

составляющие при варьировании условий ведения процесса в широких пределах, исходя из общих кинетических закономерностей основных физико-химических процессов. Это позволило количественно описать закономерности кристаллизации и связать их с концентрацией каталитической системы в области температур 160–190°.

Отдел физики полимеров
УНЦ АН СССР
Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
5 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Бегишев, С. А. Болгов, А. Я. Малкин, Н. И. Субботина, В. Г. Фролов, Высокомолек. соед., Б21, 714, 1979.
2. А. Я. Малкин, В. Г. Фролов, А. Н. Иванова, З. С. Андрианова, Высокомолек. соед., А21, 632, 1979.
3. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973, стр. 39.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 234.

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ «НЕВИДИМОК»

Кrivobokov B. B., Frenkel' S. Ya.

Проблема определения дифференциальных и интегральных кривых распределения по составу остается недостаточно разработанной, несмотря на то что в последние годы синтез и свойства сополимеров исследуются как в нашей стране, так и за рубежом.

В работе [1] было впервые предложено определять функции композиционной неоднородности сополимеров при помощи опытов по скоростной седиментации с регистрацией седиментирующей границы рефрактометрическими и абсорбционными оптическими системами.

В работе [2] был проведен анализ системы уравнений, описывающих седиментацию сополимера в подобных условиях, и получены функции распределения по составу для сополимера стирола с бутадиеном методом последовательных приближений. Однако эта методика может использоваться лишь в некоторых частных случаях.

Больбит [3] решил систему уравнений, описывающих изменения оптических параметров раствора сополимера в области седиментирующей границы, для общего случая. Им были получены выражения для dc/dS и dc_s/dS , где c — концентрация сополимера, c_1 — концентрация первого компонента сополимера в области седиментирующей границы сополимера.

Нами был исследован образец блоксополимера типа А–В–А (стирол – бутадиен – стирол) с содержанием стирола в макромолекулярной цепи в среднем $\alpha=28\%$ и $M=80\,000$. Опыты по седиментации были выполнены на ультракентрифуге МОМ-3170. Скорость вращения ротора — 55 000 об./мин. В опытах была использована стандартная односекторная кювета высотой 12 мм. Образец исследовали в циклогексане при 39°. Экспериментальные результаты получены с учетом диффузионного уширения и секториального разбавления [4]. Результаты обсчитывали как вручную, так и на ЭВМ *.

* Авторы благодарят А. А. Горбунова за предоставленную программу.

Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации в условиях нашего эксперимента практически отсутствует (рис. 1), поэтому опыты проводили при $c=0,085 \text{ г}/100 \text{ см}^2$ с одновременной регистрацией в видимом и ультрафиолетовом свете. Удельный коэффициент поглощения при $\lambda=254 \text{ нм}$ для полибутадиена $\gamma_2=0,04$, для полистирола $\gamma_1=2,1$ [5, 6]. Так как $\gamma_1 \gg \gamma_2$, то из работы [3] получаем

$$\left\{ \begin{array}{l} dc/dS = \frac{1}{\bar{v}(n_2-n_0)} (dn/dS) - \frac{n_1-n_2}{n_2-n_0} \cdot \frac{1}{k\gamma_1} (d\gamma/dS) \\ dc_1/dS = \frac{1}{k\gamma_1} (d\gamma/dS) \end{array} \right. \quad (1)$$

$$(2)$$

На рис. 2 приведены нормированные дифференциальные кривые распределения по коэффициентам седиментации $q_w(S)$ и $q_{1w}(S)$.

Для перехода от распределения по S к распределению по M требуется уравнение зависимости S от M . В нашем случае такое уравнение отсутствует.

