

УДК 541(64+24)

**СПЕКТРОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИАКРИЛАМИДА**

***Рамазанов К. Р., Кленин С. И., Кленин В. И.,
Новичкова Л. М.***

Подобраны система водно-ацетоновая смесь (растворитель)+диоксан (осадитель) и условия проведения спектротурбидиметрического титрования полиакриламида, которые удовлетворяют критерию оптимальности. Получено калибровочное уравнение растворимости полимера, которое использовано для оценки ММР примененным методом.

Полиакриламид (ПАА) и сополимеры акриламида имеют широкое народнохозяйственное значение. ПАА используют в текстильной, бумажной, пищевой, горнорудной, нефтедобывающей, угольной промышленности, в медицине, коммунальном и сельском хозяйстве. Как показывает практика, технологические свойства ПАА зависят от ММ и ММР [1].

Цель данной работы – разработка метода спектротурбидиметрического титрования (СТТ) для оценки ММР образцов ПАА: подбор системы растворитель+осадитель, условий проведения эксперимента, нахождение калибровочного уравнения растворимости.

Описание метода СТТ приведено в работах [2, 3]. В работах [4, 5] сформулированы принципы оптимизации метода.

Выбор растворителей ПАА весьма ограничен. Наиболее распространенный растворитель – вода. Для ПАА вода – термодинамически хороший растворитель [6].

В качестве осадителей выбрали ацетон, диоксан, ТГФ.

В предварительных опытах по подбору системы растворитель+осадитель для ПАА установили непригодность простой комбинации вода+осадитель (ацетон, диоксан, ТГФ) по следующим причинам: наблюдали кинетические изменения мутности в процессе титрования; максимальная доля осажденного полимера составляла примерно $\bar{M}_m/c_0 = 20-30\%$ (c_0 – исходная концентрация титруемого раствора); значения волнового экспонента находились в области $n > 2,4$. В методе СТТ предпочтительно, чтобы размеры частиц осажденного полимера находились в диапазоне, для которого выполняется условие $n \leq 2,4$. В этом случае масса осажденного полимера \bar{M} в меньшей степени зависит от размера частиц и их относительного показателя преломления m [4, 7].

Таким образом, система вода+осадитель при турбидиметрическом титровании водных растворов ПАА не удовлетворяет как термодинамическому, так и структурному критерию ($0 < n \leq 2,2$) [4].

Поэтому на основании выполненных исследований в качестве растворителя применили смесь вода+ацетон ($\gamma_1=0,3$ – объемная доля ацетона), в качестве осадителя – диоксан. Объемная доля диоксана γ_0 в начале осаждения высокомолекулярного ПАА имеет значение, близкое к нулю, что свидетельствует о близости подобранной смеси вода+ацетон к θ -составу и соответствует результатам оптимального СТТ для другой системы [8].

Акриламид очищали перекристаллизацией из бензола. Элементный и газохроматографический анализ, определение зольности и температуры плавления, а также гидрирование двойных связей показали практическое отсутствие примесей в акрил-

Таблица 1

Значения констант a и b распределения Тунга и средних ММ образцов ПАА

Образец	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	Опыт *, №	Спектротурбидиметрические данные					M_w/M_n	M_z/M_w		
			$a \cdot 10^4$	b	$M \cdot 10^{-4}$						
					M_n	M_w	M_z				
ПАА-1	13	1	—	—	11	19	32	1,7	1,6		
ПАА-2	105	1	0,0083	1,0	33	120	210	3,6	1,8		
ПАА-3	8	2	0,25	0,93	2,2	8,8	17	4,0	1,9		

* Номера опытов в табл. 1 и 2 соответствуют номерам кривых на рис. 2—5.

амиде. При получении низкомолекулярного образца ПАА-1 в амиловом спирте в качестве инициатора использовали систему перекись бензоила — диметиланилин. Полимеризация протекала с выделением ПАА-1 в осадок.

Образцы ПАА-2 и ПАА-3 получали в воде при инициировании полимеризации соответственно системой персульфат калия — метабисульфит натрия с солями трехвалентного кобальта.

Реакцию полимеризации проводили в атмосфере аргона при 293 ± 2 К в течение 1–5 ч; выход полимера составлял 70–100%. Образцы ПАА очищали диализом и пересаждением из воды этиловым спиртом, сушили в вакууме без нагревания. Элементный состав образцов в пределах погрешности методов (1–2%) соответствовал теоретическому. Молекулярные характеристики, определенные методом седиментации и диффузии [9], приведены в табл. 1.

Для приготовления исходного раствора ПАА навеску 0,05 г растворяли в 100 мл дистиллированной воды, перемешивая магнитной мешалкой при комнатной температуре.

Ацетон и диоксан предварительно очищали перегонкой.

