

знания абсолютных значений средних молекулярных весов. При необходимости расчета средних молекулярных весов, кроме используемых значений интегралов, добавляется лишь коэффициент A , расчет которого не представляет труда.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
3 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
2. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А10, 1440, 1968.
3. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., А13, 2626, 1971.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541.64:535.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ДИФФУЗОМЕТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО СВЕТА РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН ВОЛН

Г. А. Фомин

Предложен метод определения состава сополимеров, основанный на аддитивности инкрементов показателей преломления компонентов сополимера, в котором с целью повышения чувствительности и точности определения состава измерение инкрементов на поляризационном диффузометре Цветкова проводится в монохроматическом свете различных длин волн.

При исследовании физических свойств сополимеров одной из важных задач является определение их состава. Для определения состава сополимеров часто используют измерения инкремента показателя преломления v исследуемого сополимера и инкрементов v_1 и v_2 составляющих его компонентов 1 и 2 при помощи рефрактометра, а состав рассчитывают в предположении об аддитивности инкрементов v_1 и v_2 [1, 2], выражаемой соотношением

$$v = xv_1 + (1 - x)v_2, \quad (1)$$

где x — весовая доля компонента 1.

Но рефрактометрический метод может давать большие ошибки в определении состава при наличии в сополимере даже небольших количеств примеси, которая заметно отличается от сополимера по показателю преломления и поэтому существенно меняет общий инкремент [3].

Точность определения состава сополимеров значительно повышается, и вклад примеси в общий инкремент может быть учтен при использовании интерференционных схем диффузометров, что показано в [4] с использованием интерферометра Гуи, а в [5] — с использованием поляризационного диффузометра Цветкова [6].

В данной работе рассмотрена возможность дальнейшего увеличения точности таких измерений за счет использования монохроматического света различных длин волн. Применимость предложенной методики иллюстрируется результатами измерения состава ряда фракций, полученных из трех образцов привитого сополимера метилметакрилата и стирола (ММА — Ст).

Определение инкремента показателя преломления при помощи поляризационного диффузометра и учет влияния примеси. Поляризационный диффузометр позволяет с высокой точностью определять разность показателей преломления раствора n и растворителя n_s вплоть до весьма малых значений $\Delta n = n - n_s = (0,5 - 1,0) \cdot 10^{-5}$. Система интерференционных кривых $\delta(\tau)$, получаемых при помощи диффузометра, связана с распределением градиента показателя преломления $dn/d\tau$ по высоте кюветы τ [6]. Из теории поляризационного диффузометра следует, что площадь Q , заключенная под интерференционной кривой, для монодисперсного образца постоянна на протяжении опыта и равна

$$Q = \frac{\Delta nhab}{\lambda}, \quad (2)$$

где h — длина диффузионной кюветы по ходу луча, a — двоение щпата, b — расстояние между соседними интерференционными полосами компенсатора Бабине, λ — длина волны используемого света *.

При этом направление, в котором искривляются интерференционные полосы, зависит от знака инкремента, т. е. оно оказывается противоположным при $n_0 > n_s$ и при $n_0 < n_s$ (n_0 — показатель преломления полимера).

Из уравнения (2) следует, что значение v растворенного вещества выражается через экспериментально определяемую площадь под интерференционной кривой и известную концентрацию с раствором

$$v = \frac{\Delta n}{c} = \frac{Q\lambda}{habc} \quad (3)$$

Чувствительность этого метода определения состава можно характеризовать величиной

$$\frac{dQ}{dx} = \frac{Q}{v} (v_1 - v_2) \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что чувствительность растет с уменьшением v сopolимера в используемом растворителе, если при этом поддерживать достаточно большое значение Q за счет увеличения концентрации раствора (и применения компенсатора с достаточно большим b). При близости v к нулю даже малому отклонению состава фракции сopolимера в ту или другую сторону от состава, отвечающего нулевому инкременту, соответствует разный знак инкремента, т. е. изменение направления интерференционной кривой на противоположное.

