

6. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969.
 7. А. А. Эль Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 282, 1969.
 8. С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б11, 784, 1969.
 9. Мономеры, Сб. II, Изд-во иностр. лит., 1953.
 10. Б. Н. Горбунов, С. Л. Лукин, А. П. Хардиг, И. З. Циммерман, Материалы научной конференции, 1965, Волгоград, т. 11, стр. 5.
 11. М. М. Котон, Т. А. Соколова, М. Н. Савицкая, Т. М. Киселева, Ж. общ. химии, 27, 8, 1957.
 12. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
 13. Л. И. Валуев, Диссертация, 1970.
-

УДК 539.107:532.72:541.24

ОЦЕНКА КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРА ПО ДАННЫМ ДИФФУЗИИ И СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

A. H. Черкасов

Композиционная неоднородность (КН) сополимеров может быть охарактеризована с помощью измерений, в которых вклад отдельных молекул в измеряемый эффект пропорционален не только их весовой доле, но и инкременту показателя преломления (составу). В качестве примеров можно привести изучение КН при измерении молекулярных весов с помощью светорассеяния [1] и седиментации в режиме Арчибальда [2]. В настоящей работе рассматривается возможность получения данных о некоторых типах КН методами диффузии и скоростной седиментации. При измерении диффузии раствора сополимера экспериментально определяемый средневесовой коэффициент диффузии (назовем его $(\bar{D}_w)_{\text{как}}$) определится выражением

$$(\bar{D}_w)_{\text{как}} = \sum w_i^{\text{оп}} D_i, \quad (1)$$

где $w_i^{\text{оп}}$ — «оптическая» доля фракции с коэффициентом диффузии D_i , равная отношению разностей показателя преломления раствора i -й фракции с растворителем Δn_i и раствора всего сополимера с растворителем Δn_0 , т. е.

$$w_i^{\text{оп}} = \frac{\Delta n_i}{\Delta n_0} = \frac{v_i}{v_0} w_i, \quad (2)$$

где v_i , c_i и v_0 , c — инкременты показателей преломления и концентрации соответственно i -й фракции и всего сополимера; w_i — весовая доля i -й фракции.

Подставляя (2) в (1) и записывая инкремент показателя преломления i -й фракции сополимера через ее состав \bar{x}_i и инкременты показателей преломления составляющих сополимеров гомополимеров (v_1 и v_2), получаем

$$(\bar{D}_w)_{\text{как}} = \sum w_i D_i + \frac{v_1 - v_2}{v_0} \sum w_i \delta x_i D_i = \bar{D}_w (1 + y \delta x_w), \quad (3)$$

где \bar{x}_w — средневесовой состав сополимера; $\delta x_i = x_i - \bar{x}_w$ — отклонение со-

става i -й молекулы от средневесового состава

$$\bar{D}_w = \sum w_j D_j; \quad \delta x_{D_w} = \frac{\sum w_{ij} \delta x_i D_j}{\sum w_j D_j}; \quad y = \frac{v_1 - v_2}{v_0}$$

Суммирование во втором члене правой части (3) идет по разным составам молекул i и разным коэффициентам диффузии j . Аналогичные выражения получаем для средневесовой константы седиментации $(\bar{S}_w)_{\text{каж}}$

$$(\bar{S}_w)_{\text{каж}} = \bar{S}_w (1 + y \delta x_s), \quad (4)$$

$$\bar{S}_w = \sum w_j S_j; \quad \delta x_s = \frac{\sum w_{ij} \delta x_i S_j}{\sum w_j S_j}$$

и для так называемого A -среднего коэффициента диффузии $(\bar{D}_A)_{\text{каж}}$

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\bar{D}_A}} \right)_{\text{каж}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{D}_A}} (1 + y \delta x_{D_A}), \quad (5)$$

$$\text{где } \frac{1}{\sqrt{\bar{D}_A}} = \sum \frac{w_j}{\sqrt{D_j}}; \quad \delta x_{D_A} = \frac{\sum w_{ij} \delta x_i / \sqrt{D_j}}{\sum w_j / \sqrt{D_j}}$$

Как видно из уравнений (3) — (5), при измерении диффузии и седиментации сополимеров в растворителях с разными показателями преломления (разные y), можно, в принципе, оценить КН сополимеров с помощью параметров

$$\delta x_\beta = \frac{\sum w_{ij} \delta x_i M_j^\beta}{\sum w_j M_j^\beta}, \quad (6)$$

где $\beta = -b$ для δx_{D_w} ; $1 - b$ для δx_s и $b/2$ для δx_{D_A} (b — показатель степени в уравнении $D = K_0 M^{-b}$).