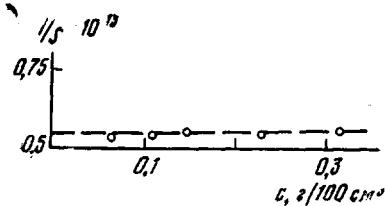


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициентов седиментации от концентрации в циклогексане

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по коэффициентам седиментации $q_w(S)$ (1) и $q_{1w}(S)$ (2) для блоксополимера бутадиена со стиролом

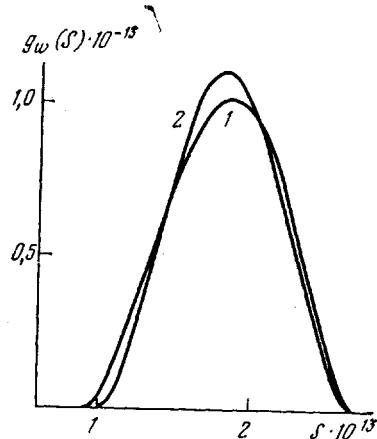


Рис. 2

вует. Кривая $q_w(S)$ близка к гауссовой, поэтому можно оценить M_z/M_w [7].

$$M_z/M_w = \left[1 - \left(\frac{1}{1-b} \cdot \frac{\sigma_S}{S_w} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (3)$$

где σ_S — стандартное отклонение распределения по S , $1-b$ — показатель степени в уравнении зависимости S от M , S_w — средневесовой коэффициент седиментации.

Поскольку расчетное значение M_z/M_w для образцов с небольшой полидисперсностью слабо зависит от b , то мы использовали приближенное значение $b=0,55$. Тогда $M_z/M_w=1,2$.

Дифференциальные кривые распределения по коэффициентам седиментации графически фракционировали [8]. χ_i — интегральная весовая

доля. $\chi_i = \sum_{k=1}^i w_k$, где w_k — весовая доля фракций с содержанием стирола, равным α . Для построения интегральных кривых распределения по соста-

вую фракцию располагали в ряд по возрастанию α , вычисляли χ_i фракции и строили зависимость χ_i от α (рис. 3, а). Дифференцируя кривую на рис. 3, а мы получили дифференциальные кривые распределения по составу (рис. 3, б).

Аналогично тому, как отношение M_z/M_w характеризует распределение полимера по молекулярной массе, так отношение второго момента кривой распределения по составу α_w к первому α_n характеризует дифференциальную кривую распределения по составу данного полимера. Было получено, что $\alpha_w/\alpha_n=1,01$.

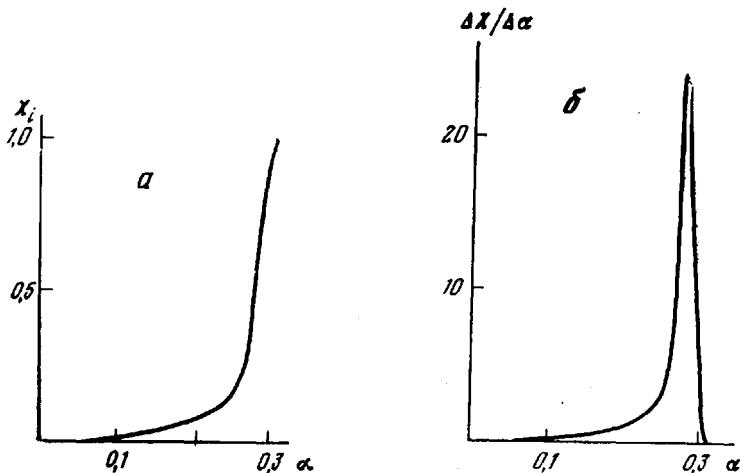


Рис. 3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения по составу

Таким же образом обрабатываются результаты седиментационных опытов методом «невидимок», если γ_1 сравнимо с γ_2 . Необходимо лишь, чтобы $\gamma_1 \neq \gamma_2$ и $n_1 \neq n_2$ одновременно [3].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 8, 1657, 1966.
2. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., А14, 714, 1972.
3. Н. М. Больбит, Высокомолек. соед., А17, 200, 1975.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. E. J. Meekan, J. Polymer Sci., 1, 175, 1949.
6. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применявшихся в производстве синтетических каучуков, «Химия», 1965.
7. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
8. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А10, 1740, 1968.