В случае, если растворенное вещество содержит m компонентов с различными коэффициентами диффузии D_i , показателями преломления n_{0i} и концентрациями c_i интерференционная кривая представляет суперпозицию кривых, соответствующих отдельным компонентам, и в начальный момент заключенная под нею площадь соответствует суммарному инкременту раствора

$$Q = \frac{hab}{\lambda} \sum_{i=1}^m \Delta n_i = \sum_{i=1}^m Q_i \quad (5)$$

При достаточно различающихся значениях D_i низкомолекулярные компоненты, вызывающие появление «крыльев» у интерференционной кривой, с течением времени равномерно распределяются по высоте диффузионной кюветы, и соответствующие им слагаемые Q_i обращаются в нуль, а остающаяся площадь обусловлена только высокомолекулярными компонентами. Следовательно, при таком условии можно определить значения Q_i (например, путем построения зависимости Q от времени диффузии t), а по уравнению (2) — Δn_i каждого компонента. Если при этом известен его показатель преломления n_{0i} и плотность ρ_i , то можно найти и его концентрацию c_i , поскольку

$$\Delta n_i = \frac{n_{0i} - n_s}{\rho_i} c_i \quad (6)$$

При наличии в сopolимере низкомолекулярной примеси вышеуказанное означает: 1) опыт следует проводить достаточно долго для полного расплывания крыльев интерференционной кривой, вызванных примесью; 2) при расчете состава нужно использовать значения площадей Q_n , обусловленные полимером и полученные после расплывания крыльев, что (дополнительно к визуальной оценке) контролируется по постоянству площади в дальнейшем ходе опыта; 3) строго говоря, при этом расчете следует использовать не общую концентрацию раствора c , а концентрацию полимера

$$c_n = c - c_{np}, \quad (7)$$

где c_{np} — концентрация низкомолекулярной примеси, которая может быть определена по уравнению (6), если с помощью независимых опытов найден ее показатель преломления n_{np} [5]. Например, можно подобрать растворитель, в котором примесь имеет нулевой инкремент и поэтому не видна на интерференционных кривых. Последующие данные показывают, что для исследованных фракций учет c_{np} почти не менял результат определения состава.

Использование в методике поляризационного диффузометра монохроматического света различных длин волн. Некоторым недостатком рассмотренного метода при использовании «белого» света является то, что в нем не учитывается дисперсия инкремента показателя преломления, которая особенно сильно сказывается вблизи состава сopolимера, отвечающего нулевому инкременту в данном растворителе.

* В приведенном виде формула (2) справедлива при коэффициенте увеличения установки $\gamma = 1$, что соблюдалось в работе.

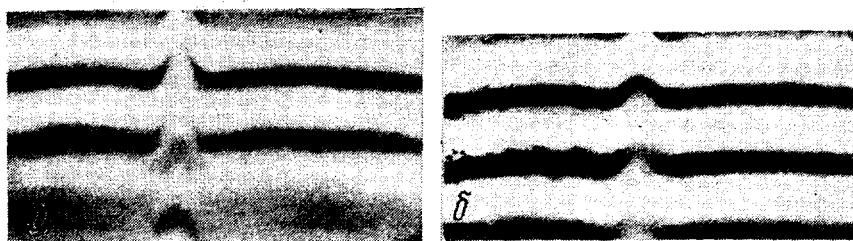


Рис. 1. Интерференционные кривые, полученные при диффузии фракции 4 образца 0 в бромоформе ($c = 0,763 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$):

a — в белом свете ртутной лампы ДРШ-250 ($t = 52$ мин.); *б* — в белом свете лампы накаливания ($t = 53$ мин.). Здесь и на рис. 4—7 направление вверх соответствует положительному знаку инкремента

В результате этого вершина интерференционной кривой пулевого порядка оказывается размытой (рис. 1, *a*), что снижает точность измерения Q . При этом вершина интерференционной кривой может оказаться резкой в одном из порядков, отличных от нулевого, что поясняет рис. 2, но при этом более или менее размытой является сама «базисная линия» этого порядка, поскольку компенсатор для порядков, отличных от нулевого, обладает дисперсией. Более того, при использовании разных источников немонохроматического белого света значения Q оказываются различными (ср. рис. 1, *a* и *б*), что связано с различным распределением энергии их излучения по спектру.

Значительной дисперсией обладает не только инкремент v показателя преломления привитого сополимера MMA — Ст, но и инкремент v_1 полистирола (ПС) в бромоформе.

