

при переходе через температуру стеклования, недостаточно для того, чтобы изменить общее количество узлов нарушения ближнего порядка, участвующих в сорбции данного вещества. Однако сорбционные свойства этих центров, которые характеризуются параметром  $K$  [2], выше и ниже  $T_c$  различны. Процесс сорбции нафталина ниже температуры стеклования является эндотермическим, а выше  $T_c$  — экзотермическим. Темпера- та сорбции нафталина ПЭТФ, вычисленная из температурной зависимости параметра  $K$  равна  $-42,4$  кДж/моль в интервале  $338\text{--}350\text{ К}$  и  $49,8$  кДж/моль в интервале  $368\text{--}383\text{ К}$ .

При постоянном давлении паров нафталина его равновесная концентрация с повышением температуры ниже  $T_c$  растет, а при  $T > T_c$  уменьшается (рис. 2).

Изотерма десорбции нафталина из ПЭТФ при  $T < T_c$  лежит выше изотермы сорбции (рис. 3, а), т. е. наблюдается явление гистерезиса, которое можно объяснить сильным взаимодействием нафталина с полимером. Об этом также свидетельствует трудность извлечения нафталина из ПЭТФ: для полного извлечения нафталина необходимо выдержать образец ПЭТФ в вакууме при  $473\text{ К}$  в течение 3 ч. Наоборот, при  $T > T_c$  изотерма десорбции лежит ниже изотермы сорбции (рис. 3, б). Кривая десорбции не подчиняется формуле (1). Такая зависимость может быть объяснена необратимой перестройкой структуры ПЭТФ под влиянием сорбированного нафталина, протекающей при температуре выше  $T_c$ . О том свидетельствует некоторое понижение равновесной концентрации нафталина в полимере, наблюдающееся при длительном (более 10 ч) насыщении (рис. 4).

Таким образом, рассмотренная модель, дополненная представлением о перестройке структуры центров сорбции под влиянием сорбированного вещества, потекающей выше  $T_c$ , удовлетворительно описывает сорбцию нафталина ПЭТФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богаевская Т. А., Гатовская Т. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1357.
2. Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 6, с. 1362.
3. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
4. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 1, p. 1.
5. Koros W. J., Paul D. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 11, p. 1947.
6. Новак И. И., Сучков В. А., Иванова Е. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2742.
7. Siegmann A., Turi E. J. Macromolec. Sci. Phys., 1974, v. 10, № 4, p. 689.
8. Юшкевичютэ С. С., Шляпников Ю. А. Труды АН ЛитССР, 1969, т. 3 (58), с. 153.
9. Ливанова Н. М., Ершов Ю. А., Миллер Б. Б., Петухов С. М. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, № 2, с. 402.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию  
5.XI.1980

УДК 541.64 : 547.652.1

#### ИЗУЧЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПО СОСТАВУ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

**Ганичева С. И., Кривобоков В. В., Беллев В. М.,  
Каллистов О. В., Френкель С. Я.**

К числу наиболее надежных абсолютных методов определения композиционной неоднородности сополимеров в настоящее время относится метод «невидимок», принцип которого сформулирован Френкелем [1].

Данный метод, основанный на ультрацентрифугировании раствора сополимера с одновременной регистрацией седиментирующей границы реф-

рактометрическими и абсорбционными оптическими системами, был применен для анализа композиционной неоднородности блок-сополимера бутадиена со стиролом [2]. Искомую функцию распределения находили из решения системы уравнений, описывающих седиментацию сополимерного раствора, с помощью метода последовательных приближений. Авторы работы [3] решили эту задачу до конца.

В отличие от качественной характеристики композиционной неоднородности вида  $q_w(\alpha) - \alpha$  [2] для промышленного образца блок-сополимера стирола с бутадиеном (содержание стирольных звеньев 28 вес.%) впервые для данной системы были получены интегральные и дифференциальные кривые распределения по составу в координатах  $x_i - \alpha$  и  $\Delta x / \Delta \alpha - \alpha$  ( $\alpha$  — содержание стирола в сополимере,  $x_i$  — интегральная весо-

#### Характеристика используемых образцов

Образец, №	Условия получения	[η] (метилэтилкетон, 303К), дл/г	Среднее содержание АН (вес. %), определенное по данным		$S_0$ , ед. Сведенberга
			элементного анализа	седимен- тации	
1	В гептане (концентрация мономеров 9 моль/л)	4,76	28,4±0,3	33±3	12,86
2	Препаративное фракционирование	4,10	29,4±0,3	32±3	11,40
3	В массе *	2,84	24,5±0,2	31±3	10,35

\*  $[ДАК] = 0,0125$  моль/л; соотношение стирола и АН в исходной смеси 75 : 25 вес.%;  $323 \pm 0,1$  К.

