

УДК 539.107 : 541.24

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ  
ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЕСУ И СОСТАВУ МЕТОДОМ  
СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

*И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский*

Для изучения особенностей структуры сополимеров, в частности их композиционной неоднородности, в последнее время был привлечен ряд различных физических и химических методов [1–3]. Однако возможности этих методов во многом еще ограничены, поэтому проблема разработки новых способов характеристики строения сополимерных цепей продолжает оставаться актуальной.

В основе предлагаемого ниже метода лежит одновременное изучение в седimentационных опытах двух независимых оптических параметров исследуемого сополимера: его показателя преломления и показателя поглощения ультрафиолетового излучения определенной длины волны.

**Характеристика неоднородности.** Прежде чем перейти к описанию метода, введем используемые нами в дальнейшем функции, с помощью которых принято характеризовать неоднородность сополимеров по молекулярному весу  $M$  и составу. Первая функция  $q_w(M)$  — дифференциальная весовая функция молекулярно-весового распределения (МВР); произведение  $q_w(M) \Delta M$  характеризует весовую долю полимера, молекулярный вес которого лежит в интервале от  $M$  до  $M + \Delta M$ . Вторая функция  $\alpha(M)$  — это зависимость среднего состава макромолекул с данным  $M$  от молекулярного веса

$$\alpha = \alpha(M) = w_1 / w, \quad (1)$$

где  $w_1$  — вес компонента 1 в макромолекулах с молекулярным весом от  $M$  до  $M + \Delta M$ ,  $w$  — общий вес полимерных молекул в интервале молекулярных весов  $M$ ,  $M + \Delta M$ . Эта функция описывает состав во фракциях различного молекулярного веса безотносительно к их весовому содержанию в полимере. Поэтому для более полного описания композиционной неоднородности сополимера необходимо ввести еще одну функцию — дифференциальную весовую функцию распределения по составу  $q_w(\alpha)$ , при этом величина  $q_w(\alpha) \Delta \alpha$  дает весовую долю полимера в интервале составов  $\alpha$ ,  $\alpha + \Delta \alpha$ .

Будем считать, что  $\alpha(M)$  — однозначная функция, т. е. каждому значению  $M$  соответствует одно значение  $\alpha$  и наоборот. Тогда, если функции  $q_w(M)$  и  $\alpha(M)$  известны,  $q_w(\alpha)$  находится следующим образом:

$$q_w(\alpha) = q_w(M) (da / dM)^{-1} \quad (2)$$

Использование видимого света и УФ-излучения для регистрации данных седimentационных опытов позволяет в принципе определить все три функции —  $q_w(M)$ ,  $\alpha(M)$  и  $q_w(\alpha)$ .

**Основные соотношения.** Рассмотрим седimentацию сополимерных макромолекул в ультрацентрифуге. Влияние диффузии, концентрационных эффектов и гидростатического сжатия на величину смещения и форму се-

диментирующей границы может быть учтено стандартными способами [4] и здесь не рассматривается. Изменением парциального удельного объема сополимера и коэффициента трения макромолекул с изменением состава будем в первом приближении пренебречать.

В общем случае показатель преломления  $n$  и показатель поглощения УФ-света  $\gamma$  раствора в области седиментирующей границы будут функциями общей концентрации  $c$  и состава сополимера  $a_1$  в рассматриваемой точке. Состав охарактеризуем отношением  $a = c_1/c$ , где  $c_1$  — концентрация компонента 1. Отметим, что  $a$  и  $a_1$  — различные, хотя и связанные между собой функции: первая характеризует состав макромолекул при данном  $M$ , вторая — состав в данной точке седиментирующей границы.  $c$  и  $a_1$  — функции расстояния от оси вращения  $x$ , которое мы будем рассматривать в терминах коэффициента седиментации  $S$ . Тогда для градиента показателя преломления  $dn/dS$  и градиента показателя поглощения  $d\gamma/dS$  имеем следующую систему уравнений \*:

$$dn/dS = (\partial n / \partial c)_{a_1} (dc/dS) + (\partial n / \partial a_1)_c (da_1/dS), \quad (3)$$

$$d\gamma/dS = (\partial \gamma / \partial c)_{a_1} (dc/dS) + (\partial \gamma / \partial a_1)_c (da_1/dS). \quad (4)$$