Поэтому в данной работе наряду с измерениями в белом свете для многих фракций, особенно вблизи нулевого инкремента, были проведены также измерения в монохроматическом свете различных длин волн. Для этого в оптической схеме поляризационного диффузометра кроме обычного источника белого света — лампы накаливания — была использована также ртутная лампа ДРШ-250, излучение которой при необходимости направлялось на конденсор с помощью поворотной призмы. Выделение линий ртутного спектра осуществляли с помощью соответствующих пар



Рис. 2. Схема, объясняющая появление в белом свете резкого максимума интерференционной кривой, порядок которой отличен от нулевого

Для наглядности белый свет представлен состоящим из двух компонентов с меньшей (λ_1) и большей (λ_2) длиной волн; соответствующие им интерференционные кривые показаны пунктирующими линиями (λ_1) и линиями из точек (λ_2), места их наложения — сплошной линией; цифры справа — номера интерференционного порядка

светофильтров из набора цветного стекла ($\lambda = 578 \text{ нм}$ — сочетание светофильтров ЗС-7 и ОС-13; $\lambda = 546 \text{ нм}$ — ОС-11 и ПС-7; $\lambda = 436 \text{ нм}$ — ЖС-11 и СС-4; $\lambda = 405 \text{ нм}$ — ПС-9 и БС-8). При этом установка была весьма светосильной, а степень монохроматизации — достаточной для поставленной цели: максимум интерференционной кривой становился резким.

Объектом изучения были три образца привитого сополимера MMA — Ст, условно обозначенные 0 [7], А и В [8], полученные по методике, описанной в [9], и имеющие гребнеобразную структуру.

Поскольку полученные из них фракции привитого сополимера содержали подавляющую долю стирола ($x \sim 0,9$), в качестве растворителя при определении состава был использован бромоформ, что обеспечивало малое значение v и, в соответствии с уравнением (4), повышение точности определения состава.

Определение значений инкремента показателя преломления полистирола и полиметилметакрилата для монохроматического света четырех различных длин волн. Первоначально в отдельных опытах при 21° были определены значения инкремента показателя преломления ПС и полиметилметакрилата (ПММА) в бромоформе, обозначаемые соответственно v_1 и v_2 , для монохроматического света четырех различных длин волн и для белого света лампы накаливания. Бромоформ был предварительно очищен перегонкой под вакуумом, для всех опытов его брали из одной и той же партии. Для определения v_2 был использован ПММА, который служил основой образца 0 привитого сополимера, а для определения v_1 проведено четыре опыта с двумя различными фракциями высокомолекулярного ПС ($M_{[n]} = 4 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^6$),

Таблица 1

Инкременты показателя преломления ПС и ПММА в бромоформе

$\lambda \cdot 10^{-5}$	$v_1, \text{ см}^3/\text{г}$	$v_2, \text{ см}^3/\text{г}$	$\lambda \cdot 10^{-5}$	$v_1, \text{ см}^3/\text{г}$	$v_2, \text{ см}^3/\text{г}$
578	$0,0111 \pm 0,0002$	-0,0812	405	$0,0153 \pm 0,0003$	-0,0983
546	$0,0115 \pm 0,0002$	-0,0812	Белый свет		
436	$0,0142 \pm 0,0002$	-0,0940		0,0123	-0,0866

результаты которых были усреднены. Вычисленные значения v_1 и v_2 приведены в табл. 1; для v_1 по данным четырех опытов указаны также величины погрешностей, которые подтверждают хорошую воспроизводимость результатов. В исследованных образцах привитого сополимера боковой ПС — низкомолекулярный и, взятый отдельно, обладает меньшим инкрементом [10], чем высокомолекулярный ПС. Но, по данным [5], v_1 в привитом сополимере имеет значение, соответствующее высокомолекулярному ПС.

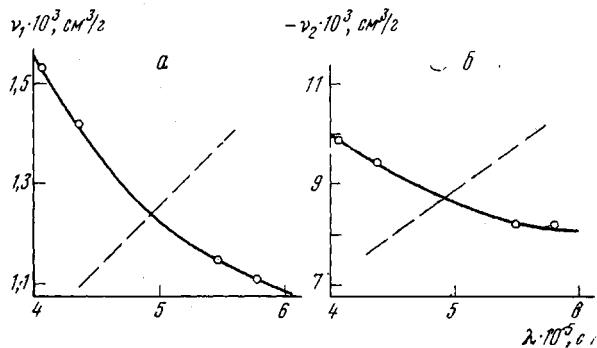


Рис. 3. Зависимость инкремента показателя преломления полистирола (а) и полиметилметакрилата (б) от длины волны

Зависимость величин v_1 и v_2 от длины волны λ показана на рис. 3 и имеет вид, обычный для дисперсии инкремента показателя преломления.