Однако значения D_0 и S_0 , измеренные в разных растворителях, будут сильно меняться вследствие объемных эффектов, что затруднит оценку КН. Более удачной в этом отношении является оценка КН из сопоставления молекулярных весов сополимеров M_{SD} , рассчитанных по значениям D_0 и S_0 при разных y . Так, из уравнений (3) и (4) получаем

$$\frac{(M_{SD_w})_{\text{каж}}}{M_{SD_w}} = \frac{(\bar{S}_w)_{\text{каж}} \bar{D}_w}{(\bar{D}_w)_{\text{каж}} \bar{S}_w} = \frac{1 + y (\delta x_s - \delta x_{D_w})}{1 + y \delta x_{D_w}} \quad (7)$$

при $|y \delta x_{D_w}| < 1$, где $M_{SD_w} = \frac{RT}{1 - \bar{v} \rho} \frac{S_w}{D_w}$, \bar{v} — парциальный удельный объем сополимера, ρ — плотность растворителя.

Из уравнений (4) и (5) определяем

$$\begin{aligned} \frac{(M_{SD_A})_{\text{каж}}}{M_{SD_A}} &= \frac{(\bar{S}_w)_{\text{каж}} \bar{D}_A}{(\bar{D}_A)_{\text{каж}} \bar{S}_w} = 1 + y (2 \delta x_{D_A} + \delta x_s) + \\ &+ y^2 (\delta x_{D_A}^2 + 2 \delta x_{D_A} \delta x_s) + y^3 \delta^2 x_{D_A} \delta x_s, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$M_{SD_A} = \frac{RT}{1 - \bar{v}_0} \frac{\bar{S}_w}{D_A}$$

Чтобы выяснить, как отношения $(M_{SD_w})_{\text{каж}} / M_{SD_w}$ и $(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A}$ зависят от качества растворителя, рассмотрим композиционно неоднородный сополимер, состоящий из двух фракций с весовыми долями w_1 и $1-w_1$

с составами x_1 и x_2 и с отношением молекулярных весов $M_1/M_2 = K$. Для параметра δx_b такого сополимера получаем

$$\delta x_b = \frac{w_1(1-w_1)(x_1-x_2)(K^b-1)}{w_1(K^b-1)+1} \quad (9)$$

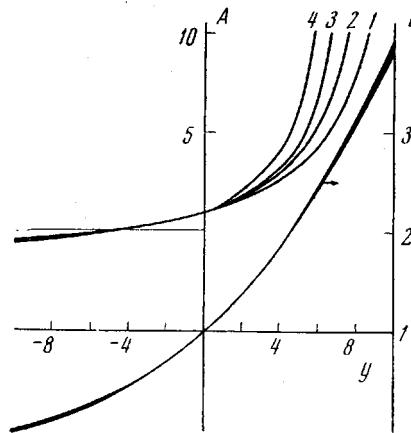


Рис. 1. Зависимости $(M_{SD_w})_{\text{каж}} / M_{SD_w}$ (A) и $(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A}$ (B) от $y = (v_1 - v_2) / v_0$ для композиционно неоднородного сополимера ($K = 2$, $P/M_w = 0,167$); $b = 0,5$ (1), $0,6$ (2), $0,667$ (3) и $0,8$ (4)

Рис. 2. Отношение величин $(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A}$ и $[(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A}]_b$ (A) при $b = 0,667$:

$$\begin{aligned} 1 & - K = 1,1 \quad (P/M_w = 0,024); \quad 2 - K = 2, \quad (P/M_w = \\ & = 0,167); \quad 3 - K = 5 \quad (P/M_w = 0,33); \quad 4 - K = 10 \\ & \quad (P/M_w = 0,41); \quad 5 - K = 100 \quad (P/M_w = 0,49) \end{aligned}$$

Случай предельной КН сополимера при фиксированном K будет иметь место для $w_1 = 1 - w_1 = \bar{x}_w = 0,5$ и $x_1 - x_2 = 1$.

