

Рис. 5. Рамка для образцов

вы XK – две в горячей зоне и одна в холодной (на рисунке не указаны). Внутренняя оснастка печи представляет собой выдвижную каретку, состоящую из двух фланцев 3 и 4, соединенных двумя пластинами из листовой нержавеющей стали 5, и манипулятора 6, который управляет снаружи рукояткой 7. Пластины 5 являются направляющими, по ним передвигаются рамки 8 с образцами из зоны в зону. Перемещение рамок осуществляется с помощью манипулятора 6, поворачивающийся конец которого может входить в специальные вырезы на рамках, захватывать их и переводить в нужную зону камеры.

Рамки для образцов, одна из которых в двух ракурсах дана на рис. 5, состоят из двух планок 9 и 10, соединенных друг с другом спиральными пружинами 11. Пружины навиты плотным шагом из вольфрамовой проволоки  $d=0,5$  мм, диаметр витка спирали 3,5 мм. Образцы 12 закладываются между витками спирали, для чего спираль предварительно растягивается в специальном приспособлении до появления зазора между витками. Пружинки в отпущенном состоянии надежно фиксируют образцы. Верхняя планка имеет три отогнутых ушка 13, с помощью которых рамка устанавливается на направляющих 5 каретки. Пропускание газа позволяет поддерживать равномерный нагрев в рабочей зоне камеры и проводить эксперименты в инертной атмосфере. Температура в холодной зоне не превышает 100°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 53.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.XII.1980

#### DYNAMIC HEAT AGEING AS AN EXPRESS METHOD OF THE EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF POLYMERS FROM THE CHANGE OF THEIR MECHANICAL PROPERTIES

*Laius L. A., Dergatcheva Ye. N., Bessonov M. I.*

#### Summary

The described method of dynamic heat ageing has the same temperature-time regime of testing as the method of thermogravimetric analysis, but unlike it in the course of the thermal treatment not the change of the mass of a polymer is registered, but the change of its mechanical properties — of the strength and of the breaking elongation. The construction of thermal chamber and frames for samples is described.

УДК 541.64:544

#### ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г.*

Разработан метод двухдетекторной ГПХ для определения ММР и композиционной неоднородности блок-сополимеров. ММР и композиционную неоднородность рассчитывали по исправленной хроматограмме и кривой распределения состава по удерживаемым объемам. Кривую распределения состава определяли по показаниям двух детекторов при предварительной их калибровке по чувствительности к компонентам блок-сополимера. Метод апробирован на блок-сополимерах ПС – ПММА – ПС, ПС – полибутиадиен и полибутиадиен – ПС – полибутиадиен и показал хорошее соответствие средних молекулярных масс, измеренных независимо и рассчитанных из данных ГПХ. Изучена возможность применения озонолиза к исследованию блок-сополимеров, содержащих полибутиадиен.

Нами ранее разработан [1] метод определения ММР и распределения состава (весовой доли одного из компонентов в сополимере) по молекулярной массе (PCM) блок-сополимеров с помощью сочетания ГПХ и пиролитической газовой хромато-

шего количества экспериментов. Это будет выполнено нами позднее.

Таким образом, метод динамического теплового старения позволяет сравнительно быстро оценить термическую стабильность полимера с помощью критерев, основанных на измерении свойств, важных в практическом отношении. Этот метод не эквивалентен ДТГА и является важным его дополнением.

Конструкция термокамеры и рамок для образцов. Термокамера (рис. 4) состоит из металлической трубы 1 с наружным электронагревателем с теплоизоляцией 2. В камере имеются две зоны: горячая А и холодная Б. Для контроля температуры и температурного градиента установлены три термопары

ХК – две в горячей зоне и одна в холодной (на рисунке не указаны). Внутренняя оснастка печи представляет собой выдвижную каретку, состоящую из двух фланцев 3 и 4, соединенных двумя пластинами из листовой нержавеющей стали 5, и манипулятора 6, который управляет снаружи рукояткой 7. Пластины 5 являются направляющими, по ним передвигаются рамки 8 с образцами из зоны в зону. Перемещение рамок осуществляется с помощью манипулятора 6, поворачивающийся конец которого может входить в специальные вырезы на рамках, захватывать их и переводить в нужную зону камеры.