При расчете по уравнению (3) инкремента для белого света имеется некоторая неопределенность в эквивалентном значении λ , связанная с возможными вариациями в распределении энергии источника белого света по спектру и спектральной чувствительности используемых фотоаппаратов. Поскольку уравнение (3) можно записать в виде

$$v = k\lambda, \quad (8)$$

где пропорциональна инкременту величина

$$k = Q / habc, \quad (9)$$

эквивалентное значение λ для белого света определено по экспериментальным значениям $k_1 = 0,251 \cdot 10^3$ и $k_2 = 1,77 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$ путем построения линейной зависимости $k\lambda(\lambda)$, показанной пунктиром на рис. 3. Точки ее пересечения с экспериментальной кривой дисперсии инкремента $v(\lambda)$ в обоих случаях близки к $\lambda = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Впрочем, при окончательном вычислении состава по вытекающей из уравнения (1) формуле

$$x = \frac{v - v_2}{v_1 - v_2} \quad (10a)$$

принятое значение λ сокращается, и можно вести расчет по формуле

$$x = \frac{k - k_2}{k_1 - k_2} \quad (10b)$$

Определение состава фракций. Концентрации растворов фракций привитого сополимера ММА — Ст в бромоформе составляли $(0,7-1,6) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$, что обеспечивало необходимую точность определения площадей под интерференционными кривыми. Опыты проводили при 21° . Для всех фракций образца 0 и некоторых из фрак-

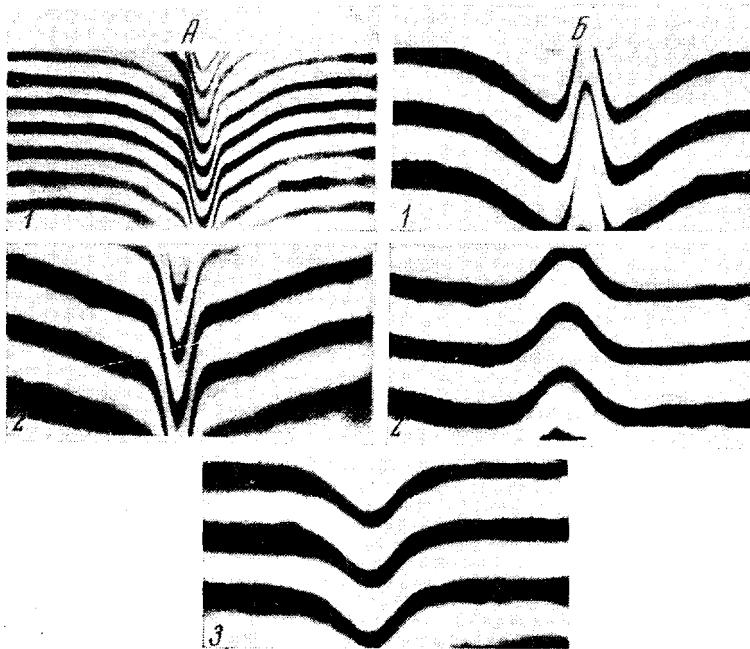


Рис. 4. Интерференционные кривые, полученные при диффузии в бромоформе ряда фракций, содержащих низкомолекулярную примесь с $v_{\text{пр}} < 0$, при различных t :

А — фракция 1 образца В ($c = 0,895 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$) с $v < 0$ (1 — $t = 45$ мин.; 2 — 3,5 часа; 3 — 13 час.; в ходе опыта произведена смена компенсатора); Б — фракция 2 образца В ($c = 0,900 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$) с $v > 0$ (1 — 1 час 45 мин.; 2 — 15 мин.)