При сделанных выше допущениях функция  $dc/dS = q_w(S)$  — дифференциальная функция распределения по коэффициентам седиментации (СВР), характеризует полидисперсность сополимера по молекулярному весу, а  $da_1/dS$  описывает состав макромолекул на границе раствор — растворитель. Система уравнений (3), (4) позволяет в принципе находить неизвестные функции  $dc/dS$  и  $da_1/dS$ , с помощью которых могут быть рассчитаны затем как функции  $q_w(M)$  и  $a(M)$  (если известна зависимость  $S$  от  $M$ ), так и функция  $q_w(a)$ .

Однако задача усложняется тем, что коэффициенты этой системы уравнений изменяются вдоль седиментирующей границы. Можно определить значения этих коэффициентов, используя следующие, справедливые в первом приближении, соотношения для показателей преломления и поглощения раствора сополимера

$$n = n_0 + v_2 c \{a_1(n_1 - n_2) + n_2 - n_0\} \quad (5)$$

$$\gamma = K c_1 \gamma_1 + K(1 - a_1) c \gamma_2. \quad (6)$$

Здесь  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_0$  — показатели преломления соответствующих гомополимеров и растворителя;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_0$  — их показатели поглощения, при этом предполагается, что  $\gamma_0 = 0$ ;  $v_2$  — удельный парциальный объем сополимера [5];  $K$  — коэффициент пропорциональности.

Будем рассматривать только такие сополимеры, у которых показатель поглощения УФ-света одного из компонентов значительно больше, чем другого, например  $\gamma_1 \gg \gamma_2$ , тогда  $\gamma = K c_1 \gamma_1$  и уравнение (4) принимает вид

$$d\gamma/dS = K \gamma_1 (dc_1/dS) \quad (4a).$$

Дифференцируя уравнение (5), получаем

$$(\partial n / \partial c)_{a_1} = v_2 a_1 (n_1 - n_2) + v_2 (n_2 - n_0) \quad (7)$$

$$(\partial n / \partial a_1)_c = v_2 c (n_1 - n_2) \quad (8)$$

Из этих соотношений легко видеть, что если выполняется условие

$$n_1 - n_2 \ll n_2 - n_0, \quad (9)$$

\* Для простоты изложения мы опускаем в этих уравнениях несущественные множители, учитывающие нелинейный характер связи между  $x$  и  $S$  и фактор секто-риального разбавления.

то уравнение (3) также значительно упрощается и принимает вид

$$dn / dS = (\partial n / \partial c)_{\alpha_1} dc / dS = v_2(n_2 - n_0) dc / dS. \quad (3a)$$

Так как  $v_2(n_2 - n_0) = \text{const}$  и  $K\gamma_1 = \text{const}$ , то уравнения (3а) и (4а) позволяют найти функцию  $dc / dS = q_w(S)$  и  $dc_1 / dS = q_{w_1}(S)$ , отношение которых непосредственно дает нам функцию  $\alpha$ ; по определению (уравнение (1)) имеем

$$\alpha(S) = \alpha_{cp} \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \int_S^{S+\Delta S} \frac{q_{w_1}(S) dS}{q_w(S) dS} = \alpha_{cp} \frac{[q_{w_1}(S)]_{\text{норм}}}{[q_w(S)]_{\text{норм}}} \quad (10)$$

Здесь индекс «норм» означает, что функции нормированы к единичной площади,  $\alpha_{cp}$  — средний состав сополимера.

При наличии уравнений зависимости  $S$  от  $M$  функции  $q_w(S)$  и  $\alpha(S)$  легко могут быть преобразованы в функцию МВР  $q_w(M)$  и функцию зависимости состава от молекулярного веса  $\alpha(M)$ .

$q_w(\alpha)$  может быть определена непосредственно по функциям  $q_w(S)$  и  $\alpha(S)$ .

$$q_w(\alpha) = q_w(S) (da / dS)^{-1} \quad (11)$$

Существенно, что расчет этой функции можно произвести без использования уравнений зависимости коэффициента седиментации от молекулярного веса.