Рамки для образцов, одна из которых в двух ракурсах дана на рис. 5, состоят из двух планок 9 и 10, соединенных друг с другом спиральными пружинами 11. Пружины навиты плотным шагом из вольфрамовой проволоки  $d=0,5$  мм, диаметр витка спирали 3,5 мм. Образцы 12 закладываются между витками спирали, для чего спираль предварительно растягивается в специальном приспособлении до появления зазора между витками. Пружинки в отпущенном состоянии надежно фиксируют образцы. Верхняя планка имеет три отогнутых ушка 13, с помощью которых рамка устанавливается на направляющих 5 каретки. Пропускание газа позволяет поддерживать равномерный нагрев в рабочей зоне камеры и проводить эксперименты в инертной атмосфере. Температура в холодной зоне не превышает 100°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 53.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.XII.1980

#### DYNAMIC HEAT AGEING AS AN EXPRESS METHOD OF THE EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF POLYMERS FROM THE CHANGE OF THEIR MECHANICAL PROPERTIES

*Laius L. A., Dergatcheva Ye. N., Bessonov M. I.*

#### Summary

The described method of dynamic heat ageing has the same temperature-time regime of testing as the method of thermogravimetric analysis, but unlike it in the course of the thermal treatment not the change of the mass of a polymer is registered, but the change of its mechanical properties — of the strength and of the breaking elongation. The construction of thermal chamber and frames for samples is described.

УДК 541.64:544

#### ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г.*

Разработан метод двухдетекторной ГПХ для определения ММР и композиционной неоднородности блок-сополимеров. ММР и композиционную неоднородность рассчитывали по исправленной хроматограмме и кривой распределения состава по удерживаемым объемам. Кривую распределения состава определяли по показаниям двух детекторов при предварительной их калибровке по чувствительности к компонентам блок-сополимера. Метод апробирован на блок-сополимерах ПС – ПММА – ПС, ПС – полибутиадиен и полибутиадиен – ПС – полибутиадиен и показал хорошее соответствие средних молекулярных масс, измеренных независимо и рассчитанных из данных ГПХ. Изучена возможность применения озонолиза к исследованию блок-сополимеров, содержащих полибутиадиен.

Нами ранее разработан [1] метод определения ММР и распределения состава (весовой доли одного из компонентов в сополимере) по молекулярной массе (PCM) блок-сополимеров с помощью сочетания ГПХ и пиролитической газовой хромато-

графии (ПГХ). Однако длительный и трудоемкий процесс отбора фракций сополимера и определение их состава с помощью ПГХ (30–40 фракций на один образец) требует в десятки раз больше времени, чем собственно ГПХ-анализ.

Более перспективным для определения состава и ММР является применение двух детекторов, один из которых (рефрактометр) регистрирует концентрацию блок-сополимера, а второй (спектрофотометр) избирательно реагирует только на один из компонентов блок-сополимера. Детекторы смонтированы в одном хроматографе, и исследуемый сополимер после хроматографирования последовательно проходит из одного детектора в другой. В результате для расчета ММР и РСМ сополимеров можно обойтись только данными ГПХ, а время анализа и расчета практически не увеличивается по сравнению с обычной ГПХ полимеров.

Цель настоящей работы – изучение возможностей и особенностей двухдетекторной ГПХ при определении ММР и композиционной неоднородности блок-сополимеров.

Изучена также возможность применения озонолиза к блок-сополимерам, содержащим звенья бутадиена. Разрушение полибутадиенового (ПБ) блока и выделение неразрушенного компонента, например ПС, позволило провести независимое определение его молекулярных параметров. Совпадение гель-хроматограмм (и ММР) неразрушенного компонента, полученных расчетным путем и независимым хроматографированием, является новым критерием справедливости разработанной процедуры определения ММР и композиционной неоднородности блок-сополимеров.

Двухдетекторная хроматография была использована в ряде работ для определения состава блок-сополимеров по удерживаемым объемам [2–4]. В них, в частности, рассмотрена процедура предварительной калибровки детекторов по чувствительности к индивидуальным компонентам блок-сополимера и показан большой разброс данных, рассчитываемых для периферийных участков хроматограмм, по составу. Известно также применение озонолиза [5, 6] для деструкции ПБ и сополимеров на его основе.

