

УДК 541.64 : 547.39

**СПЕКТРОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПОЗИЦИОННОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА –
2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН**

*Барабалов В. П., Курмаева А. И., Ведихина Л. И.,
Аввакумова Н. И.*

Оценена молекулярная и композиционная неоднородности полiamфолитов акриловая кислота – 2-метил-5-винилпиримидин различных составов и молекулярных масс методом спектротурбидиметрического титрования. Проведено фракционирование сополимеров в системе метанол – толуол. Установлено, что в системе метанол – диэтиловый эфир осаждение сополимеров осуществляется главным образом по составу, а в системе метанол – толуол – по молекулярной массе.

Метод спектротурбидиметрического титрования растворов полимеров [1, 2] в последнее время широко используют для исследования ММР [3, 4]. Для сополимеров, наряду с присущей гомополимерам неоднородностью макромолекул по молекулярной массе, имеет место композиционная неоднородность (неоднородность по химическому составу). Так как осаждение синтетических сополимеров в процессе титрования может осуществляться по целому ряду параметров, то использование метода спектротурбидиметрического титрования для анализа сополимеров связано со сложностью выбора систем растворитель – осадитель. В этом плане поиск новых, чувствительных лишь к одному параметру систем необходим и актуален при исследовании сополимеров. Отметим, что в литературе практически нет работ, касающихся использования метода спектротурбидиметрического титрования для исследования композиционной неоднородности полiamфолитов.

Цель настоящей работы — подбор систем растворитель — осадитель, в которых осаждение сополимеров акриловая кислота – 2-метил-5-винилпиримидин (АК – МВП) осуществляется преимущественно либо по составу, либо по молекулярной массе; оценка молекулярной и композиционной неоднородностей сополимеров.

Сополимеры АК – МВП получены радикальной сополимеризацией свежеперегнанных мономеров в толуоле (суммарная концентрация сомономеров ~50 вес.%) в атмосфере азота. Полимеризацию инициировали термораспадом динитрила азобис-изомасляной кислоты (0,2 вес.%) при 60°. ДАК многократно перекристаллизовывали из метилового спирта. АК, МВП и растворители очищали по известным методикам [5, 6]. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из метанола в диэтиловый эфир и сушили до постоянного веса в вакууме при 30–40°. Средний состав полимеров рассчитывали по результатам элементного анализа на азот, по содержанию пиридиновых групп, определенных спектрофотометрически в 1 н. растворе H_2SO_4 (по максимуму поглощения в УФ-области спектра), и карбоксильных групп, определенных обратным титрованием. Состав фракций определяли спектрофотометрически. Молекулярные массы сополимеров и некоторых фракций, определенные методом равновесия в тонком слое с помощью ультрацентрифуги «Beckman», приведены в табл. 1 и 2. Молекулярные массы всех фракций находили по формуле [7] $[\eta]=9,7 \cdot 10^{-5} M_v^{0,78}$ на основании данных по вязкости растворов сополимеров в 1 н. $NaCl$ при $pH=1,1$ (25°). Молекулярные массы СП-1 и СП-2 рассчитывали на основании измерений их вязкости (в 0,1 н. растворе $NaCl$ при $pH=1,1$, 25°) по формуле [7] $[\eta]=8 \cdot 10^{-6} M_v^{0,95}$. Полиакриловую кислоту (ПАК) получали полимеризацией 10%-ного раствора акриловой кислоты в бензоле в присутствии ДАК (0,2 вес.%) в

Таблица 1

Характеристики исходных сополимеров акриловая кислота – 2-метил-5-винилпиридин

Образец	Содержание звеньев АК в сополимере, мол. %	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
СП-1	6,0	1,80	930	—
СП-2	12,2	2,70	1590	—
СП-3	21,3	1,30	—	200
СП-4	27,1	0,73	—	111
СП-5	43,0	0,90	166	—
СП-6	53,5	0,38	—	93
СП-7	66,0	0,28	—	—
СП-8	80,0	0,40	—	—

Таблица 2

Фракционирование сополимера АК – МВП (СП-5)

