

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ТАНГА
С УЧЕТОМ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА**

Н. Г. Таганов, Д. Д. Нозиков, Г. В. Коровина

В настоящее время широкое применение находит метод гельпроникающей хроматографии (ГПХ) для оценки молекулярно-весового распределения (МВР) полимеров [1–3].

Получая зависимость концентрации полимера в растворе от объема растворителя, прошедшего через колонку, и имея калибровочную кривую вида

$$V = C_1 - C_2 \ln M, \quad (1)$$

где V — объем растворителя, прошедшего через колонки; M — молекулярный вес полимера; C_1 и C_2 — параметры, зависящие от условий проведения эксперимента, можно определить отдельные характеристики МВР этого полимера. Общее выражение, связывающее зависимость концентрации полимера от объема элюента с дифференциальным молекулярно-весовым распределением (ДМВР), было получено Тангом [4]

$$F(V) = \int_{-\infty}^{\infty} W(y) G(V - y) dy, \quad (2)$$

где $F(V)$ — зависимость концентрации полимера от объема растворителя, прошедшего через колонку; $W(y)$ — ДМВР; $G(V - y)$ — форма линии индивидуального вещества. Аналитическое решение этого уравнения было предложено Гамилеком и Рэем [5].

Наиболее часто используемым в настоящее время детектором концентрации в ГПХ является проточный дифференциальный рефрактометр. В этом случае концентрация вещества в растворителе обычно принимается пропорциональной молекулярной рефракции (R_D). Однако для большинства полимеров (особенно сильно для олигомеров) показатель преломления меняется с молекулярным весом, поэтому уравнение (2) следует записать в виде

$$\Phi(V) = \int_{-\infty}^{\infty} W(y) R_D(y) G(V - y) dy, \quad (3)$$

где $\Phi(V)$ — зависимость величины рефракции от объема растворителя, прошедшего через колонку, $R_D(y)$ — рефракция полимера с молекулярным весом M , который связан с объемом элюента модифицированным уравнением

$$M = D_1 e^{-D_2 V} \quad (1a)$$

Изменение R_D с молекулярным весом с достаточной степенью точности может быть описано уравнением (4) [6]

$$R_D = A + B/M, \quad (4)$$

где A и B — члены, учитывающие вклад в молекулярную рефракцию звеньев цепи и концевых групп соответственно. Нами было получено решение уравнения (3) для этого случая. Подставляя уравнения (4) и (1a) в уравнение (3), умножая обе части полученного уравнения на $e^{-D_2 V}$ и ин-

тегрируя по V от $-\infty$ до ∞ , получаем

$$A\bar{W}(s) + \frac{B}{D_1}\bar{W}(s - D_2) = \frac{\bar{\Phi}(s)}{\int\limits_{-\infty}^s G(t)e^{-st}dt}, \quad (5)$$

где $G(t)$ — форма линии индивидуального вещества, $\bar{W}(s)$ и $\bar{\Phi}(s)$ — преобразования Лапласа функций $W(y)$ и $\Phi(V)$ соответственно. Эти преобразования существуют, так как $\lim_{v \rightarrow \infty} \{\bar{W}(v)e^{(s+v)}\} < \infty$ и $\lim_{v \rightarrow \infty} \{\bar{\Phi}(V)e^{(s+v)}\} < \infty$ при любом конечном s .

Используя то, что

$$M_k = D_1 \frac{\bar{W}((k-1)D_2)}{\bar{W}((k-2)D_2)} \quad (k = 1, 2, 3, \dots),$$

где M_1 — среднечисленный молекулярный вес, M_2 — средневесовой молекулярный вес и т. д. [5], из уравнения (5) получаются следующие выражения для средних молекулярных весов:

$$\begin{aligned} M_n &= \frac{B\bar{W}(0)}{\bar{\Phi}(0) - A\bar{W}(0)} \\ M_w &= \frac{D_1\bar{\Phi}(D_2) \left/ \int\limits_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-D_2 t} dt - B\bar{W}(0)\right.}{A\bar{W}(0)} \\ M_k &= \frac{A\gamma^{k-1}\bar{W}(0) + \sum_{i=1}^{k-1} \bar{\Phi}(iD_2) \gamma^{k-i-1} \left/ \int\limits_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-iD_2 t} dt \right.}{A\gamma^{k-2}\bar{W}(0) + \sum_{i=1}^{k-2} \bar{\Phi}(iD_2) \gamma^{k-i-2} \left/ \int\limits_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-iD_2 t} dt \right.} D_1 \end{aligned} \quad (6)$$