Если сильное неравенство (9) не выполняется, то можно подобрать такой растворитель для проведения седиментационных опытов, для которого выполняется слабое неравенство

$$n_2 - n_0 > n_1 - n_2 \quad (9a)$$

Расчет искомых функций может быть произведен тогда по методу последовательных приближений. При этом в первом приближении второй член в уравнении (3) опускается, а величина  $(\partial n / \partial c)_{\alpha_1}$  заменяется ее средним значением. Дальнейшие вычисления производятся как описано выше.

Полученные таким путем функции  $dc / dS$  и  $\alpha(S)$  или  $\alpha_1(S)$  являются приближенными; дальнейшие уточнения легко произвести с помощью уравнения (3), используя найденную в первом приближении зависимость  $\alpha$  от  $S$ .

Изложенный выше подход был применен в настоящей работе при исследовании блок-сополимера бутадиена со стиролом.

### Экспериментальная часть

Исследовали образец, содержащий в среднем 40 вес.% звеньев стирола в молекулярных цепях. Как известно, компоненты этого сополимера сильно отличаются по способности поглощать УФ-излучение (удельный коэффициент поглощения для длины волны  $\sim 262 \text{ мкм}$  в случае полибутадиена равен 0,04, а в случае полистирола — 2,16—2,20 [6, 7]). По данным светорассеяния и осмотических измерений выбранный образец характеризуется неоднородностью по составу, которая практически однозначно связана с неоднородностью по молекулярному весу: отношение средневесового значения молекулярного веса  $M_w$  к среднечисленному  $M_n$  равно для стирольного компонента 1,05, для сополимера в целом — 1,3.

Для сравнения изучали также образец полистирола.

Опыты по седиментации были выполнены на ультрацентрифуге Спинко. Скорость вращения ротора составляла 44 770 об/мин. В опытах была использована стандартная односекторная кювета высотой 30 мм.

Образец сополимера исследовали в смеси октан : циклогексан = 3 : 1 (по объему), в случае полистирола использовали циклогексан. Оптимальная концентрация растворов составляла 0,05—0,2 г/100 см<sup>3</sup>.

Опыты были проведены при 21° для образца сополимера и 28,2° — для полистирола.

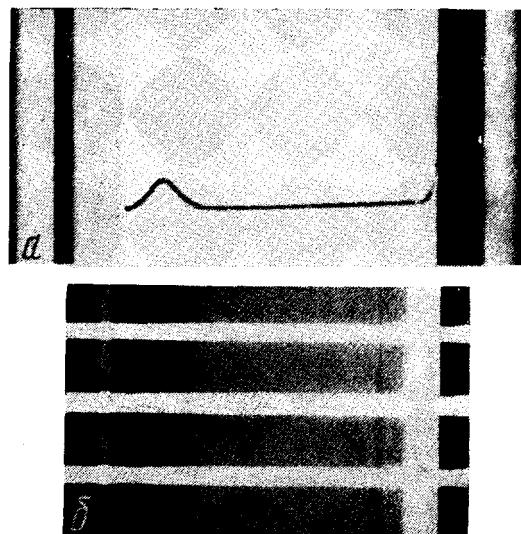


Рис. 1. Экспериментальные седиментационные диаграммы, полученные в видимом (а) и ультрафиолетовом свете (б)



Рис. 2. Фотометрограмма раствора образца блок-сополимера в смеси октан : циклогексан = 3 : 1 ( $c = 0,1 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ ); цифрами обозначены участки поглощения, соответствующие воздуху в кювете (1); мениску (2); чистому растворителю (3); границе растворитель — раствор (4); раствору (плато) (5); реперным отверстиям противовеса (6)

На рис. 1 приведены типичные экспериментальные седиментационные диаграммы, полученные с применением оптической системы Фильпата — Свенсона и ультрафиолетовой оптики. Фотографии типа представленных на рис. 1, б затем фотометрировали на микрофотометре МФ-4 при ширине измерительной щели 0,1 мм. Типичная фотометрограмма приведена на рис. 2. Из полученных экспериментальных седиментационных диаграмм и фотометрограмм производили расчет коэффициентов седиментации; фотометрограммы при этом были предварительно графи-

чески продифференцированы. Для расчета  $S$  был использован начальный участок графика  $\lg x_n - t$ , где  $x_n$  — расстояние от вершины седиментационного пика до мениска,  $t$  — время. Расчет  $dc / dS$  и  $dc_1 / dS$  выполняли как описано в [8]. Полученные кривые во всех случаях нормировали к единичной площади.