Фракция	w_i	Кумулятивная весовая доля, C^*_i	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	Содержание звеньев АК, мол. %
СП-Ф1	0,4942	0,7544	1,45	229	—	43,3
СП-Ф11	0,2579	0,871	1,25	256	254	44,3
СП-Ф111	0,1184	0,9408	1,30	270	—	43,9
СП-Ф112	0,0477	0,8578	1,24	253	—	44,5
СП-Ф113	0,0918	0,7880	1,18	237	—	44,2
СП-Ф12	0,1651	0,6595	1,07	209	218	42,6
СП-Ф13	0,0682	0,5429	0,97	183	—	43,8
СП-Ф2	0,1434	0,4371	0,89	164	134	42,8
СП-Ф3	0,2649	0,2329	0,66	110	117	43,1
СП-Ф31	0,1815	0,2747	0,70	119	—	42,5
СП-Ф32	0,0844	0,1417	0,55	89	—	43,3
СП-Ф4	0,0789	0,0611	0,38	53	55	44,2
СП-Ф5	0,0216	0,0108	0,28	36	—	42,5

$$* C_i = \frac{1}{2} w_i + \sum_{j=1}^{i-1} w_j.$$

атмосфере азота при 60° в течение 2 ч. Полученный полимер после двукратного переосаждения из этанола в диэтиловый эфир сушили в вакууме. Молекулярная масса ПАК, определенная вискозиметрически в диоксане при 30° [8], составляла 160 000. Поли-2-метил-5-винилпиридин получали полимеризацией в массе в атмосфере азота при 60°. Инициатор – ДАК (0,02 вес.-%). После двукратного переосаждения из метанола в диэтиловый эфир полимер сушили в вакууме. Молекулярная масса ПМВ, рассчитанная по величине характеристической вязкости в метаноле при 25° [9], составляла 300 000.

Спектротурбидиметрическое титрование растворов полимеров проводили на серийном фотоэлектротурбидиметре ФЭТ при скорости подачи осадителя 1,07 и 0,42 мл/мин, температуре 25±0,1° и скорости перемешивания 96 об/мин (по три-четыре опыта для каждого полимера). Измеряли оптическую плотность для шести светофильтров в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}597$ нм для данной объемной доли осадителя γ . Наклон прямых построения $\lg D - \lg \lambda$ $n = -(d \lg D / d \lg \lambda)$ связан с размером образовавшихся полимерных частиц и их концентрацией. При обработке результатов спектротурбидиметрического титрования растворов полимеров использовали табуляции характеристических функций светорассеяния: волнового экспонента n , коэффициента светорассеяния K , структурного фактора V от относительного размера частиц α и относительного показателя преломления частиц m [10]. Расчет среднего радиуса частиц \bar{r}_λ и концентрации частиц (числа частиц) в единице объема N производили по следующим формулам:

$$\bar{r}_\lambda = \alpha \lambda_{cp} / 2 \pi \mu_0 \quad (1)$$

$$N = 1,26 \cdot 10^{17} \frac{\tau_\gamma}{(\lambda')^2 K \alpha^2}, \quad (2)$$

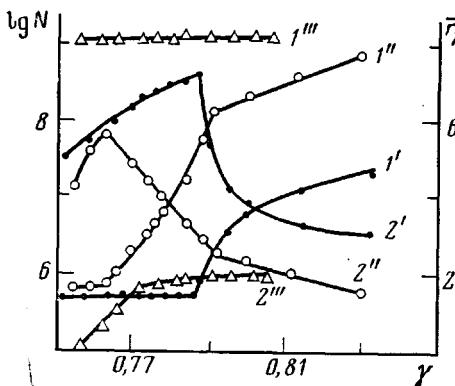


Рис. 1

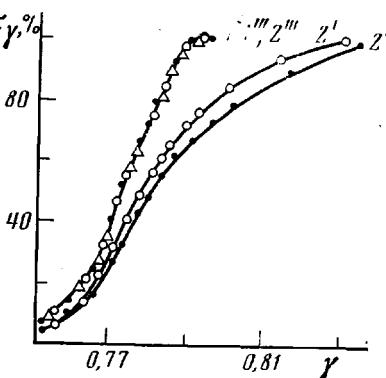


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость \bar{r}_λ ($1'-1'''$) и $\lg N$ ($2'-2'''$) от γ для трех параллельных опытов.
Здесь и на рис. 2 система СП-Ф1 – метанол – толуол

