

УДК 678=13:678.01

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ
НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ДИФФУЗОМЕТРА

С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов

Один из удобных и быстрых способов определения состава сополимеров заключается в измерении инкремента показателя преломления ν исследуемого сополимера и расчете его состава в предположении об аддитивности ν компонентов, составляющих сополимер. Однако этот простой способ может давать большие погрешности в случае присутствия в растворе даже небольших количеств примесей, меняющих суммарный инкремент [1]. Как показано ниже, точность измерений показателя преломлений инкрементов сильно повышается, а вклад, вносимый примесями в суммарный инкремент показателя преломления, может быть легко учтен, если использовать для измерения состава сополимера поляризационный диффузометр [2]. Аналогичное предложение с использованием интерферометра Гуи было сделано в работе [3]. Использование диффузометра для исследования растворов сополимеров позволяет также определять некоторые виды композиционной неоднородности, связанные с неоднородностью по молекулярному весу. Применение данного метода особенно целесообразно при изучении низкомолекулярных сополимеров, где определение композиционной неоднородности методом светорассеяния [4, 5] практически невозможно.

Определение составов сополимеров при помощи поляризационного диффузометра.

Для определения составов сополимеров был использован поляризационный диффузометр [2], позволяющий с большой точностью определять разность показателей преломления раствора и растворителя.

При наблюдении процесса диффузии на экране диффузометра наблюдается система интерференционных кривых δ , связанных с градиентом показателя преломления (dn / dx) по формуле

$$\delta = \frac{hl}{\lambda} \int_{x-a/2}^{x+a/2} \left(\frac{dn}{dx} \right) dx = \frac{hl\Delta n}{\lambda} \sqrt{\frac{k}{\pi}} \int_{x-a/2}^{x+a/2} e^{-kx^2} dx, \quad (1)$$

где h — длина диффузационной кюветы по ходу луча; l — расстояние между ближайшими интерференционными полосами; λ — длина волны используемого света; a — двоение шпата; $k = 1/Dt$; D — коэффициент диффузии растворенного вещества; t — время с начала эксперимента.

Видно, что площадь Q , заключенная под кривой δ , постоянна на протяжении опыта и равна:

$$Q = \Delta nhal / \lambda, \quad (2)$$

где Δn — разность показателей преломления раствора и растворителя.

Значение ν растворенного вещества можно получить по экспериментально измеренному значению Q и концентрации раствора c :

$$\nu = \lambda a / lahc \quad (3)$$

Причем для положительных и отрицательных значений v направление максимумов кривой δ будет противоположным. Состав сополимера определяется по известным значениям v составляющих его компонентов и v сополимера в предположении об аддитивности инкрементов.

Известно [6], что инкременты показателей преломления полимеров зависят от молекулярного веса M , особенно в области до $M = 2000 \div 10000$, и достигают практически постоянного значения в области больших M . Так v ПС в бромоформе меняется от $5 \cdot 10^{-3}$ до $9 \cdot 10^{-3}$ при изменении M от 2000 до 10 000. Эта зависимость очень существенна для определения составов привитых сополимеров с короткими боковыми цепями.

Однако сравнение данных по определению состава фракций привитых сополимеров полистирол (ПС) — полиметилметакрилат (ПММА) методом поляризационного диффузиометра с данными по элементарному анализу показало, что v полистирола в привитом сополимере имеет значение, соответствующее высокомолекулярному образцу. Точность измерения составов сополимеров повышается подбором растворителя таким образом, чтобы его показатель преломления n был максимально близок к n исследуемого сополимера. В этом случае даже небольшое отклонение состава сополимера в ту или другую сторону от состава сополимера с n , совпадающим с n растворителя, вызовет изменение знака инкремента показателя преломления, т. е. изменение направления кривой δ на 180° .

Так, на рис. 1 представлены диаграммы диффузии двух образцов сополимеров в бромоформе 1 — 91% ПС и 2 — 89% ПС. Из рис. 1 видно, что разница в содержании ПС в сополимере всего 2% ведет к изменению направления максимума кривой δ .