### Результаты измерений и расчетов

На рис. 3 приведены кривые распределения по коэффициентам седиментации для полистирола. В этом случае образец абсолютно однороден по составу, поэтому функции распределения, полученные с использованием оптической системы Фильпата — Свенссона и ультрафиолетовой оптики, совпадают в пределах возможной ошибки. Этот результат свидетельствует о достаточной надежности и сопоставимости данных, полученных при выбранных условиях проведения опытов с использованием различных оптических систем.

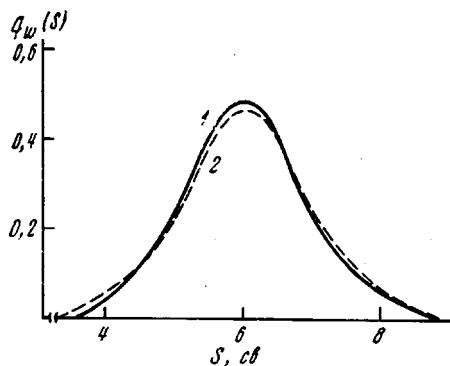


Рис. 3. Кривые СВР полистирола, полученные при седиментации в видимом (1) и ультрафиолетовом свете (2)

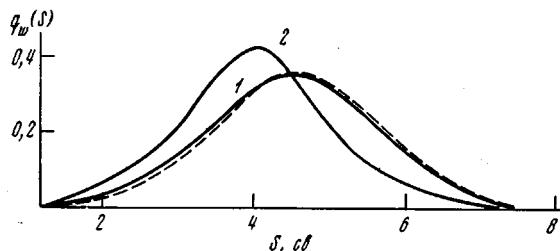


Рис. 4. Графики функций  $q_w(S)$  (1) и  $q_{w*}(S)$  (2) для блок-сополимера бутадиена со стиролом; пунктир — уточненная функция  $q_w(S)$

В нашем случае  $n_1 = 1,590$ ,  $n_2 = 1,515$ ,  $n_0 = 1,405$ . Эти значения удовлетворяют неравенству (9а), поэтому для точных количественных оценок необходимо использовать метод последовательных приближений. Мы произведем расчет функций  $q_w(S)$  и  $a(S)$  в первом приближении и затем оценим погрешность определения функции  $q_w(S)$ .

В отличие от полистирола, функции распределения, приведенные на рис. 4, не совпадают, что указывает на наличие зависимости состава макромолекул от молекулярного веса.

На рис. 5 приведены кривые зависимости  $a(S)$ , рассчитанные по уравнению (10) с использованием данных рис. 4 (здесь  $a$  — доля стирольного компонента в сополимере). Как видно, высокомолекулярные фракции характеризуются большим относительным содержанием звеньев бутадиена, чем низкомолекулярные.

На рис. 6 приведен расчет  $q_w(a)$  по уравнению (11). Величины  $a_{cp}$  (0,43) находятся в согласии с указанным ранее значением 0,40.

Для расчета функции МВР по функции СВР в общем случае необходимо уравнение зависимости  $S$  от  $M$ . Для растворов исследуемого сополимера такое уравнение отсутствует, однако, поскольку кривая распределения по коэффициентам седиментации близка к гауссовой, можно оценить некоторые параметры МВР, например отношение  $M_w / M_n$  (либо  $M_z / M_n$ ) непосредственно из этой кривой без преобразования ее в функцию МВР [9]. Аппроксимируя МВР полимера распределением Шульца, можно получить в случае не слишком полидисперсных образцов следующее соотношение:

$$M_w/M_n \approx 1 / \left[ 1 - \left( \frac{1}{a} \frac{\Delta S}{S_m} \right)^2 \right],$$

где  $S_m$  — значение коэффициента седиментации в максимуме кривой СВР,  $\Delta S$  — стандартное отклонение этой кривой,  $a$  — показатель степени в уравнении зависимости  $S$  от  $M$ . В нашем случае  $S_m = 4,55 \text{ св}$ ,  $\Delta S = 1,12 \text{ св}$  (рис. 4, кривая 1).