вая доля) соответственно, более удобных при интерпретации результатов. При этом был использован усовершенствованный вариант расчета [4], снимающий ряд жестких ограничений на соотношения между  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , а также  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_0$ , где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_0$  — показатели преломления гомополимеров 1 и 2 и растворителя;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  — их показатели поглощения.

В предлагаемой работе на основании методики [3] проводится сопоставительный анализ композиционной неоднородности статистических сополимеров стирола с акрилонитрилом (АН), полученных в различных топологических условиях (гомо- и гетерофазных), что необходимо для выявления обоих механизмов сополимеризации.

В качестве объектов исследования использовали следующие образцы: нефракционированный гетерофазный образец 1 и его фракция 2, а также нефракционированный гомофазный образец 3. Условия их получения и характеристики приведены в таблице.

Седиментационные измерения в видимой области проводили на ультрацентрифуге МОМ-3170, снабженной оптикой Филпота — Свенссона, в УФ-области — на аналитической центрифуге фирмы «Бекман». Скорость вращения ротора 40 000 об/мин, растворитель — метиленхлорид, температура 294К. Экспериментальные результаты получены с учетом диффузионного уширения, гидростатического сжатия и секториального разбавления. Концентрационную зависимость в опытах, проводимых в видимой области, учитывали стандартным образом [5]. Рабочая концентрация раствора при измерениях в УФ-области составляла 0,04 г/дл, поэтому в данном случае концентрационной зависимостью можно было пренебречь.

Удельный коэффициент поглощения при выбранной длине волны ( $\lambda=265$  нм) для ПС  $\gamma_1=1,75$ , для ПАН  $\gamma_2=0$  [6].

Для исследуемых образцов были получены нормированные дифференциальные кривые распределения по коэффициентам седиментации:  $q_w(S)$  — для видимой области света и  $q_{w_1}(S)$  — для УФ-области. После этого проводилось графическое фракционирование совмещенных кривых обыч-

ным методом на  $x_i$  (где  $x_i = \sum_{k=i}^1 \omega_k$ ) интегральных весовых долей [7].

Для построения интегральных кривых распределения по составу по данным графического фракционирования фракции располагали в ряд по возрастанию  $\alpha$ , вычисляли  $x_i$  фракции и строили зависимость  $x_i$  от  $\alpha$ . Дифференцированием кривых получали дифференциальные кривые распределения по составу (рис. 1). Отработка методики определения композиционной неоднородности проводилась на узкой фракции 2, распределение по составу которой проверялось методом тонкослойной хроматографии. Получено унимодальное распределение по составу обоими методами. Так, на рис. 2 представлены хроматограммы двух фракций с одинаковым содержанием АН (29,4 и 29,6 вес. %) при различных концентрациях образцов. С обеих сторон хроматографической пластинки нанесены образцы стандартов с раз-

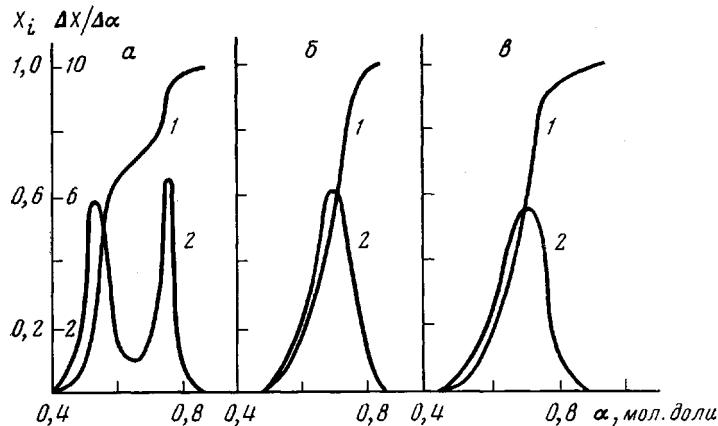


Рис. 1

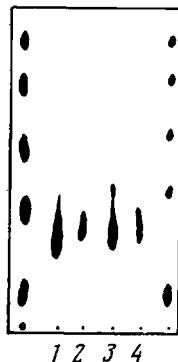


Рис. 2

Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная кривая распределения по составу (2) для гетерофазного образца 1 (а) и его фракции 2 (б), а также для гомофазного образца 3 (в)