В основе нашего метода лежит предположение о сегрегированной конформации блоков блок-сополимера в разбавленном растворе, следствием чего является аддитивность их размеров, а также предположение однородности состава во фракциях сополимера, полученных при ГПХ образцов [1]

$$\langle R^2 \rangle_6 = \langle R^2 \rangle_1 + \langle R^2 \rangle_2, \quad (1)$$

где  $\langle R^2 \rangle_6$  – среднеквадратичный радиус инерции.

Здесь и далее индекс «6» означает блок-сополимер, а индексы 1 и 2 – компоненты (блоки) сополимера. Если обозначить весовую долю компонента 1 в сополимере  $p$ , то можно записать для ММ компонентов следующие соотношения:

$$M_1 = p M_6 \quad M_2 = (1-p) M_6 \quad (2)$$

Соотношение Флори – Фокса [1] между характеристической вязкостью полимера  $[\eta]$ , гидродинамическим объемом  $\langle R^2 \rangle^{3/2}$  и молекулярной массой  $M[\eta] = \Phi \langle R^2 \rangle^{3/2} / M$  позволяет в предположении постоянства констант Флори ( $\Phi_6 = \Phi_1 = \Phi_2$ ) и с учетом уравнений (2), записать уравнение (1) в другом виде

$$[\eta]_6^{3/2} = (p [\eta]_1)^{3/2} + ((1-p) [\eta]_2)^{3/2} \quad (3)$$

Формула (3), объединенная с соотношением универсальной калибровки Бенуа [8]

$$M_{\text{ст}}[\eta]_{\text{ст}} = M_6[\eta]_6,$$

левая часть которой относится к полимеру-стандарту и является известной  $M_{\text{ст}}[\eta]_{\text{ст}} = I$ , дает уравнение для расчета молекулярно-массовой калибровочной зависимости удерживаемых объемов блок-сополимера

$$I = M_6 \left\{ K_1^{3/2} p^{(3/2)(a_1+1)} M_6^{2a_1/3} + K_2^{3/2} (1-p)^{(3/2)(a_2+1)} M_6^{2a_2/3} \right\}^{3/2}$$

Здесь  $M_6 = M_6(V)$ ,  $p = p(V)$  ( $V$  – удерживаемый объем,  $K$  и  $a$  – константы в использованном эмпирическом соотношении Марка – Куна – Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ ). Расчет ММР блок-сополимера по исправленной (см. ниже) хроматограмме и калибровке (4) проводили обычным образом [9].

В двухдетекторной ГПХ распределение состава по удерживаемым объемам  $p(V)$  рассчитывают непосредственно из хроматограмм блок-сополимера, зарегистрированных обоими детекторами. Действительно, для данного удерживаемого объема можно записать следующую систему уравнений, связывающих высоты хроматограмм, зарегистрированных рефрактометрическим  $h_p$  и спектрофотометрическим  $h_\Phi$  детекторами с концентрациями компонентов блок-сополимера  $c_i$ :

$$\begin{aligned} h_p &= \alpha_{1p} c_1 + \alpha_{2p} c_2 \\ h_\Phi &= \alpha_{1\Phi} c_1 + \alpha_{2\Phi} c_2, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\alpha_{1p}, \alpha_{2p}, \alpha_{1\Phi}, \alpha_{2\Phi}$  – постоянные детекторов (удельные чувствительности к компонентам блок-сополимера).