Рис. 2. Кривые растворимости ($1'-1'''$) и мутности ($2'-2'''$) для трех параллельных опытов

где $\lambda' = \lambda_{cp}/\mu_0$ – длина волны в растворителе, $\lambda_{cp} = 490$ нм. Массу осажденного полимера M_γ и мутность τ_γ рассчитывали с учетом разбавления раствора при титровании осадителем:

$$M_\gamma = S_\gamma V \tau_\gamma \quad (3)$$

$$\tau_\gamma = 2,3 D_{490}/l(1-\gamma) \quad (4)$$

Постоянные S_γ в уравнении (3) определяли с учетом физико-химических свойств исследуемых систем полимер – растворитель – осадитель по формуле [10]: $S_\gamma = -d_0 \lambda' / 2302,4(m_1 - 1)\lambda_0$, где d_0 – плотность, m_1 – относительный показатель преломления полимера в конденсированном состоянии, $\lambda_0 = 546,07$ нм. Показатели преломления дисперсионной среды μ_0 (для соответствующих соотношений растворителя и осадителя) определяли на рефрактометре ИРФ-23 при $25 \pm 0,1^\circ$. Из-за трудности определения показателей преломления сополимеров и степени набухания полимерных частиц был проведен расчет M_γ , \bar{r}_λ и N для СП-3, СП-5 и АК при значениях $m = 1,05, 1,10$ и $1,15$. Абсолютные значения M_γ , \bar{r}_λ и N несколько изменились, но характер зависимостей данных параметров системы от γ сохранялся при различных значениях m . Ввиду этого в дальнейшем весь расчет проводили только для $m = 1,1$. Строили кривые растворимости $M_\gamma = f(\gamma)$ и кривые мутности $\tau_\gamma = f'(\gamma)$, где $M_\gamma = M_\gamma \cdot 100/M_{\gamma \text{ макс}}$ и $\tau_\gamma = \tau_\gamma \cdot 100/\tau_{\gamma \text{ макс}}$.

Исследование формирования дисперсной фазы при спектротурбидиметрическом титровании растворов сополимеров АК – МВП показало, что размер частиц \bar{r}_λ и их концентрация в единице объема N не оставались постоянными в процессе титрования (рис. 1). Для параллельных опытов процесс формирования новой полимерной фазы при титровании осадителем различен. Невоспроизводимость параметров частиц в параллельных опытах не препятствует определению кривых растворимости. Зависимости $M_\gamma = f(\gamma)$ хорошо воспроизводились, в то время как кривые мутности не совпадали (рис. 2). По кривым мутности ($2', 2''$) для двух опытов нельзя судить о неоднородности сополимеров. Увеличение мутности после полного осаждения полимера объяснялось коагуляцией частиц в процессе титрования осадителем, происходило увеличение размера частиц \bar{r}_λ и соответственно уменьшение их числа N (рис. 1). В третьем опыте размер частиц оставался неизменным и после полного высаждения полимера, т. е. выполнялось необходимое условие турбидиметрического титрования о неизменности размера частиц осажденной полимерной фазы. В этом случае кривые мутности и растворимости совпадали (рис. 1 и 2). Для гомополимеров, как и для сополимеров, часто не удавалось добиться постоянства размера частиц.

Было исследовано влияние концентрации полимера на порог осаждения в системе метанол – диэтиловый эфир. Как для сополимеров, так и для гомополимеров концентрация полимера существенно не влияла на порог осаждения. Проводили титрование образцов полимеров со скоростью дозирования осадителя 1,07 и 0,42 мл/мин. Для концентраций