Рис. 2. Градиентная тонкослойная хроматография фракций гетерофазного образца, содержащих 24,9 (1, 2) и 29,6 вес. % АН (3, 4) в смеси метиленхлорид – четыреххлористый углерод (2,5 : 1) с добавлением смеси ацетонитрил – метиленхлорид (5 : 1) со скоростью 0,24 мл/мин

личным содержанием АН в сополимерах: 40,9; 34,1; 28,4; 19,3; 14,7 и 8,7 вес. % соответственно снизу вверх. Видно, что положения пятен практически находятся на одном уровне, и их центры располагаются между вторым и третьим стандартами, что также свидетельствует об одинаковом составе фракций. Кроме того, установлено, что среднее содержание АН в данной фракции, определенное по содержанию азота элементным анализом, в пределах ошибки опыта совпадает с содержанием АН, рассчитанным по данным седиментационных измерений. Поскольку исследуемый раствор содержит (как следует из предварительных опытов по светорассеянию) некоторое количество микрогелей, «автоматически исчезающих» в процессе разгона ультрацентрифуги, некоторое расхождение оценок содержания АН между элементным анализом и скоростной седиментацией не должно вызывать удивления. Элементный анализ характеризует «валовое» среднее содержание АН, а седиментация – только содержание АН в молекулярно-

дисперсном растворе. Можно провести статистическую обработку полученной интегральной кривой распределения по составу фракции по аналогии с кривой ММР и рассчитать отношение последовательных моментов  $\alpha_w/\alpha_n$ . При этом величина  $\alpha_w/\alpha_n = 1,01$  свидетельствует о достаточной композиционной однородности фракции, что, в свою очередь, подтверждает правильность выбора системы фракционирования.

Нефракционированные образцы, синтезированные в гомо- и гетерофазных условиях (рис. 1, а, в), существенно отличаются друг от друга, что связано с различиями в характере синтеза сополимеров. Так, обнаруженная бимодальность распределения по составу для гетерофазного образца объясняется тем, что формирование макроцепей в этом случае происходит в разных фазах полимеризующейся системы. В соответствии с определением [8] гетерофазный процесс возбуждается одним и тем же инициатором, но протекает одновременно в жидкой фазе, внутри полимерных частиц и на границе раздела фаз. При этом инетральный осадитель гептан способствует обогащению образующегося сополимера более полярным акрилонитрильным компонентом, что сказывается на среднем составе по сравнению с составом сополимера, образованного в массе (таблица). Логично предположить, что часть макромолекул с составом 23–26 вес. % АН (рис. 1, в) образовалась в жидкой фазе, а макроцепи состава 43–46 вес. % АН, в полимерной фазе. Рассчитанная величина  $\alpha_w/\alpha_n$  для образца 1 составляет 2,6, что подтверждает его высокую композиционную неоднородность. В работе [9] проведено препаративное фракционирование сополимера метилметакрилата с АН, полученного в осадителе в системе, чувствительной к составу. В этой же системе получены тримодальные интегральные кривые распределения по составу, также свидетельствующие о различной топохимии полимеризационного процесса.

В отличие от образца 1 образец 3 характеризуется унимодальным распределением, что согласуется с механизмом гомофазной сополимеризации, при котором распределение по составу определяется лишь составом исходной мономерной смеси и конверсией. В этом случае  $\alpha_w/\alpha_n = 1,02$ , что свидетельствует о высокой однородности исследуемого образца.

Таким образом, становится совершенно очевидной связь между условиями синтеза данных сополимеров и функциями распределения по составу.

Данные по неоднородности по молекулярным массам сополимеров будут опубликованы в отдельном сообщении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 9, с. 1657.
2. Шоддубный И. Я., Подалинский А. В., Гречановский В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 714.
3. Кривобоков В. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б. 1980, т. 22, № 2, с. 128.
4. Больбин Н. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 200.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 436.
6. Фихтенгольц В. С., Золотарева Р. В., Львов Ю. А. Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ. М.-Л.: Химия, 1965, с. 10.
7. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 8, с. 1740.
8. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965, с. 202.
9. Славницкая Н. Н., Семчиков Ю. Д., Рябов А. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 837.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5.XI.1980