

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678—13 + 678.01 : 54

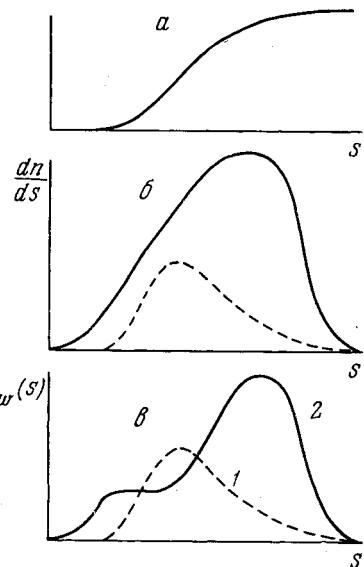
АБСОЛЮТНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПРИНЦИП ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

В настоящее время отсутствует абсолютный метод анализа композиционной неоднородности статистических, блок- или привитых сополимеров. Известный принцип «невидимок» в рассеянии света позволяет оценить лишь некоторый средний параметр неоднородности [1]; равновесная седиментация в градиенте плотности осложнена селективной сольватацией [2], а обычное фракционирование не дает желаемого разрешения.

Ниже предлагается абсолютный метод, основанный на комбинации принципа «невидимок» со скоростным ультрацентрифугированием и позволяющий определить дифференциальную композиционную неоднородность одновременно с молекуларновесовым распределением. В наиболее удобном варианте метод применения для сополимеров, один из компонентов которых (I) обладает хромофором, поглощающим в определенном участке спектра. Используя схему поглощения света [2], можно определять распределение по седиментационным коэффициентам  $c(s)$  только первого компонента (второй не поглощает и потому невидим).

*a* — Интегральная кривая распределения концентрации компонента I по седиментационным коэффициентам, получаемая при использовании схемы поглощения света. *б* — Полная дифференциальная функция распределения сополимера по  $s$ , получаемая при использовании рефрактометрической схемы регистрации.  $n$  — показатель преломления;  $dn/ds$  соответствует ненормированной функции  $q_w(s)$ . Пунктирная линия — вклад I компонента в  $dn/ds$ , получаемый дифференцированием кривой *a*. *в* — Дифференциальная композиционная неоднородность сополимера; цифры соответствуют двум компонентам



дим) (рисунок, *a*). Затем в том же растворителе и при той же концентрации определяют полное распределение сополимера по  $s$ ,  $q_w(s)$ , используя любую рефрактометрическую схему (рисунок, *б*, сплошная линия). Зная инкременты показателя преломления обоих компонентов, толщину кюветы и оптические константы ультрацентрифуги, нетрудно графически вычесть из этой кривой вклад первого компонента (пунктир на рисунке, *б*). Разделение вкладов (рисунок, *в*) и дает дифференциальное распределение неоднородности.

Несмотря на некоторые ограничения, в таком варианте метод крайне удобен для изучения теоретических проблем сополимеризации; он может, кроме того, быть применен к анализу композиционной неоднородности нативных и искусственных [3] нуклеопротеидов.

Не связан с какими-либо ограничениями второй вариант метода, в котором осуществляется вариация растворителя при использовании рефрактометрических схем

регистрации (один из компонентов «исчезает» в растворителе с тем же показателем преломления). Однако обработка результатов здесь сложнее, ибо седиментационное поведение сополимера в двух растворителях может различаться.

Экспериментальные иллюстрации и подробности расчетов являются предметом развернутого сообщения.

Поступило в редакцию  
9 III 1966

С. Я. Френкель

### Литература

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, Изд. «Наука», М.—Л., 1965; см. также 2.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскини и С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах. Изд. «Наука», М., 1964.
3. Т. Н. Конькова-Свиридова, И. А. Ходосова, В. И. Воробьев и С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 145, 1400, 1962.

## ABSOLUTE EXPERIMENTAL PRINCIPLE OF DETERMINATION OF COPOLYMERS COMPOSITIONAL HETEROGENEITY

S. Ya. Frenkel

### Summary

It is proposed the absolute method of determination of differential compositional heterogeneity of copolymers based on the application of the optical principle of «invisibility» at speed ultracentrifugation. The principle is realized in the same solvent at variation of the registration techniques (light absorption sensitive only to one of the components, repeated experiment with refractometric scheme) or with refractometric registration at variation of the solvent (in one case the solvent refractive index coincides with that of one of the components). The second version is bound with less limitations but the treatment of the experimental data is somewhat more complicated than in the first case.