Нужную концентрацию титруемого водно-ацетонового раствора готовили разбавлением водой и ацетоном исходного водного раствора. При этом смесь воды и ацетона ($\gamma_1=0,3$) считали единым растворителем.

СТТ водно-ацетоновых растворов ПАА диоксаном проводили на турбидиметре марки ФЭТ. Температура титрования $298 \pm 0,1$ К. Скорость подачи осадителя 0,44 мл/мин. Систему перемешивали до начала осаждения полимера со скоростью $w=96$ об/мин, а с начала осаждения полимера с $w=64$ об/мин и затем поддерживали w постоянной в течение всего процесса титрования.

Для контроля и устранения эффекта оптического взаимодействия частиц [4, 5], снижающего мутность τ (следовательно, и расчетное \bar{M}), использовали кювету переменной толщины [8].

Спектр оптической плотности $D(\lambda)$ получали с использованием пяти светофильтров в интервале длин волн $0,4 \leq \lambda \leq 0,582$ мкм при каждом значении объемной доли диоксана γ . На время измерения $D(\lambda)$ подачу осадителя прекращали. Перед измерением $D(\lambda)$ смесь перемешивали в течение 1 мин с момента выключения дозатора, после чего отключали и мешалку.

Показатель преломления ПАА $\mu=1,51$ определяли по методике работы [10]. Измерения на рефрактометре ИРФ-22 показали, что показатель преломления дисперсионной среды μ_0 подчиняется закону аддитивности $\mu_0=1,35(1-\gamma)+1,42\gamma$ (рис. 1).

Обработку экспериментальных данных проводили по методу спектра мутности [7] на ЭВМ по программе [11] с учетом вариации μ_0 , относительного показателя преломления ПАА $m=\mu/\mu_0$ и параметра S в выражении для концентрации осажденного полимера \bar{M} [3] от объемной доли диоксана γ (рис. 1). Для каждого экспериментального значения γ вычисляли параметры коллоидной системы n , \bar{M} , \bar{M}/c_0 , $\lg N$, τ , \bar{r}_λ , где N — число частиц в см^3 , τ — мутность системы (см^{-1}), \bar{r}_λ — средний радиус частиц (мкм).

На рис. 2 приведена типичная зависимость экспериментальных значений волнового экспонента n и среднего радиуса \bar{r}_λ полимерных частиц в процессе СТТ растворов ПАА. Увеличение средних размеров частиц связано, по-видимому, с коагуляцией [3].

При СТТ с увеличением исходной концентрации образцов ПАА растет мутность (рис. 3, б, 4, б, 5), концентрация (рис. 3, а, 4, а, 5) и максимальная доля \bar{M}_m/c_0 осажденного полимера в конце титрования (табл. 2). Концентрация $c_0=0,007$ г/дл (ПАА-1), 0,003 г/дл (ПАА-2) и 0,005 г/дл (ПАА-3) уже близка к оптимальной, так как достигаются условия $\bar{M}_m/c_0=70-100\%$ (табл. 2).

При титровании ПАА-3 в стандартной кювете (длина кюветы $l=4,5$ см) турбидиметра ФЭТ (рис. 5, табл. 2) \bar{M}_m/c_0 уменьшается с ро-

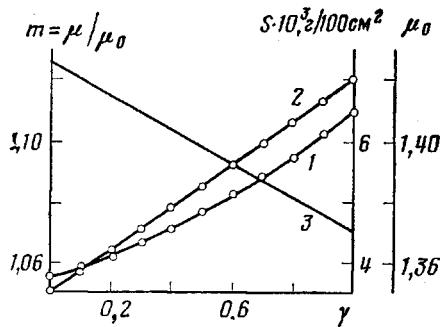


Рис. 1

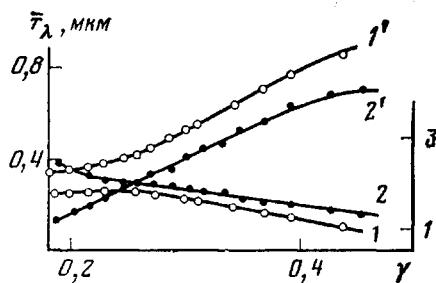


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость функции физических констант S [3] (1), показателя преломления дисперсионной среды μ_0 (2) и относительного показателя преломления ПАА m (3) от объемной доли диоксана γ (показатель преломления ПАА $\mu=1,51$)

Рис. 2. Зависимость волнового экспонента n (1, 2) и среднего радиуса частиц \bar{r}_λ (1', 2') при титровании водно-акетоновых растворов ПАА-1 исходной концентрации $c_0=0,007$ (1, 1') или 0,005 г/дл (2, 2') от объемной доли диоксана γ

стом навески полимера. Такая антибатная зависимость \tilde{M}_m/c_0 от c_0 — следствие проявления эффекта оптического взаимодействия частиц [4, 5].