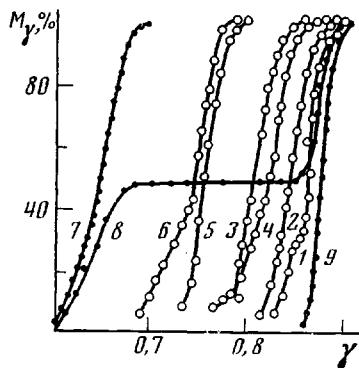


Рис. 3

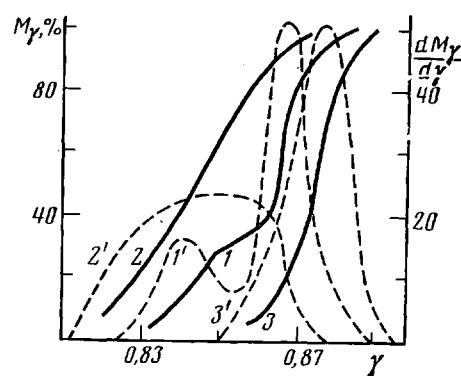


Рис. 4

Рис. 3. Кривые растворимости полимеров в системе метанол – диэтиловый эфир: 1 – СП-1, 2 – СП-2, 3 – СП-3, 4 – СП-5, 5 – СП-6, 6 – ПАК, 7 – ПАК+ПМВП, 9 – ПМВП

Рис. 4. Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') кривые растворимости СП-1 (1, 1'), СП-2 (2, 2') и ПМВП (3, 3'). Система метанол – диэтиловый эфир

полимера в метаноле 0,02–0,025 г/дл последняя оказалась слишком мала для ПМВП и образцов СП-1 и СП-2, что приводило к незначительному изменению мутности при титровании осадителем и затруднению расчета кривых растворимости. В работе [11] показано, что большие скорости дозирования не обеспечивают эффективности разделения фракций по молекулярным массам, а малые вызывают существенное изменение структуры полимерной фазы при титровании осадителем. Так как методом спектротурбидиметрического титрования определяется масса осажденного полимера с учетом изменения числа и концентрации образующихся частиц, то имеет смысл использовать небольшие скорости дозирования. На основании проведенных исследований и литературных данных выбраны оптимальные для всех сополимеров и гомополимеров исходные концентрации в метаноле – 0,01 и 0,015 г/дл и скорость дозирования осадителя 0,42 мл/мин.

Анализ зависимостей $M_\gamma=f(\gamma)$ (рис. 3) позволил установить, что в системе метанол – диэтиловый эфир решающим фактором при фракционировании полимеров оказался их состав. Так, области осаждения гомополимеров (ПАК и ПМВП) резко различались между собой, сополимеры осаждались при промежуточных значениях γ . При титровании смеси ПАК и ПМВП осаждение каждого гомополимера происходило в соответствующей области γ . Очевидно, кривые растворимости сополимеров в системе метанол – диэтиловый эфир несут информацию о композиционной неоднородности образцов. Образцы СП-1, СП-3, СП-6 композиционно неоднородны, что подчеркивает ступенчатый (или растянутый) характер кривых растворимости. Сложная форма интегральной 1 и дифференциальной 1' (бимодальной) кривых растворимости (рис. 4) свидетельствуют о наличии в образце СП-1 фракций, существенно отличающихся по составу от среднего состава полимера. При сравнении данных зависимостей с кривыми растворимости ПМВП установлено, что осаждение последней фракции образца СП-1 осуществляется при объемной доле осадителя, соответствующей порогу осаждения гомополимера ПМВП ($\gamma_0=0,86$). Образец СП-1 представляет собой смесь сополимера АК – МВП и гомополимера ПМВП. Однако бимодальность СП-1 нуждается в дополнительном подтверждении.

Как показали экспериментальные исследования, в системе метанол – толуол концентрация сополимера оказывает большое влияние на порог осаждения γ_0 . Но при одной и той же концентрации сополимеров (рис. 5, a) области осаждения их практически перекрываются, зависят от молекулярной массы и не зависят от состава. Можно предположить,