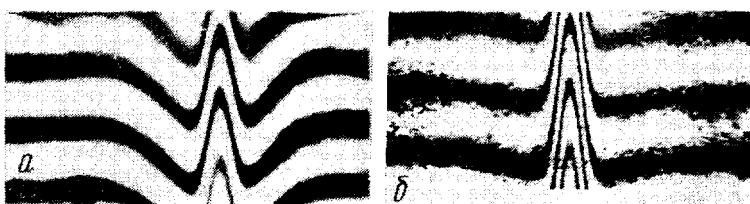


Рис. 5. Интерференционные кривые, полученные при диффузии в бромоформе фракции 3 образца В:

а — после сушки из раствора в бензине ($c = 0,755 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, 1 час 5 мин.); б — после лиофильной сушки из замороженного раствора в бензине ($c = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, 1 час)

ций образцов А и В, обнаруживавших значительную дисперсию, измерения были проведены не только в белом свете лампы накаливания, но и в монохроматическом свете четырех указанных выше длин волн. Длительность опытов составляла 7—20 час., что было вполне достаточно не только для расплывания крыльев интерференционных кривых, но и для контроля постоянства площади в последующем ходе опыта.

Для определения показателя преломления низкомолекулярной примеси $n_{\text{пр}}$ вначале были проведены опыты с фракцией 3 образца А в двух растворителях — бромоформе и бромобензоле. Решение системы уравнений

$$\frac{Q_{\text{пр},t}\lambda}{hab} = (n_{\text{пр}} - n_{s,t}) \frac{c_if}{\rho_{\text{пр}}} \quad (i = 1, 2) \quad (11)$$

($f = c_{\text{пр}} / c$ — весовая доля примеси) позволяет в принципе вычислить $n_{\text{пр}}$. Но результаты указанных опытов невозможно согласовать друг с другом, считая $f = \text{const}$. Контрольные опыты с той же фракцией в бромоформе подтвердили, что

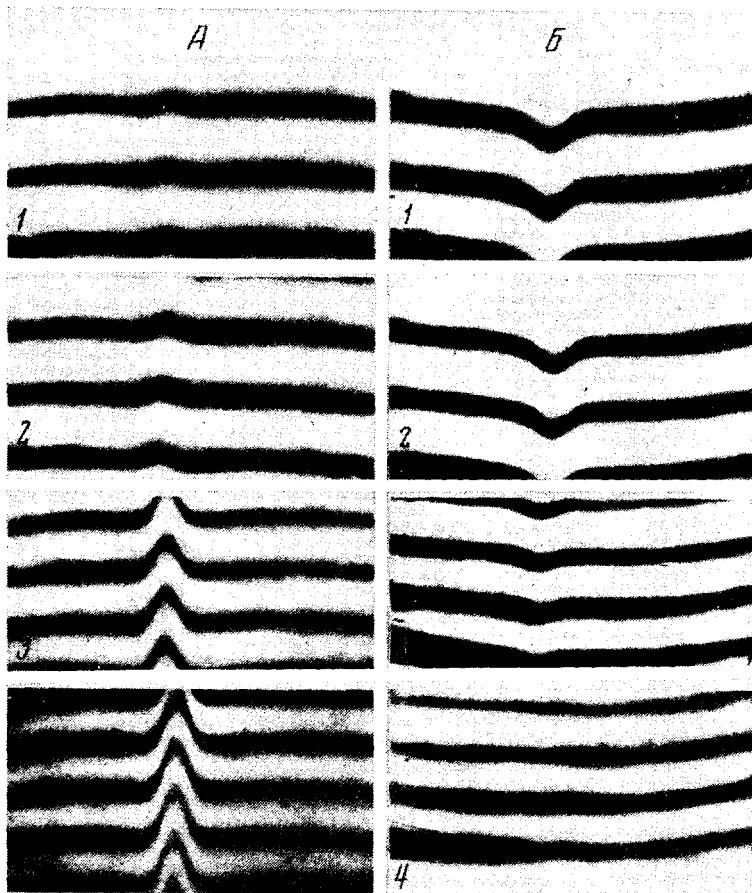


Рис. 6. Интерференционные кривые, полученные в монохроматическом свете различных волн для фракций 4 ($c = 0.763 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$) (A) и 6 ($c = 0.92 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$) (B) образца 0 в бромоформе при $\lambda \cdot 10^7 = 578$ (1); 546 (2); 436 (3) и 405 нм (4):

