценка характера прививки.

Образцами служили привитые сополимеры ПЭ (толщина исходной пленки 40 мкм) с I [3], II, а также системы, получающиеся при их совместной прививке на ПЭ. ИК-спектры пропускания и МНПВО регистрировали на спектрофотометре «Перкин – Элмер 599». Спектры МНПВО снимали на приставке с кристаллом KRS-5 с углом падения 45°.

Измерения величин оптической плотности проводили для аналитических полос поглощения ПЭ при 720 см<sup>-1</sup> (веерные колебания C–H), I при 1650 см<sup>-1</sup> (валентные колебания C=O, полоса Амид I) и II при 1650 см<sup>-1</sup> и 1550 см<sup>-1</sup> (полосы Амид I и Амид II). В привитых сополимерах оптическую плотность  $D_{\text{I}}^{1650}$  определяли из соотношения  $D_{\text{I}}^{1650} = D^{1650} - \alpha D_{\text{II}}^{1550}$ , где  $D^{1650}$  – суммарное поглощение I и II, а зна-