Определение состава сополимера в случае присутствия в растворе примесей. Если в растворе находятся N компонентов, отличающихся как по коэффициенту диффузии, так и по показателям преломления, то формулы (1) и (2) принимают вид

$$\delta = \frac{hl}{\lambda} \sum_i^N \sqrt{\frac{k_i}{\pi}} \int_{x-a/2}^{x+a/2} e^{-k_i x^2} dx = \sum_i^N \delta_i, \quad (4)$$

$$Q = \frac{la}{\lambda} \sum_i^N \Delta n_i = \sum_i^N Q_i, \quad (5)$$

где $k_i = 1/4D_i t$, где $D_i \Delta n_i$ — соответствующие параметры i -го компонента. Отсюда следует, что в этом случае кривая δ представляет суперпозицию кривых δ_i , и при достаточно различающихся значениях D_i можно определить значения Q_i , а следовательно, и Δn_i каждого компонента.

На рис. 2 представлена диаграмма диффузии привитого сополимера $1/2$ ПС-ПММА в бромформе. Видно, что суммарная кривая δ состоит из двух кривых. Кривая I, образующая максимум, слабо расплывающейся на протяжении опыта, соответствует собственно привитому полимеру с малым значением D_1 ; кривая II, образующая «крылья», быстро диффундирует ($D_2 \gg D_1$) и к концу опыта равномерно распределяется по диффузионной кювете. Эта кривая II обусловлена наличием в ячейке небольшого количества низкомолекулярной примеси. Состав сополимера, определенный по последним снимкам, когда примесь не вносит вклад в значение Q , оказался равным $(83 \pm 2)\%$ ПС, в то время как состав, определенный по начальной площади, дает значение $(74 \pm 2)\%$ ПС.

В некоторых случаях наличие низкомолекулярных примесей может привести к еще большим погрешностям в определении состава при помощи рефрактометра.

На рис. 3 представлены диффузионные диаграммы для растворов привитого соцополимера $5/2$ в растворителях с разными n . Видно, что в растворе присутствует примесь (кривая с максимумом вниз), причем ее относитель-

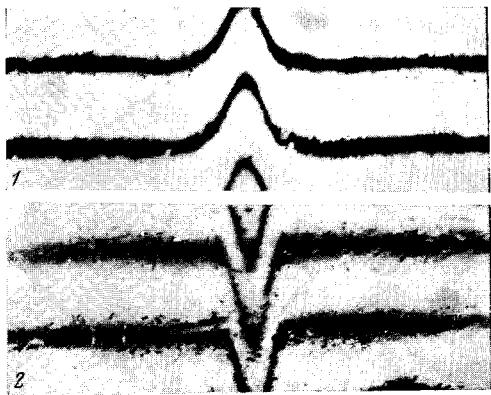


Рис. 1. Интерференционные кривые δ , полученные при диффузии привитых сополимеров ПММА — ПС:
1 — привитый сополимер с 91% ПС ($M = 2,5 \cdot 10^6$ в бромоформе, $c = 1,5\%$, $v = 0,2 \cdot 10^{-2}$); 2 — привитый сополимер с 89% ПС ($M = 8,25 \cdot 10^6$ в бромоформе, $c = 1,5\%$, $v = -0,15 \cdot 10^{-2}$, состав 89% ПС

$c = 1,5\%$, $v = -0,15 \cdot 10^{-2}$, состав 89% ПС

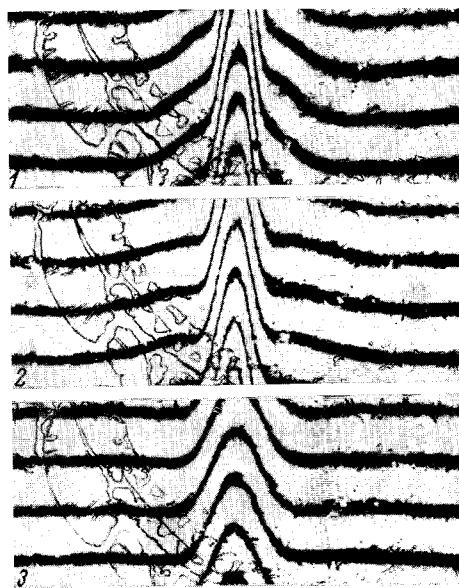


Рис. 2. Интерференционные кривые δ , полученные при диффузии привитого сополимера ПММА — ПС с 83% ПС ($M = 10 \cdot 10^6$), содержащего низкомолекулярную примесь, при разных временах t от начала эксперимента ($v = -0,55 \cdot 10^{-2}$):
1 — $t = 30$ мин.; 2 — $t = 2$ часа; 3 — $t = 15$ час.