A: $t = 1$ час 28 мин. (1); 1 час 31 мин. (2); 1 час 23 мин. (3); 1 час 24 мин. (4); B: $t = 5$ час. 29 мин. (1); 5 час. 25 мин. (2); 5 час. 27 мин. (3) и 5 час. 28 мин. (4); фракция 6 содержит низкомолекулярную примесь, что заметно по искривлению линий

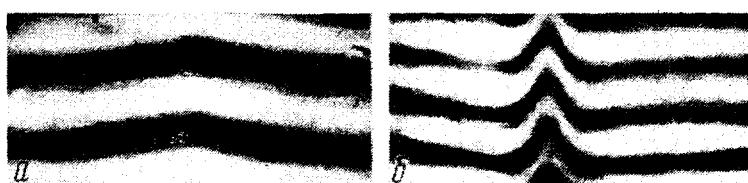


Рис. 7. Интерференционные кривые, полученные при диффузии фракции 3 образца А в бромоформе при 24° и $c = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$:

a — $\lambda > 600 \text{ нм}$ (светофильтр KC-10), $v < 0$; $t = 2$ часа 49 мин.; b — $\lambda = 405 \text{ нм}$, $v > 0$; $t = 4$ часа 9 мин.

отношение Q_{np}/c не остается постоянным, т. е. в разных последовательных извесках одной и той же фракции величина f несколько различна.

Поэтому для нахождения n_{np} использован следующий прием: для каждого из трех образцов сополимера был подобран растворитель, в котором исчезали отвечающие примеси крылья интерференционной кривой. Для всех образцов 0, А, В крылья кривой исчезали в бензole, чему соответствует $n_{np} = 1.5$. Это согласуется с тем, что реакцию прививки проводили в среде толуола, а фракционирование — в бензole.

Таблица 2

Инкременты показателя преломления, состав и молекулярные веса фракций образцов 0, А, В

Фракция, №	$\lambda, \text{ нм}$										\bar{x}	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$		
	578		546		436		405		белый свет					
	$v \cdot 10^3, \text{ см}^3/\text{г}$	x												
Образец 0														
1	1,46	0,896	1,57	0,893	2,70	0,893	3,42	0,894	2,11	0,897	0,895	697		
2	0,92	0,890	1,03	0,887	2,17	0,889	2,67	0,889	1,76	0,893	0,890	606		
3	0,56	0,886	0,68	0,883	1,90	0,886	2,55	0,888	1,18	0,888	0,886	471		
4	0,25	0,882	0,33	0,879	1,35	0,881	2,05	0,883	0,74	0,883	0,882	351		
6	-1,37	0,865	-0,96	0,865	-0,37	0,865	0	0,865	-0,69	0,869	0,866	175		
7	-4,28	0,833	-4,15	0,832	-3,93	0,832	-3,82	0,832	-4,07	0,834	0,833	80		
Образец А														
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,849 *	1960		
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-1,17	0,863	0,863	1430		
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,78	0,869	0,869	775		
4	0	0,880	0	0,876	1,21	0,880	1,86	0,882	0,54	0,882	0,880	321		
5	0,67	0,887	0,76	0,884	2,09	0,888	2,75	0,889	1,18	0,888	0,887	168		
6	-	-	-	-	-	-	-	-	2,38	0,900	0,900	83,5		
7	-	-	-	-	-	-	-	-	2,63	0,902	0,902	57,5		
8	-	-	-	-	-	-	-	-	3,52	0,913	0,913	47,7		
9	-	-	-	-	-	-	-	-	4,28	0,919	0,919	37,7		
10	-	-	-	-	-	-	-	-	4,26	0,919	0,919	26,0		
Образец В														
1	-	0,915	3,47	0,913	5,20	0,917	5,84	0,917	-1,36	0,892	0,862	1310		
2	3,29	0,915	3,47	0,913	5,20	0,917	5,84	0,917	4,05	0,917	0,916	390		
3	3,86	0,922	4,16	0,921	5,79	0,921	6,44	0,922	4,65	0,923	0,922	228		
4	-	-	-	-	-	-	-	-	4,39	0,921	-	-		
6	-	-	-	-	-	-	-	-	4,94	0,926	0,926	107		
	-	-	-	-	-	-	-	-	5,03	0,928	0,928	76,0		
	-	-	-	-	-	-	-	-	5,16	0,928	0,928	21,0		

* Состав фракции 1 образца А определен по данным анализа на метоксильные группы.