Поскольку по определению

$$p = c_1 / (c_1 + c_2), \quad (5)$$

из уравнения (6) можно рассчитать состав  $p$  для любого  $V$  как функцию высот хроматограмм:  $p = p(h_p, h_\phi, \alpha_{1p}, \alpha_{2p}, \alpha_{1\phi}, \alpha_{2\phi})$ . В частном случае нечувствительности спектрофотометрического детектора к одному из блоков ( $\alpha_{2\phi}=0$ ) искомое соотношение имеет вид

$$p = \left[ \frac{h_p \alpha_{1\phi}}{h_\phi \alpha_{2p}} - \left( \frac{\alpha_{1p}}{\alpha_{2p}} - 1 \right) \right]^{-1}.$$

Хроматограмма, регистрируемая рефрактометрическим детектором, по которой рассчитывают ММР блок-сополимера, нуждается в предварительном исправлении

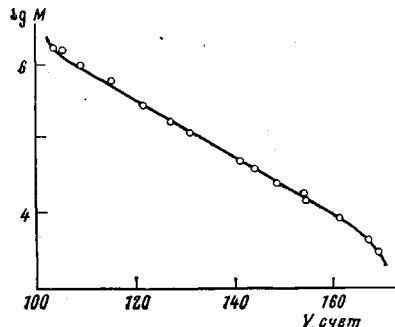


Рис. 1

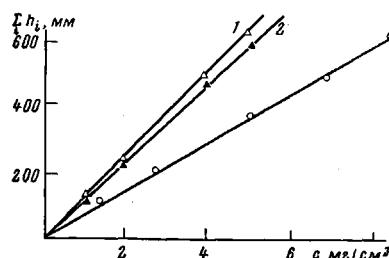


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочная молекулярно-массовая зависимость удерживаемых объемов ПС в ТГФ для использованной хроматографической системы. Скорость потока элюента 1 см<sup>3</sup>/мин; количество вводимой пробы 0,2–0,3 мг; 1 счет (16 капель) = 0,17 см<sup>3</sup>; 22°

Рис. 2. Определение коэффициентов чувствительности детекторов к компонентам блок-сополимера: 1 – зависимость показаний рефрактометра от концентрации ПС, 2 – зависимость показаний спектрофотометра от концентрации ПС, 3 – зависимость показаний рефрактометра от концентрации ПБ (здесь и далее условия хроматографирования аналогичны рис. 1)

из-за различной чувствительности рефрактометра к компонентам сополимера

$$\omega(V) = \tilde{h}(V) / [\alpha_{1p}p + \alpha_{2p}(1-p)], \quad (6)$$

где  $\tilde{h}(V)$  – экспериментальная нормированная хроматограмма, а  $\omega(V)$  – исправленная хроматограмма.

ГПХ проводили на скоростном жидкостном хроматографе ХЖ-1304 (разработан в научно-техническом объединении АН СССР совместно с ИВС АН СССР).

Прибор снабжен двумя детекторами: рефрактометрическим с чувствительностью 2·10<sup>-7</sup> ед. рефракции и спектрофотометрическим с чувствительностью 10<sup>-4</sup> ед. оп-

#### Средние ММ блок-сополимеров из данных ГПХ, двухдетекторной ГПХ, ПГХ [1] и осмометрии

Образец, №	Блок-сополимер	Двухдетекторная ГПХ		ГПХ и ПГХ		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (осмометрия)
		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	
1	ПС – ПММА – ПС	420	137	400	130	129
2	ПС – ПММА – ПС	454	218	460	223	220
3	ПС – ПБ	590	453	620	473	475
4	ПС – ПБ	95	94	110	102	100
5	ПБ – ПС – ПБ	65	60,5	–	–	55
6	ПС – ПБ – ПС	230	187	–	–	216
7	ПБ – ПС – ПБ	109	100	–	–	104

тической плотности и рабочим диапазоном длин волн 200–700 нм. Объем кювет детекторов 15 мкл. Насосы высокого давления обеспечивают равномерную подачу элюента с минимальными пульсациями вплоть до давления 25 МПа на входе в колонки. Элюент – ТГФ марки х.ч. тщательно очищали от перекисей кипячением с 0,5%-ной суспензией  $Cu_2Cl_2$  в течение 30 мин, а для удаления воды перегоняли в присутствии KOH.