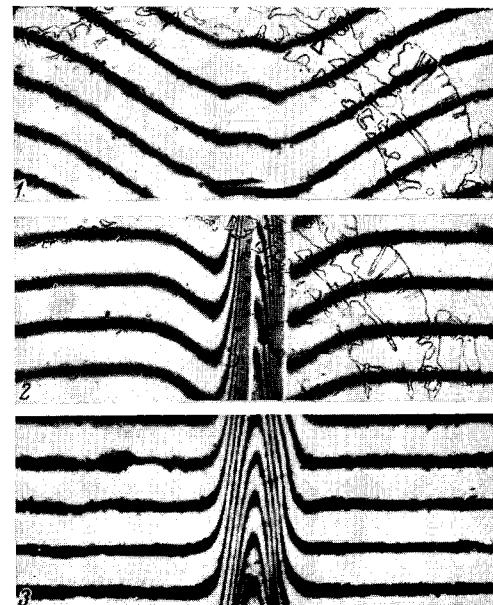


Рис. 3. Интерференционные кривые δ , полученные при диффузии привитого сополимера ПММА — ПС 5/2, содержащего низкомолекулярную примесь в растворителях с различными показателями преломления n :
1 — $n = 1,598$, $c = 1$; 2 — $n = 1,56$, $c = 0,5$; 3 — $n = 1,5$, $c = 0,15\%$

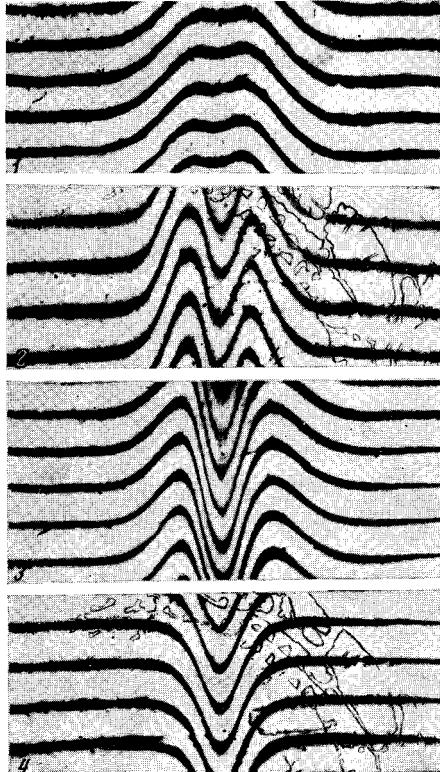


Рис. 4. Интерференционные кривые δ , полученные при диффузии нефракционированного блок-сополимера ПММА — ПС В-8 в растворителях с различными показателями преломления n :

1 — $n = 1,55$, $c = 0,98$, $\Delta n_1/\Delta n_2 = -15$; 2 — $n = 1,56$, $c = 1,8$, $\Delta n_1/\Delta n_2 = -3,3$; 3 — $n = 1,57$, $c = 1,5$, $\Delta n_1/\Delta n_2 = -1,5$; 4 — $n = 1,6$, $c = 0,3\%$, $\Delta n_1/\Delta n_2 \geq 0$

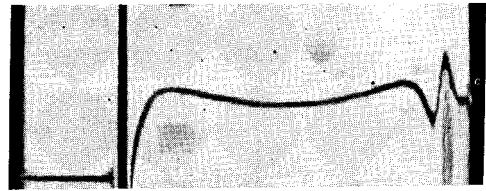


Рис. 5. Диаграмма флотации блок-сополимера В-8 в бромбензоле ($n = 1,56$, $c = 2\%$)