Для определения воспроизводимости результатов титрования одну порцию раствора $c_0=0,005$ г/дл ПАА-3 в водно-акетоновой смеси разделили на три и оттитровали независимо. На рис. 5 показаны кривые мутности и осаждения в параллельных опытах. Максимальная погрешность определения \tilde{M} в этих опытах не превышает 8%.

Для определения уравнения растворимости ПАА использовали данные СТТ образцов ПАА-1, ПАА-2 и ПАА-3 различной молекулярной массы M_{SD} (табл. 1) при различных исходных концентрациях (рис. 3—5).

За характеристику условия осаждения образца при данной концентрации c_0 выбрали значение $\gamma=\gamma_{\text{ос}}$, соответствующее $\tilde{M}_m/2$ кривой осаждения.

Растворимость c_i образцов ПАА при различных c_0 и $\gamma=\gamma_{\text{ос}}$ определяли как $c_i=c_0(1-\gamma)/2$. Обработкой турбидиметрических данных по методике работы [12] нашли значения констант $A=8$, $B=20$, $\gamma_0=0,075$ калибровочного уравнения растворимости ПАА в смеси (вода+акетон)+диоксан:

$$\gamma = -A \ln c_i / \sqrt{M} + B / \sqrt{M} + \gamma_0, \quad (1)$$

где M — ММ образцов ПАА.

Преобразование кривой осаждения в ММР проводили методом Рэйнера [13]. Ниже приведено основное уравнение для любой осаждаемой

Условия и результаты спектротурбидиметрического титрования образцов ПАА

Таблица 2

Образец	Опыт *, №	Длина кюветы l , см	$c_0 \cdot 10^4$, г/дл	\tilde{M}_m/c , %
ПАА-1	1	2	70	94
	2	4,5	50	74
	3	4,5	30	67
	4	4,5	16	62
ПАА-2	1	2	30	83
	2	2	25	80
	3	4,5	16	70
ПАА-3	1	4,5	100	60
	2	4,5	50	70
	3	4,5	50	67
	4	4,5	50	67

* Номера опытов в табл. 1 и 2 соответствуют номерам кривых на рис. 2—5.

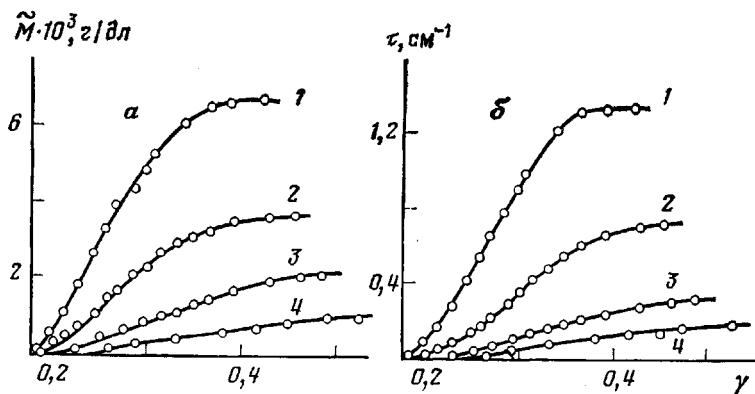


Рис. 3. Кривые осаждения $\tilde{M}(\gamma)$ (а) и мутности $\tau(\gamma)$ (б) водно-ацетонового раствора ПАА-1 исходной концентрации 0,007 (1), 0,005 (2), 0,003 (3) и 0,0016 г/дл (4). Длина кюветы $l=2$ (1) или 4,5 см (2-4)

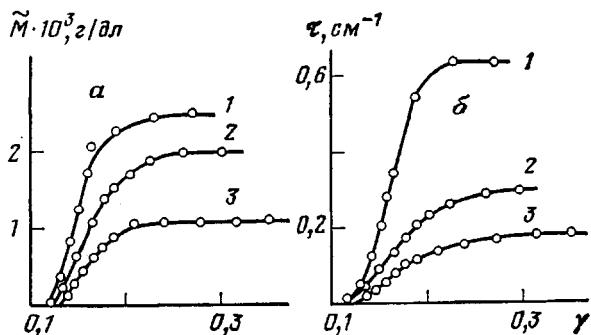


Рис. 4. Кривые осаждения $\tilde{M}(\gamma)$ (а) и мутности $\tau(\gamma)$ (б) водно-ацетонового раствора ПАА-2 исходной концентрации 0,003 (1), 0,0025 (2), 0,0016 г/дл (3) в кювете $l=2$ (1, 2) или 4,5 см (3)

фракции полимолекулярного ПАА [13, 14]

$$c_i = X c_0 (1 - \gamma), \quad (2)$$

где $X = \tilde{M}/c_0$.