Хроматографические колонки длиной 60 см и внутренним диаметром 0,4 см заполнили фракциями 25–32 мкм макропористых стекол со средними размерами пор

Рис. 3. Расчет состава по хроматограмме ПС ( $M_w = 160\ 000$ ). 1 — кривая, зарегистрированная рефрактометром, 2 — кривая, зарегистрированная спектрофотометром, точки — расчетные данные

Рис. 4. Экспериментальная хроматограмма блок-сополимера ПС — ПБ (таблица, образец 7): 1 — кривая зарегистрирована рефрактометром, 2 — кривая зарегистрирована спектрофотометром, 3 — расчетное содержание ПС во фракциях

Рис. 5. Дифференциальные кривые ММР: 1 — блок-сополимер ПС — ПБ (таблица, образец 7), 2 — ПС, 3 — ПБ

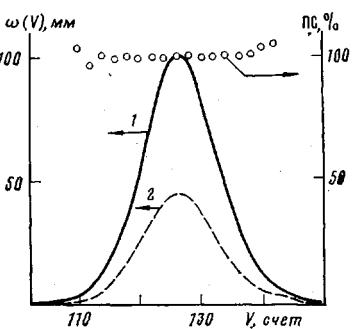


Рис. 3

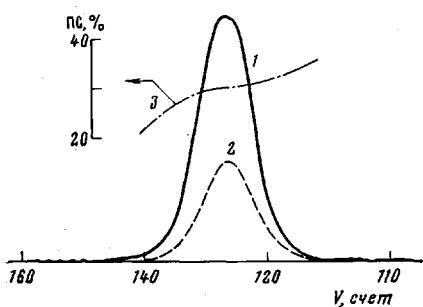


Рис. 4

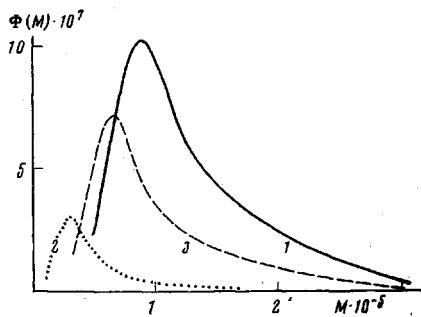


Рис. 5

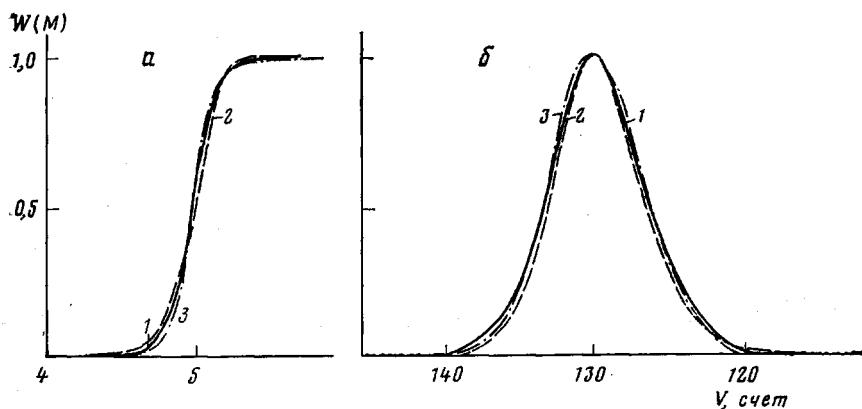


Рис. 6. Интегральные кривые ММР (а) и совмещенные гель-хроматограммы (б); 1 — рассчитано из ММР для ПС в блок-сополимере ПС — ПБ (таблица, образец 4), 2 — ПС-предшественник, 3 — ПС, выделенный после разрушения ПБ-части сополимера 4

2000, 1200, 500, 200 Å и силикагеля КСК (80 Å). Для анализа использовали систему из пяти колонок. Калибровочная молекулярно-массовая зависимость удерживаемых объемов, полученная с использованием узкодисперсных полистирольных стандартов фирмы «Вотерс», близка к линейной в диапазоне  $MM \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^8$  (рис. 1).

В расчете были использованы следующие соотношения между характеристической вязкостью и ММ в ТГФ:  $[\eta] = 12,5 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,71}$  для ПС [10],  $[\eta] = 16,0 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,78}$  для ПБ [10],  $[\eta] = 17,1 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,67}$  для ПММА [10].

Для озонолиза блок-сополимеров, содержащих в качестве одного из компонентов ПБ, использовали анализатор двойных связей АДС-3, изготавливаемый экспериментальным заводом научного приборостроения НТО АН СССР.