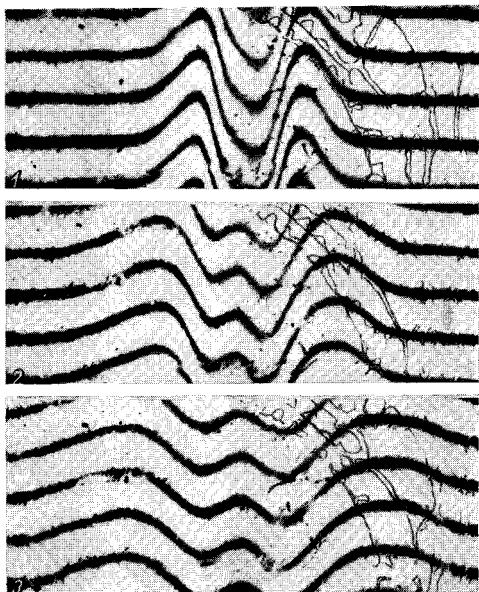


Рис. 6. Интерференционные кривые δ , полученные при диффузии механической смеси, содержащей 10% ПС ($M = 2 \cdot 10^6$) 50% ПММА ($M = 10^5$) и 40% ПС ($M = 6 \cdot 10^3$) в бромбензоле при разных временах t эксперимента:

1 — $t = 1$ час.; 2 — $t = 7$ час.; 3 — $t = 14$ час.

ный вклад в суммарную Δn уменьшается с приближением n растворителя к $n = 1,5$.

Определив величину Δn_1 , соответствующую вкладу только примеси в Δn , для раствора сополимера можно написать

$$(n_1 - n_2)cx = \Delta n_1, \quad (6)$$

где n_1 — показатель преломления примеси; n_2 — показатель преломления растворителя; x — весовая доля примеси в образце; c — концентрация раствора.

Значение полученного таким образом $n_1 = 1,5 \pm 0,02$ дает основание полагать, что в образце имеется некоторое количество сорбированного растворителя с этим показателем преломления, причем его количество составляет в среднем $20 \pm 10\%$, что совпадает с определением x другими способами*.

При этом состав привитого сополимера $5/2$, определенный при помощи рефрактометра, т. е. без учета наличия в растворе сорбированного растворителя, имеет значение 60% ПС, в то время как диффузионные определения состава дают величину ($92\% \pm 1\%$) ПС, совпадающую с данными элементарного анализа (по С и Н) и определением состава по значениям M привитого сополимера и M его основы.

Применение поляризационного диффузометра для определения неоднородности сополимеров. Применение поляризационного диффузометра позволяет также определить некоторые виды композиционной неоднородности сополимеров, если только она связана с достаточной неоднородностью по $M(D)$. Выполнение этого условия можно скорее всего ожидать в случае блок-сополимеров из малого числа блоков, где композиционная неоднородность, связанная с отличием молекул на 1—2 блока, вызовет сильное различие в D этих молекул. На рис. 4 представлены диаграммы диффузии сополимера В-8, состоящего из двух блоков (ПС-ПММА) в растворителях с разными n . Видно, что блок-сополимер состоит из двух фракций с разным содержанием стирола и разным M . Фракция с меньшим молекулярным весом имеет во всех растворителях (кроме бромоформа) положительный инкремент показателя преломления (кривая направлена вверх). Вторая фракция — более высокомолекулярная — имеет во всех растворителях отрицательный инкремент показателя преломления (кривая направлена вниз). Определив значения Δn_1 и Δn_2 для двух фракций в трех растворителях, можно определить площади, соответствующие обеим фракциям и написать две системы уравнений:

для первой фракции

$$x_1v_{1i} + y_1v_{2i} = \Delta n_{1i}/c_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad (7)$$

для второй фракции

$$x_2v_{1i} + y_2v_{2i} = \Delta n_{2i}/c_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad (7')$$

где x_1 и x_2 — весовые доли стирола, y_1 и y_2 — метилметакрилата соответственно в I и II фракциях по отношению ко всему образцу; v_{1i} , v_{2i} — инкременты показателя преломления соответственно полистирола и полиметилметакрилата в i -м растворителе; Δn_{1i} , Δn_{2i} — разности показателей преломления растворов соответственно только первой и второй фракций и i -го растворителя; c_i — концентрация раствора блок-сополимера в i -м растворителе.