УДК 66.095.26 + 678.746

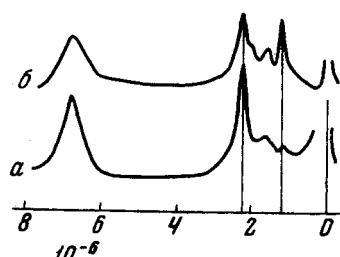
## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-МЕТИЛСТИРОЛА

Уважаемый редактор!

При изучении ИК-спектров образцов поли-*n*-метилстирола (ПМС), полученных при низкотемпературной полимеризации на  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в толуоле и хлористом этиле, было отмечено увеличение количества  $\text{CH}_2$ -групп по сравнению с обычной структурой. Понижение температуры полимеризации способствовало возрастанию содержания  $\text{CH}_2$ -группы. По отношению оптических плотностей полос поглощения метиленовых и фенильных групп можно судить об изменении содержания  $\text{CH}_2$ -групп в полимере. Было найдено, что в образцах ПМС, полученных при  $0^\circ$  в толуоле, это отношение равно 0,805, при  $-78^\circ$   $D_{2860}/D_{3020} = 1,935$ .

Для полимеров, полученных в хлористом этиле при  $-50$  и  $-130^\circ$ ,  $D_{2860}/D_{3020}$  равно соответственно 0,935 и 3.

Увеличение содержания метиленовых групп в ПМС было подтверждено данными спектров ЯМР. На рисунке приведены спектры ЯМР образцов *a* и *b* ( $D_{2860}/D_{3020}$  для образца *a* равно 0,805, для образца *b* — 1,5). Измерения проводили на ЯМР-спектрометре 5535 с рабочей частотой 40  $MHz$ ; растворитель  $\text{CCl}_4$ , эталон  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . В спектре ЯМР образца *b* интенсивность пика с химическим сдвигом 1,2 м. д. ( $\text{CH}_2$ -группы в парафиновой цепи) увеличилась по сравнению с соответствующим пиком в спектре образца *a*. Интенсивность пика с химическим сдвигом 2,25 м. д. ( $\text{CH}_3$ -группы, связанные с бензольным кольцом) уменьшилась. Образцы ПМС, содержащие повышенное количество  $\text{CH}_2$ -групп, по данным рентгеноструктурного анализа, обладали слабокристаллической структурой.



ЯМР-спектры образцов *a* и *b*

При изучении ИК-спектров образцов поли-*n*-метилстирола (ПМС), полученных при низкотемпературной полимеризации на  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в толуоле и хлористом этиле, было отмечено увеличение количества  $\text{CH}_2$ -групп по сравнению с обычной структурой. Понижение температуры полимеризации способствовало возрастанию содержания  $\text{CH}_2$ -группы. По отношению оптических плотностей полос поглощения метиленовых и фенильных групп можно судить об изменении содержания  $\text{CH}_2$ -групп в полимере. Было найдено, что в образцах ПМС, полученных при  $0^\circ$  в толуоле, это отношение равно 0,805, при  $-78^\circ$   $D_{2860}/D_{3020} = 1,935$ .

Для полимеров, полученных в хлористом этиле при  $-50$  и  $-130^\circ$ ,  $D_{2860}/D_{3020}$  равно соответственно 0,935 и 3.

Увеличение содержания метиленовых групп в ПМС было подтверждено данными спектров ЯМР. На рисунке приведены спектры ЯМР образцов *a* и *b* ( $D_{2860}/D_{3020}$  для образца *a* равно 0,805, для образца *b* — 1,5). Измерения проводили на ЯМР-спектрометре 5535 с рабочей частотой 40  $MHz$ ; растворитель  $\text{CCl}_4$ , эталон  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . В спектре ЯМР образца *b* интенсивность пика с химическим сдвигом 1,2 м. д. ( $\text{CH}_2$ -группы в парафиновой цепи) увеличилась по сравнению с соответствующим пиком в спектре образца *a*. Интенсивность пика с химическим сдвигом 2,25 м. д. ( $\text{CH}_3$ -группы, связанные с бензольным кольцом) уменьшилась. Образцы ПМС, содержащие повышенное количество  $\text{CH}_2$ -групп, по данным рентгеноструктурного анализа, обладали слабокристаллической структурой.