$$(k = 3, 4, 5\dots),$$

где $\gamma = -B/AD_1$; $\bar{W}(0)$ определяется следующим образом: $W(0) = L \cdot P$, где P — вес введенной пробы анализируемого полимера, а L — константа прибора, которая может быть определена как $L = \int\limits_0^{\infty} \Phi(V)dV/PR_D$ для случая отсутствия зависимости R_D от молекулярного веса.

Затем, следуя процедуре, аналогичной той, которая описана в работе [5], можно получить ДМВР.

Необходимо отметить, что точность нахождения ДМВР будет определяться правильностью описания формы линии индивидуального вещества.

Выходы

Рассмотрены особенности использования проточного дифференциального рефрактометра в качестве детектора в гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Получены формулы для определения средних молекулярных весов из данных ГПХ исследуемых полимеров в случае зависимости показателя преломления от молекулярных весов.

ЛИТЕРАТУРА

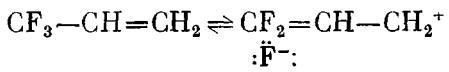
1. J. C. Moore, K. H. Altgelt, Ch. IV in] Polymer Fractionation, Cantow M. J. R. Ed. Academic Press, N. Y., 1967.
2. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Д. Д. Новиков, Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, изд-во «Мир», 1968.
3. H. Determan, Gel Chromatography: Gel Filtration, Gel Permeation, Molecular Sieves, Springer Verlag N. Y., 1968.
4. L. H. Tung, J. Appl. Polymer Sci., 10, 375, 1966.
5. A. E. Hamielec, W. H. Ray, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1319, 1969.
6. Е. В. Иоффе, Рефрактометрические методы в химии, Госхимиздат, 1960, стр. 107.

УДК 541.64:547(313.2 + 412.62)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ТРИФТОРПРОПИЛЕНОМ

Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусалимский

Сведения о сополимеризации этилена с фторсодержащими мономерами носят в основном патентный характер [1]. Сообщается о сополимеризации этилена с тетрафторэтиленом [2], винилфторидом [3]. Представляет интерес сополимеризация этилена с фторпроизводными пропилена. Известны сополимеры этилена с 3,3,3-трифторпропиленом (ТФП) [4] и гексафторпропиленом [5]. Указанные сомономеры сами полимеризуются с большим трудом. Для ТФП известны в основном жидкые низкомолекулярные продукты [6, 7], и только при давлении выше 1250 *атм* Салливену и др. [8] удалось получить твердый политрифторпропилен. Низкая реакционноспособность ТФП объясняется поляризацией двойной связи электроотрицательной группой CF_3 [9]



Исходя из трудностей при гомополимеризации, можно было ожидать, что фторпроизводные пропилена должны иметь при сополимеризации малую склонность к вхождению в полимер. Однако, как показывают результаты работы по сополимеризации этилена с перфторолефинами [9], получены сополимеры, содержащие более 50% перфторолефина. Исследована [10] микроструктура сополимеров этилена с ТФП методом ИК-спектроскопии и установлено наличие аномальных присоединений («хвост к хвосту») ТФП к этилену.

Мы изучали радикальную сополимеризацию этилена с ТФП под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70° в интервале давлений 300—1500 *атм* и гомополимеризацию ТФП. Методика проведения экспериментов по сополимеризации описана ранее [11, 12]. Полимеризацию ТФП проводили по той же методике, только давление создавалось мономером с помощью мультиплликатора.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые для сополимеризации этилена с ТФП при давлениях 900—1500 *атм* и различном составе исходной мономерной смеси представлены на рис. 1. В данном случае наблюдается постоянство скорости сополимеризации при конверсии до 10%. Начальная скорость сополимеризации увеличивается с ростом давления (рис. 2), причем лога-