Подставляя формулу (2) в уравнение (1), получили выражение для расчета ММ фракции, осаждаемой при данном γ и доле осажденного ПАА X

$$M = \{(B - A \ln[X c_0 (1 - \gamma)]) / (\gamma - \gamma_0)\}^2 \quad (3)$$

При значениях X и M строили интегральную функцию распределения $W(M) = 1 - X$, из которой можно получить дифференциальную и все моменты распределения. Преобразование оптимизированной кривой осаждения $X = \tilde{M}/c_0$ ПАА-1 ($\tilde{M}_m \approx c_0 = 0,007$ г/дл; рис. 3, а, кривая 1; табл. 2) в ММР и расчет M_n , M_w и M_z проводили по алгоритму, приведенному в работе [15]. По этой же методике получили неполные интегральные функции распределения $W(M)$ из кривых осаждения образцов ПАА-2 и ПАА-3 (рис. 4, а, кривая 1; рис. 5, кривая 2), где максимальные значения \tilde{M}_m/c_0 достигались соответственно при концентрациях 0,003 и 0,005 г/дл.

Для определения моментов ММР и средних значений ММ в случае неполного осаждения образцов ПАА интегральные функции ММР аппроксимировали распределением Тунга [16]

$$W = 1 - \exp[-aM^b], \quad (4)$$

где a и b — константы.

На рис. 6 приведены экспериментальные данные для образцов ПАА-2 и ПАА-3; кривые соответствуют распределению Тунга (4). Значения кон-

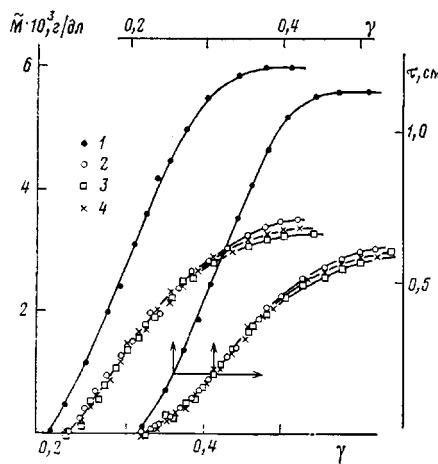


Рис. 5

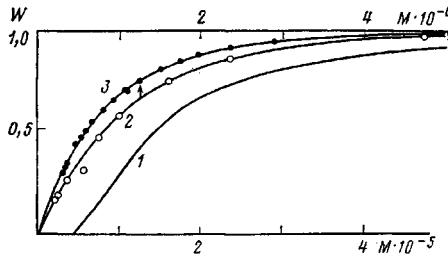


Рис. 6

Рис. 5. Кривые осаждения $\tilde{M}(\gamma)$ и мутности $\tau(\gamma)$ диоксаном из водно-ацетоновых растворов ПАА-3 исходной концентрации: 0,01 (1) и 0,005 г/дл (2–4 – параллельные опыты) в кювете длиной $l=4,5$ см

Рис. 6. Интегральные кривые ММР образцов ПАА-1 (1), ПАА-2 (2) и ПАА-3 (3) стант аппроксимирующей функции Тунга (4) и средние ММ приведены в табл. 1.

Благодарим В. И. Курлянкину за предоставленный образец ПАА-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Molyneux P.* In: *Water. A Comprehensive Treatise* / Ed. by Franks F. N. Y.-L.: Plenum Press, 1975, v. 4, p. 569.
2. Кленин В. И., Угланова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
3. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1919.
4. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2149.
5. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 300.
6. Кленина О. В., Прозорова М. Ю., Кленин В. И., Аксельрод Г. З. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 292.
7. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977, с. 177.
8. Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И., Подольский А. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2638.
9. Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Быкова Е. Н., Новичкова Л. М. В кн.: Тез. докл. на XIX Научн. конф. ИВС АН СССР, 1979, с. 93.
10. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, № 5, с. 794.
11. Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Коллоидн. ж., 1983, т. 45, № 3, с. 473.
12. *Urwin J. R.* In: *Light scattering from polymer solutions* / Ed. by Huglin B. B. N. Y.-L.: Acad. Press., 1972, p. 789.
13. *Rayner M. G.* Polymer, 1969, v. 10, № 10, p. 827.
14. Щеголев С. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983. 350 с.
15. Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1108.
16. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.–Л.: Наука, 1965, с. 267.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
7.IX.1982

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

SPECTROTURBIDIMETRIC TITRATION FOR EVALUATION OF MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF POLYACRYLAMIDE

Ramazanov K. R., Klenin S. I., Klenin V. I., Novichkova L. M.

С u m m a r y

The water-acetone mixture (solvent) + dioxane (precipitant) system has been chosen as well as conditions of spectroturbidimetric titration of polyacrylamide fulfilling the optimization criterion. The calibration equation of polymer solubility was derived and used for evaluation of MMD by this method.