Поскольку для образцов с небольшой полидисперсностью расчетное значение  $M_w / M_n$  слабо зависит от  $a$ , то можно использовать приближенное значение последнего. Для исследуемого сополимера в смеси октан:

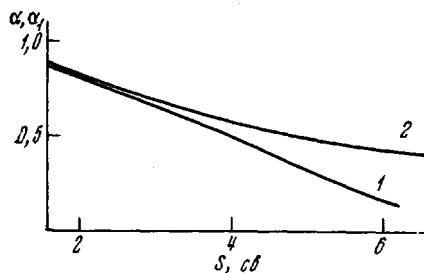


Рис. 5. График зависимости  $\alpha$  (1) и  $\alpha_1$  (2) от  $S$



Рис. 6. Дифференциальная функция распределения сополимера по составу

: циклогексан = 3 : 1 при концентрации раствора 0,1 г/мл оно было принято равным 0,45.

Полагая далее, что автосжатие седиментирующей границы и ее уширение за счет диффузии компенсируют друг друга, получаем  $M_w / M_n \approx 1,4$ . Эта цифра близка к указанному выше значению 1,3, полученному по данным светорассеяния и осмометрии.

### Обсуждение результатов

Приведенные в предыдущем разделе оценки полидисперсности по составу и молекулярному весу были сделаны при некоторых упрощающих предположениях. Во-первых, мы пренебрегали вторым членом в уравнении (3), т. е. полагали, что величина  $dn / dS$  целиком обусловлена величиной градиента концентрации. Для оценки вносимой за счет этого ошибки надо рассчитать величины  $(\partial n / \partial a_1)_c$  и  $da_1 / dS$  при различных  $S$ . Значения  $a_1$ , характеризующие состав сополимера в зоне границы, были получены как умноженное на 0,4 отношение полученных в первом приближении интегральных функций  $c_1(S)$  и  $c(S)$ , первую из которых рассчитывали непосредственно из фотометрограмм (рис. 2), а вторую — путем интегрирования функции  $dc / dS$ , приведенной на рис. 4 (кривая 1). График зависимости  $a_1$  от  $S$  представлен на рис. 5 (кривая 2).

Чтобы оценить величину  $(\partial n / \partial a_1)_c$ , используем уравнение (8). В нашем случае  $v_2 \approx 1 \text{ см}^3 / \text{г}$ ,  $n_1 - n_2 = 0,075$ . Значение  $c$  оценивали по интегральной кривой  $c(S)$ . Таким образом, все величины, необходимые для расчета значений  $(\partial n / \partial a_1)_c$ ,  $(da_1 / dS)$  известны. На основании изложенного был произведен расчет функции  $q_w(S)$  с учетом члена  $(\partial n / \partial a_1)_c$ ,  $(da_1 / dS)$  в уравнении (3). Оказалось, что влияние этого члена незначительно. Погрешность, возникающая при пренебрежении им, не превышает 2%.

Во-вторых, при расчете функции  $q_w(S)$  мы по существу игнорировали изменение величины  $(\partial n / dc)_a$ , вдоль границы. Учет этого изменения легко произвести, используя уравнение (7) и график функции  $a_1(S)$ .

Уточненная функция  $q_w(S)$ , рассчитанная с учетом второго члена в уравнении (3) и переменного значения  $(\partial n / dc)_a$ , приведена в виде пунктирной линии на рис. 4. Наибольшее различие между неуточненной и уточненной функциями составляет около 12% и приходится на интервал значений  $S$ , где точность измерений функции  $dc / dS$  вообще мала.

В отличие от двух предыдущих, третье предположение о независимости  $v_2$  и коэффициента трения макромолекул от состава сополимера не связано с оптическими свойствами компонентов цепи. Зависимость этих параметров от состава цепи приводит к расширению седиментирующей границы, влияние которого в значительной степени уменьшается в процессе преобразования кривых СВР в кривые МВР.

Из изложенного выше следует, что при соответствующем выборе условий седиментационных опытов полидисперсность сополимера по составу в первом приближении не влияет на результаты определения функции МВР по данным стандартного седиментационного анализа, основанного на использовании оптической системы Фильпата — Свенссона.