Озонолиз проводили в  $CCl_4$  при температуре 253 K. В этих условиях не происходит озонирования предельных углеводородов и фенильного ядра [5]. Для удаления продуктов разложения блок-сополимера реакционную смесь выпаривали и оставшийся нераэразрушенным ПС выделяли путем растворения осадка в циклогексане.

Среднечисленную молекулярную массу  $\bar{M}_n$  измеряли в толуоле на мембраниом осмометре фирмы «Хьюллет Паккард» (США).  $\bar{M}_n$  вычисляли путем обычной экстраполяции приведенной величины осмотического давления  $(\pi/c)^{1/2}$  к нулевой концентрации.

Коэффициенты чувствительности детекторов к компонентам блок-сополимеров, входящие в уравнение (5), определены при хроматографировании соответствующих гомополимеров построением зависимости площади под хроматограммой от концентрации вводимой пробы (рис. 2). В линейном диапазоне работы детекторов эти зависимости имеют также линейный характер, и коэффициенты чувствительности, рассчитанные из наклона соответствующих прямых (рис. 2), были:  $\alpha_{PC_p} = 117$ ,  $\alpha_{PC_f} = 111$ ,  $\alpha_{PB_p} = 68 \text{ мм} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ . Для проверки найденных значений коэффициентов чувствительности был проведен расчет состава по формуле (6) для гомополимера ПС. Как видно из рис. 3, рассчитанный состав точно соответствует заданному, однако на краях экспериментальных хроматограмм наблюдается значительный разброс данных по составу. Последнее обстоятельство было учтено нами при расчете ММР блок-сополимеров, хотя влияние периферийных областей на средние ММ невелико.

На рис. 4 приведена экспериментальная хроматограмма блок-сополимера ПБ – ПС – ПБ (таблица, образец 7), а на рис. 5 представлены рассчитанные по этим хроматограммам ММР блок-сополимера и ММР компонентов. Очевидно, по этим данным можно построить и кривую композиционной неоднородности по аналогии с работой [1].

В таблице представлены значения средних ММ ряда блок-сополимеров, рассчитанные по данным двухдетекторной ГПХ. Для сравнения представлены средние ММ этих образцов, рассчитанные в работе [1], и  $\bar{M}_n$ , измеренные осмометрически. Коррекция на приборное уширение была проведена только для узкодисперсных образцов 4, 5, 7 по упрощенной методике работы [11]. Видно хорошее совпадение средних ММ для всех образцов.

На рис. 6, а представлены ММР ПС, рассчитанные из ММР блок-сополимеров (таблица, образец 4) и рассчитанные по данным независимого хроматографирования ПС-предшественника, а также ММР ПС, выделенного после разрушения ПБ-части сополимера озонолизом. На рис. 6, б показаны совмещенные гель-хроматограммы соответствующих ПС. Видно почти полное совпадение как гель-хроматограмм, так и ММР ПС. Последний факт является важным подтверждением справедливости разработанной методики. Другим фактом, подтверждающим справедливость процедуры расчета ММР, является хорошее соответствие между среднечисленными ММ, рассчитанными из данных двухдетекторной ГПХ и измеренными с помощью осмометрии.

Приведенный теоретический и экспериментальный анализ показал возможность применения двухдетекторной ГПХ для экспрессного определения ММР, распределения состава по ММ и композиционной неоднородности блок-сополимеров. Особый интерес представляют данные по озонолизу блок-сополимеров. Совпадение ММР (и среднечисленных масс, определенных с помощью ГПХ и осмометрии) для полимера-предшественника (в нашем случае ПС), ПС, выделенного после деструкции блок-сополимера (ПС – ПБ) озоном и для ПС, молекулярную массу которого рассчитывали из ММР блок-сополимера, свидетельствует о том, что метод расчета ММР, распределения состава по ММ и композиционной неоднородности сополимеров является достаточно корректным.