Решая попарно уравнения из систем для I и II фракций, получаем значения x_1 , y_1 , x_2 , y_2 (таблица), из которых следует, что блок-сополи-

* Кроме определения величины x по уравнению (6), количество сорбированного растворителя определялось по площади под интерференционной кривой для раствора графт-сополимера известной концентрации в бензоле при его седиментации и диффузии.

мер состоит из двух фракций с весовыми долями 60 и 40% и содержанием в них стирола соответственно 80 и 40% веса каждой фракции.

Эти выводы подтверждаются видом седиментационной (флотационной) диаграммы блок-сополимера в бромбензоле (рис. 5), из которой видно, что блок-сополимер состоит из двух фракций, причем более высокомолекулярная фракция (флотирует первая) имеет отрицательный инкремент (максимум направлен вниз).

Весовые доли стирола x и метилметакрилата y в фракциях блок-сополимера В-8

Значения i из уравнений (7) и (7')	Уравнение (7)		Уравнение (7')		Сумма
	x_1	y_1	x_2	y_2	
1—3	0,1	0,15	0,5	0,27	1,02
2—3	0,2	0,27	0,36	0,1	0,94
1—3	0,14	0,22	0,37	0,1	0,83
Средние значения	$0,15 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,06$	$0,15 \pm 0,07$	0,92

Наличие в блок-сополимере двух отдельных фракций с разными составами объясняется тем, что при реакции блок-сополимеризации [7] цепей «живого» полистирола с молекулами метилметакрилата присутствие дезактивирующих примесей приводит к тому, что некоторая часть полистирольных цепей дезактивируется в начале реакции. Следствием этого является наличие в блок-сополимере фракции с относительно низким молекулярным весом и небольшим содержанием ММА.

Оставшиеся «живые» цепи полимеризуются до полного исчерпания мономера, что приводит к появлению второй фракции блок-сополимера с большим молекулярным весом и большим содержанием ММА.

Аналогичный диффузионный анализ неоднородности сополимеров возможен при наличии в образце трех и более компонентов с условием, что они будут достаточно отличаться по значениям n и D .

На рис. 6 приведены диаграммы диффузии искусственной смеси, состоящей из 10% ПС с $M = 2 \cdot 10^6$; 50% ПММА с $M = 1 \cdot 10^5$ и 40% ПС с $M = 6 \cdot 10^3$, из которых видно, что со временем кривые разделяются настолько, что при желании можно оценить Q под каждой из них и, следовательно, определить состав данной смеси.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Шибаеву за любезно предоставленный образец блок-сополимера В-8 и Т. Н. Осиповой за проведение седиментационных измерений.

Выводы

1. Предложен метод определения состава сополимеров по значениям их инкрементов показателей преломления, определяемых на поляризационном диффузометре.

2. Использование разделения вещества в процессе диффузии дает возможность определить инкременты отдельных компонентов исследуемого образца.

3. Предложенный метод может быть использован для оценки композиционной неоднородности сополимеров в тех случаях, когда она связана с неоднородностью по молекулярным весам.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- P. H. Norgberg, L. O. Svedelof, Makromolek. Chem., 77, 77, 89, 1964.
- B. N. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физ., 24, 701, 1951.
- D. E. Akeley, L. J. Gostling, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5685, 1953.

4. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend. Acad. Sci., **246**, 3167, 1958.
 5. B. E. Эскин, Успехи физ. н., **82**, 649, 1964.
 6. И. Гепп, Высокомолек. соед., **7**, 642, 1965.
 7. D. Fergus, M. Leng, P. Rempel, Bull. Soc. chim., 1964, № 2, 224.
-

DETERMINATION OF COMPOSITION AND COMPOSITION NONHOMOGENEITY OF COPOLYMERS BY MEANS OF POLARIZATION DIFFUSOMETER

S. I. Klenin, V. N. Tsvetkov, A. N. Cherkasov

S u m m a r y

Copolymers compositions have been proposed to be determined by polarization diffusometer using increment of refraction index. Using polymer separation at diffusion it has been demonstrated the way to determine the increments of the separate sample components and copolymers composition nonhomogeneity related to nonhomogeneity of the molecular weight.