Тогда

$$\delta x_b = \frac{0,25(K^b-1)}{0,5(K^b-1)+1} \quad (10)$$

Отношение $(M_{SD_w})_{\text{каж}} / M_{SD_w}$ оказывается весьма чувствительным к значению b (качество растворителя), что делает его непригодным для определения КН (рис. 1). В случае отношения $(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A}$ расхождение кривых, соответствующих $b = 0,5$ и $0,8$, составило для $y = 10$ всего 2%, т. е. значительно меньшую погрешности в экспериментальном определении M_{SD_A} (~ 7%). Поскольку отношение $(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A}$ оказалось малочувствительным к качеству растворителя, можно заменить (8) более простым выражением, получающимся при $b = 0,667$. В этом случае для δx_s и δx_{D_A} получаем равенство

$$\delta x_s = \delta x_{D_A} = \delta x_{0,333} = \frac{\sum w_{ij} \delta x_i M_j^{0,333}}{\sum w_j M_j^{0,333}}, \quad (11)$$

а выражение (8) переходит в

$$\frac{(M_{SD_A})_{\text{каж}}}{M_{SD_A}} = (1 + y \delta x_{0,333})^3 \quad (12)$$

На рис. 2 приведены отношения $(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A}$ к величине $(M_{SD_A})_{\text{каж}} / M_{SD_A} |_{b=0,667}$, рассчитанной для $b = 0,667$, по которым можно оценить погрешность в определении КН по формуле (12) при $y = 10$. Как

видно из рисунка, эта погрешность больше экспериментальной ошибки в определении отношения (8) только для случая практически предельно композиционно неоднородного сополимера ($K = 100$; $P/M_w = 0,49$). Можно поэтому полагать, что формула (12) является хорошей аппроксимацией выражения (8) и может быть использована для оценки КН реальных сополимеров.

Таким образом, предложенный метод позволяет охарактеризовать КН сополимеров параметром $\delta x_{0,333}$, аналогичным параметру P/M_w , который используется в методе светорассеяния [1].

Из выражения (6) видно, что предложенный метод позволяет обнаружить и оценить только ту часть КН образца, которая связана с неоднородностью его по M (в основном случае привитых в блок-сополимеров). При исследовании статистических сополимеров величина отношения $(M_{SD_A})_{\text{каж}}/M_{SD_A}$ может служить указанием на существование и характер связи между составом и молекулярным весом сополимера.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность обнаружения композиционно неоднородных (КН) сополимеров по значениям молекулярных весов, определенных методом диффузии — седиментации M_{SD} , в растворителях с разными показателями преломления.

2. Показано, что отношение $(M_{SD_A})_{\text{каж}}/M_{SD_A}$ нечувствительно к качеству растворителя и может быть использовано для оценки КН сополимеров, связанной с неоднородностью по молекулярному весу.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., 246, 3157, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.
2. T. Kotaka, N. Donkai, H. Ohnumba, H. Nagaki, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1803, 1968.

УДК 535:532.5:541.64

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА

*И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, В. Е. Бычкова,
Г. М. Павлов, Ж. С. Согомонянц*

Настоящая работа является продолжением [1—5] исследования оптических и гидродинамических свойств макромолекул производных поливинилпиродина в органических растворителях, где электростатическое взаимодействие подавлено и гидродинамические и оптические свойства молекул определяются их химическим строением.

Объектом исследования служили фракции поли-2-метил-5-винилпиродина (ПМВП), полученного полимеризацией 2-метил-5-винилпиродина в растворе в кислой среде. Фракции получены дробным осаждением из 1%-ного раствора в метаноле концентрированным раствором аммиака.

Вискозиметрические измерения растворов фракций в этилацетате производили в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя 50 сек. при 21°.

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций в этилацетате (инкремент показателя преломления полимер — растворитель $dn/dc = 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$) измеряли на