(образец 0) или в смеси бензол — хлорбензол (образцы А и В), и сополимер может содержать в небольших количествах сорбированный растворитель с $n_s = 1,5$.

Зная n_{sp} и измерив на интерференционных кривых Q_{sp} , по уравнениям (2) и (6) находили c_{sp} , а по (7) — c_s . На рис. 4 приведены в качестве примера интерференционные кривые для некоторых фракций, содержащих примесь, инкремент которой в бромоформе отрицателен, причем кривые имеют V-образный вид при инкременте сополимера $v < 0$ и W-образный вид при $v > 0$; в ходе опыта кривые этих кривых расплываются. Соответствующие весовые доли примеси для фракций образцов А и В, например, не превышали 6 и 12% соответственно. Поскольку $n_{sp} = 1,5$ найден приближенно, а значение $\rho_{sp} = 0,88 \text{ г}/\text{см}^3$ взято в предположении, что примесь — бензол, погрешность в определении величин f составляет ~40%. Но на вычислении состава x это практически не отражается, ибо сама поправка Δx , учитывающая уменьшение концентрации полимера за счет наличия примеси, составляет

$$\Delta x = \frac{v}{v_1 - v_2} f, \quad (12)$$

что приближается к 0,005 лишь для фракций 2 и 3 образца В, а в остальных случаях заметно меньше. Это, как видно из уравнения (12), обусловлено малым значением v сополимера в бромоформе.

Следует отметить, что содержание примеси минимально (и зачастую равно нулю в пределах точности опыта) в тех фракциях, которые лиофильно высушены под вакуумом из замороженного раствора в бензоле [11]. Контрольный опыт с фракцией 3 образца В показал, что после лиофильной сушки содержание примеси в ней уменьшилось примерно в 4,5 раза (рис. 5).

Далее состав фракций определяли с использованием Q_p и c_p по уравнениям (3) и (10a). На рис. 6 приведены характерные интерференционные кривые, полученные в свете различных длин волн для двух фракций вблизи нулевого инкремента. В результате дисперсии инкремента показателя преломления площади полимера Q_p для одной и той же фракции существенно отличаются, в некоторых случаях обращаясь в нуль (рис. 6, Б4). На рис. 7 приведен случай, когда одна фракция определенного состава при разных длинах волн обнаруживает противоположные знаки инкремента.

Значения v при различных длинах волн и в белом свете лампы накаливания, а также соответствующие им величины x сведены для фракций трех исследованных образцов привитых сополимеров MMA — Ст в табл. 2; там же приведены средние по данным всех измерений значения \bar{x} . Для тех фракций, инкремент показателя преломления которых был определен только в белом свете, в этой граfe приведены значения состава, найденные по инкременту в белом свете. Разброс крайних значений x от \bar{x} не превышал $\pm 0,003$. Поскольку значения x , полученные для одной и той же фракции по данным измерений в различных длинах волн, отличаются друг от друга в третьем знаке после запятой, погрешность в нахождении поправки Δx , вызванная неточным знанием n_{sp} и ρ_{sp} , не имеет значения.

Одновременно с проверкой влияния лиофильной сушки на содержание примеси в двух опытах с фракцией 3 образца В выясняли воспроизводимость результатов определения состава (в первом опыте измерения проводили только в белом свете,

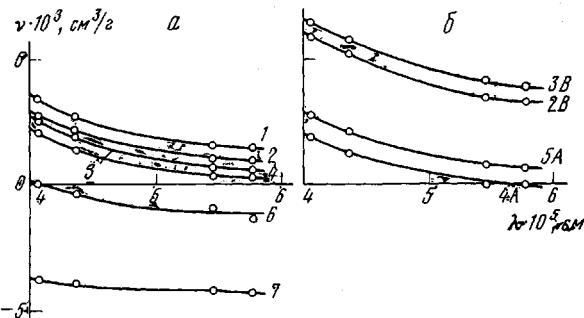


Рис. 8. Зависимость инкремента показателя преломления фракций от длины волн:

а — для фракций образца 0; б — для ряда фракций образцов А и В. Цифры у кривых — номер фракции, буквы — образец

а во втором — и в монохроматическом свете четырех длин волн). Найденные значения x_3 отличаются на 0,002 (табл. 2). Дисперсионные кривые инкремента фракций приведены на рис. 8.

