зать условия перехода к единственно рациональному предельному режиму аналитической хроматографии полимеров. При этом выполнение условий, требуемых критериальными характеристиками, весьма существенно и для анализа молекулярно-весового распределения, так как проведение процесса в «начальном» режиме приведет к нарушению основных принципов, заложенных в идее существующих методов хроматографического, в частности гель-хроматографического, фракционирования полимеров по молекулярным весам, где предполагается существование симметричных зон для узких фракций веществ и постоянство скорости их перемещения вдоль колонки.

Ленинградский химико-фармацевтический институт
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. P. Martin, R. S. Synge,* Biochem. J., *35*, 138, 1941.
2. *Н. Н. Туницкий,* Диффузия и случайные процессы, «Наука», 1970.
3. *А. А. Жуховицкий, Л. И. Забежинский, А. Н. Тихонов,* Ж. физ. химии, *19*, 253, 1945.
4. *С. Е. Бреслер, Я. С. Уфлянд,* Ж. техн. физики, *23*, 1443, 1953.
5. *J. Porath,* Pure Appl. Chem., *6*, 233, 1963.
6. *T. C. Laurent, J. Killander,* J. Chromatogr., *14*, 317, 1964.
7. *J. B. Rosen,* J. Chem. Phys., *20*, 387, 1952.
8. *И. Я. Мясников, К. А. Гольберт,* Ж. физ. химии, *27*, 1311, 1953.
9. *П. П. Золотарев, Л. В. Радушкевич,* Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1906.
10. *П. П. Золотарев,* Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2403, 2408.
11. *Л. К. Цабек,* Ж. физ. химии, *44*, 2425, 1970.
12. *Н. С. Кошляков, Э. Б. Глинер, М. М. Смирнов,* Уравнения в частных производных математической физики, «Высшая школа», 1970.
13. *Г. Джеффрис, Б. Свирлс,* Методы математической физики, «Мир», 1970, вып. 3.
14. *W. W. Yau, C. P. Malone,* J. Polymer Sci., *B5*, 663, 1967.
15. *M. Hess, R. F. Kratz,* J. Polymer Sci., *4, A-2*, 7311, 1966.
16. *J. C. Giddings, K. L. Mallik,* Analyt. Chem., *38*, 997, 1966.

УДК 541.64:539(107+26)

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

И. А. Барановская, В. Е. Эскин

Выполнены две серии измерений кажущегося молекулярного веса $M_к$ для статистического сополимера стирола с метилметакрилатом (весовая доля стирола 0,32) в наборе растворителей с использованием разных способов приготовления и очистки растворов. Для исследованного образца сополимера не обнаружено различия в дисперсности раствора в зависимости от растворителя и процедуры: во всех случаях получены величины $M_к$ для данного растворителя, совпадающие в пределах погрешности измерений. Композиционная неоднородность сополимера Q/M_w по данным всех измерений в пяти растворителях равна 0,070.

Известно, что светорассеяние является одним из немногих экспериментальных методов количественного изучения композиционной неоднородности сополимеров (неоднородности по химическому составу макромолекул). Поэтому в работах, посвященных изучению композиционной неоднородности сополимеров светорассеянием, значительное место уделяется методике эксперимента, границам чувствительности метода и погрешности в определении параметров композиционной неоднородности [1–3].

В частности, в работе [4] было сообщено, что неполная растворимость некоторых сополимеров (возможное наличие полимолекулярных агрегатов) может вызывать получение в определенных растворителях завышенных значений кажущегося молекулярного веса $M_к$ и, как следствие, высоких значений параметра неоднородности $Q = \sum_i \gamma_i M_i (\Delta x_i)^2$ (γ_i – весовая доля молекул с молекулярным весом M_i и отклонением Δx_i состава от среднего по образцу x). С целью проверки, в какой мере

наблюдение, сделанное в работе [4], может иметь общий характер, мы предприняли, в дополнение к прежним измерениям [5], еще две серии измерений для одного из образцов статистического сополимера стирола с метилметакрилатом (Ст–ММА) (получен полимеризацией в блоке при соотношении мономеров 24,5 : : 75,5 и 60°; конверсия – 0,46%, x=0,32, инициатор – перекись бензоила).

Аналогично процедуре, использованной в работе [4], в серии I мы подвергали растворы очистке (фильтрование, центрифугирование) через 1 час после растворения полимера, затем проводили измерения светорассеяния. В серии II растворы использовали через 48 час. после растворения полимера, а растворы в хлорбензоле прогревали при 100° в течение 12 час. Из таблицы видно, что во всех случаях измерения дали величины $M_к$, совпадающие в пределах обычной для светорассея-

Свойства сополимера Ст—ММА

Растворитель	dn/dc	$M_к \cdot 10^{-5}$	Растворитель	dn/dc	$M_к \cdot 10^{-5}$
Метилэтилкетон	0,147	2,7 [5]	Бензол	0.038	4,2 (I)
		2,6 (I)			4,4 (II)
		2,8 (II)	Хлорбензол	0.016	10,0 (I)
Диоксан	0,103	2,8 [5]			11,4 (II)
Толуол	0,043	3,3 [5]			

ния погрешности измерений (5–10%). Композиционная неоднородность сополимера Q/M_w, по данным всех измерений в пяти растворителях, равна 0,07. Очевидно, что в данном случае получение большой величины Q/M_w не связано с неполной растворимостью сополимера, и результаты работы [4] не могут, таким образом, иметь общее значение. В свете работы [4] ясно, однако, что при исследованиях неоднородности сополимеров процедуре растворения и очистки растворов следует уделять особое внимание. Возможно, что лучшая или худшая растворимость сополимера находится в связи с условиями получения образца (заметим, что в отличие от нашей работы сополимеры Ст–ММА в работе [4] получены в растворах в бензоле, инициатор – ДАК, конверсия – 10,5 и 20%).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин,* Высокомолек. соед., *Б9*, 773, 1967.
2. *E. Jordan,* J. Polymer Sci., *6*, A-1, 2209, 1968.
3. *И. А. Барановская, В. Е. Эскин,* Высокомолек. соед., *Б12*, 434, 1970.
4. *J. Lamprecht, C. Strarielle, J. Dayantis, H. Benoit,* Makromolek. Chem., *148*, 285, 1971.
5. *И. А. Барановская,* Диссертация, 1970.