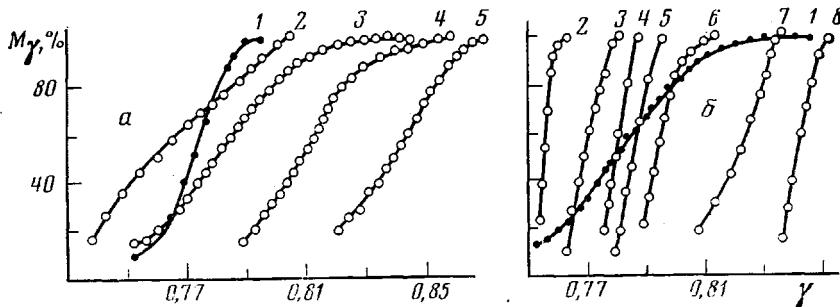


Рис. 5. Кривые растворимости в системе метанол — толуол: а: СП-Ф1 (1), СП-3 (2), СП-6 (3), СП-8 (4) и СП-7 (5); б: СП-5 (1), СП-Ф11 (2), СП-Ф12 (3), СП-Ф13 (4), СП-Ф2 (5), СП-Ф3 (6), СП-Ф4 (7), СП-Ф5 (8)

что в данной системе в процессе титрования осаждение полимеров идет, преимущественно, по молекулярной массе. Для установления правильности предположения было проведено фракционирование сополимера АК — МВП (СП-5) методом Мейергоффа [12]. Согласно этому методу первая фракция СП-Ф1, наибольшая по количеству выделенного полимера, подвергалась повторному фракционированию в системе метанол — толуол. Проводили также повторное фракционирование СП-Ф3 и СП-Ф11. Обработку результатов осуществляли по методу Шульца [13]. Так как фракционирование осуществляли в несколько этапов, то при расчете весовых долей фракций w_i учитывали потери полимера на каждом этапе. Результаты приведены в табл. 2.

Характеристические вязкости $[\eta]_i$ и молекулярные массы \bar{M}_{vi} и M_{wi} от первой фракции к последней уменьшались, состав фракций изменялся незначительно. Выполнено спектротурбидиметрическое титрование (СТТ) полученных фракций в системах метанол — толуол и метанол — диэтиловый эфир. Кривые растворимости фракций в системе метанол — диэтиловый эфир совпадали с кривой растворимости нефракционированного образца СП-5. Области осаждения фракций в системе метанол — толуол зависят от их молекулярной массы (рис. 5, б). Сравнение кривых растворимости узких фракций сополимера СП-5 различной молекулярной массы, но почти одинакового состава (рис. 5, б) и кривых растворимости сополимеров, имеющих разные молекулярные массы и составы (рис. 5, а), позволяет сделать вывод о применимости системы метанол — толуол для исследования ММР образцов сополимеров акриловой кислоты с 2-метил-5-винилпиридином. Установлено, что все образцы полимолекулярны. Таким образом, имеет место прямое согласие результатов применения двух методов — фракционирования и спектротурбидиметрического титрования, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1919.
- Кленин В. И., Угланова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
- Кленин В. И., Подольский А. Ф., Щеголев С. Ю., Шварцбург Б. И., Петрова Н. Е. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 974.
- Симонян Л. Х., Егянян Е. С., Авакян С. С., Геворкян А. В. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, № 1, с. 223.
- Аввакумова Н. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанская хим.-технол. ин-т, 1970. 172 с.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- Бекетров Е. А., Бакауова З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981, с. 187.
- Schilcknecht C. E. In: Vinyl and related polymer. N. Y.—L.: 1952, p. 302.
- Топчиев А. В., Кусаков М. М., Калюжная Г. Д., Капцов Н. Н., Кошевник А. Ю., Разумовская Э. А. Нефтехимия, 1963, № 1, с. 90.
- Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1977. 176 с.

11. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Докл. АН СССР, 1972, т. 24, № 5, с. 1158.
12. Meyerhoff G. Makromolek. Chem., 1954, B. 12, № 1, S. 45.
13. Гольдберг В. М. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 775.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
26.IV.1984

**SPECTROTURBIDIMETRIC STUDY OF COMPOSITIONAL
AND MOLECULAR HETEROGENEITY OF COPOLYMERS
OF ACRYLIC ACID WITH 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE**

Barabanov V. P., Kurmaeva A. I., Vedikhina L. I., Avvakumova N. I.

S u m m a r y

MM and molecular and compositional heterogeneity of polyampholytes acrylic acid - 2-methyl-5-vinylpyridine of various compositions have been evaluated by spectroturbidimetric titration method. Copolymers were fractionated in the methanol-toluene system. In the methanol-diethyl ether system the precipitation of polymers was shown to proceed mainly according composition, while in the methanol-toluene system - according MM.