Измерение инкрементов показателя преломления при различных длинах волн уменьшает ошибку в определении состава, так как площади интерференционных кривых, сфотографированных в монохроматическом свете, можно измерить более точно; изменение направления интерференционных кривых на противоположное для разных длии волн происходит при различных составах; за один опыт получается не одно, а несколько экспериментальных значений x , которые затем усредняются.

В последнем столбце табл. 2 приведены значения молекулярного веса M_{sp} исследованных фракций, которые определены [7, 8] по данным диффузии и седиментации фракций в бутилацетате. Состав фракций всех образцов несколько меняется с изменением молекулярного веса; следовательно, исходные образцы привитого сополимера были композиционно неоднородны, но выявленная неоднородность невелика.

Диффузионный анализ позволяет не только определять состав фракций сополимера, но и судить об их композиционной неоднородности [5, 12]. Если композиционная неоднородность связана с неоднородностью по коэффициентам диффузии (молекулярным весам), что естественно ожидать в случае привитого сополимера, молекулярный вес которого $M = M_2 / (1 - x)$ (M_2 — молекулярный вес основы), то в процессе диффузии при малом инкременте должно происходить «разделение» диффузионной кривой $\delta(t)$: она приобретает характерный W-образный вид, причем при $v_1 > v_2$ медленно расплювающаяся часть (центральный пик с положительным инкрементом) обусловлена высокомолекулярной составляющей исследуемого сополимера, а более быстро расплювающаяся часть кривой (крылья с отрицательным инкрементом) обусловлена низкомолекулярной составляющей сополимера. Максимально возможное разделение кривой $\delta(t)$ (равенство площадей частей кривой с положительным и отрицательным инкрементом) при диффузии композиционно неоднородного сополимера должно иметь место в растворителе, где инкремент показателя преломления сополимера $v = 0$ [12]. Следовательно, условие подбора растворителя для наиболее точного анализа композиционной неоднородности совпадает с условием наибольшей точности определения состава, выражаемым равенством (4). При этом использование монохроматического света различных длин волн помогает приблизиться к нулевому инкременту.

Для изученных фракций привитого сополимера MMA — Ст в процессе их диффузии не происходило разделения кривой $\delta(t)$ на части с разными знаками инкремента даже при $v = 0$ (см., например, рис. 6, Б4). Это означает, что фракции не

обладают заметной композиционной неоднородностью, связанной с неоднородностью по молекулярным весам.

Заметим, что разделение диффузионной кривой для композиционно неоднородного сополимера не следует смешивать с внешне сходным появлением примесных крыльев, которые при $v_n > 0$ и $v_{np} < 0$ также придают кривой $\delta(t)$ W-образный вид (рис. 4, B1). Поскольку коэффициент диффузии $D_{np} \gg D_n$, примесные крылья кривой $\delta(t)$ отчетливо видны практически сразу после начала опыта, а через несколько часов они уже расплываются (рис. 4, B2; рис. 6, B4), тогда как разделение кривой $\delta(t)$ в случае композиционной неоднородности в это время должно лишь начать выявляться.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность В. Н. Цветкову за предложенную им тему работы.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
13 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Stockmayer, L. D. Moog, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., **16**, 517, 1955.
2. T. B. Rinsinger, T. S. Bartlett, W. H. Rauscher, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 529, 1962.
3. P. H. Norberg, L.-O. Sundelöf, Makromolek. Chem., **77**, 77, 1964.
4. D. F. Akeley, L. J. Gosting, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5685, 1953.
5. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., **A9**, 1435, 1967.
6. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
7. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Высокомолек. соед., **A13**, 2011, 1971.
8. Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямщиков, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A15**, 1696, 1973.
9. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., **4**, 1366, 1962.
10. И. Геци, Высокомолек. соед., **7**, 642, 1965.
11. F. M. Lewis, F. R. Mayo, Industr. and Engng Chem., **17**, 134, 1945.
12. А. Н. Черкасов, С. И. Кленин, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A12**, 1223, 1970.