При расчете функций, характеризующих композиционную неоднородность сополимера, мы пренебрегали поглощающей способностью звеньев бутадиена. Как показывает расчет с использованием приведенных выше значений удельного коэффициента поглощения и графика зависимости  $a_1$  от  $S$ , обусловленная этим погрешность незначительна и составляет от 0,5 до 3%, монотонно возрастающая с уменьшением содержания стирольного компонента.

Таким образом, использование рассмотренного метода позволяет, во-первых, удовлетворительно решить проблему определения полной функции, либо некоторых параметров МВР сополимеров. Во-вторых, метод дает возможность зафиксировать и количественно охарактеризовать ту композиционную неоднородность, которая связана с молекулярным весом. Если эта связь однозначная, то характеристика неоднородности будет полной. Для этого случая мы получаем быстрый и абсолютный способ определения функции распределения сополимера по составу. Кроме того, независимо от типа композиционной неоднородности, удается рассчитать непрерывную функцию зависимости среднего состава сополимерной цепи от молекулярного веса. В настоящее время известен лишь один путь получения такой функции — фракционирование с последующим определением состава и молекулярного веса фракций. Не говоря уже о громоздкости такого способа, следует подчеркнуть его принципиальную ограниченность — сильную зависимость конечных результатов от выбора системы фракционирования (например, смеси растворитель — осадитель [10]), вследствие чего эти результаты далеко не всегда характеризуют истинную связь между составом и молекулярным весом сополимерных цепей в исходном образце. Рассмотренный выше метод не имеет ограничений подобного рода.

## Выводы

1. Предложен метод определения неоднородности сополимеров по молекулярному весу и составу, основанный на одновременном изучении скоростной седиментации макромолекул в видимом и ультрафиолетовом свете. Проведен общий анализ системы уравнений, описывающих седиментацию сополимера, компоненты которого по-разному поглощают свет в УФ-области спектра. Установлены условия, в которых по данным седиментационных опытов могут быть рассчитаны различные функции, характеризующие неоднородность сополимеров по составу и молекулярному весу.

2. С помощью указанного метода рассчитана функция распределения по составу блок-сополимера бутадиена со стиролом; получена также непрерывная функция зависимости содержания стирола в макромолекулах от их коэффициента седиментации.

3. Показано, что при соответствующем выборе экспериментальных условий седиментационных опытов заметная композиционная неоднородность образцов практически не влияет на результаты нахождения функций молекулярно-весового распределения сополимеров по данным стан-

дартного седиментационного анализа, разработанного применительно к гомополимерам. Рассчитаны некоторые параметры этой функции для исследованного образца.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
21 IX 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2247, 1968.
2. H. Venoit, Ber. Bunsen Ges., 70, 286, 1966.
3. Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Докл. АН ССРР, 189, 571, 1969.
4. R. L. Baldwin, K. E. van Holde, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 1, 451, 1960.
5. B. Putzeys, J. Brosteauks, Bull. Soc. chem. Biol., 18, 1681, 1936.
6. E. J. Meexan, J. Polymer Sci., 1, 175, 1946.
7. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков, изд-во «Химия», 1965.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. С. Я. Френкель, Успехи физ. н., 53, 161, 1954.
10. O. Fuchs, Makromolek. Chem., 58, 65, 1962; Ber. Bunsen Ges., 70, 267, 1966.

---

#### STUDY OF THE MOLECULAR WEIGHT AND COMPOSITION NONHOMOGENEITY OF COPOLYMERS BY THE FAST SEDIMENTATION METHOD

*I. Ya. Poddubnyi, A. V. Podalinskii, V. A. Grechanovskii*

#### Summary

A method is suggested for determination of the molecular weight and composition nonhomogeneity of copolymers. The method is based on simultaneous examination of macromolecules in visible and ultraviolet light. By means of an analysis of the set of equations describing the sedimentation of a copolymer whose components absorb the UV radiation in a different manner, the conditions have been established under which it is possible to calculate from the data of sedimentation experiments various functions characterizing the molecular weight and composition nonhomogeneity of copolymers: the differential weight function of the molecular weight distribution, the continuous function of the dependence of the average composition of macromolecules on molecular weight, the differential weight function of the composition distribution of copolymer. The application of the method is illustrated for the case of the block copolymer of butadiene with styrene.

---