Перспективно дальнейшее развитие этого метода в применении к исследованию блок-сополимеров на основе ПС (А) и ПБ (В) (типа АВ, АВА, ВАВ и ВА). Сочетание ГПХ и озонолиза дает возможность глубже разобраться в механизме сополимеризации и тем самым вести направленный синтез с целью получения сополимеров с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Туркова Л. Д., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 20, № 10, с. 2320.
2. Terry S. L., Rodriguez F. J. Polymer Sci. C, 1968, № 21, p. 191.
3. Cantow H. I., Probst J., Stojanov C. Gummi und Kautschuk, 1968, B. 21, № 11, S. 609.
4. Runyon J. R., Barnes D. E., Rudd J. F., Tung L. A. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 12, p. 2359.
5. Hackathorn M. J., Brock M. J. J. Polymer Sci. A-1, 1975, № 13, p. 945.
6. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими веществами. М.: Наука, 1974, с. 242.
7. Цеетков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 125.
8. Benoit H., Grubisic Z., Retpp P., Decker D., Zilliox I. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1966, v. 63, № 11–12, p. 1507.
9. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 206.
10. Polymer Handboock/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Intersci. Publ., 1966, p. IV-1.
11. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Виленчик Л. З. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 463.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4.XI.1980

# STUDY OF BLOCK COPOLYMERS BY GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD

Nesterov V. V., Krasikov V. D., Tchubarova Ye. V.,  
Belen'kii B. G.

## Summary

The method of two-detector GPC for the determination of MMD and compositional heterogeneity of block copolymers has been worked out. MMD and compositional heterogeneity were calculated following the corrected chromatogram and the curve of composition distribution following the retention volumes. The curve of composition distribution was determined following the indications of two detectors with their preliminary calibration towards the components of block copolymer. The method was applied to block copolymers: PS — PMMA — PS, PS — polybutadiene and polybutadiene — PS — polybutadiene. The good coincidence of average molecular masses independently measured and calculated from GPC data was found. The possibility to apply the ozonolysis to the study of block copolymers containing polybutadiene was studied.

УДК 541(64+24+18)

## О ПРИМЕНЕНИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ И ВИСКОЗИМЕРИИ

Андреев О. Н., Гурылева А. А., Таврин А. Е.

На примере полистирола излагается метод расчета ММР полимеров по данным скоростной седиментации и вискозиметрии с применением математического моделирования. Одновременно с информацией о ММР метод позволяет рассчитать седиментационные  $K_s$ ,  $b$  и вискозиметрические  $K_v$ ,  $a$  константы, используя в эксперименте только нефракционированный образец либо фракции с широким ММР.

Несмотря на растущие потребности в информации о молекулярно-массовой неоднородности полимеров в технологиях и научных исследованиях, анализ ММР все еще остается задачей трудоемкой [1]. В связи с этим совершенствование методов определения молекулярных характеристик полимеров приобретает особую актуальность. Сочетание различных методик исследования молекулярной неоднородности полимеров может быть особенно удачным при использовании математического моделирования, причем в зависимости от организации вычислительного процесса можно получить информацию о гидродинамических свойствах и структуре макромолекул в растворе [2–4].

В настоящем сообщении излагается метод расчета молекулярно-массовых характеристик полимеров на основе данных скоростной седиментации и вискозиметрии с использованием ЭВМ. Этот подход по сравнению с тривиальными методиками имеет ряд преимуществ, в частности он позволяет определить седиментационные и вискозиметрические константы, используя только результаты исследования нефракционированного образца либо фракции с широким ММР. Применение такого подхода исключает необходимость фракционирования полимера на узкие фракции.

Связь характеристической вязкости  $[\eta]$  и константы седиментации  $S_0$  с молекулярной массой  $M$  обычно выражается в виде зависимостей

$$[\eta] = K_v M^a \quad (1)$$

$$S_0 = K_s M^{1-b}, \quad (2)$$

где  $K_v$ ,  $a$  и  $K_s$ ,  $b$  — константы, характеризующие данную систему полимер — растворитель.

Статистическими характеристиками функции распределения по молекулярным массам  $q_w(M)$  являются моменты распределения  $\mu^p$  порядка  $p$  [5]

$$\mu^p = \int_0^\infty M^p q_w(M) dM \quad (3)$$

Распределение по молекулярным массам связано с распределением по константам седиментации  $q_w(S_0)$  простым соотношением [5]

$$q_w(M) = q_w(S_0) \cdot dS_0 / dM \quad (4)$$