

Новый метод и прибор для определения функции молекулярно-массового распределения полимеров температурным фракционированием на растворах ТОП-1. Бельговский И. М., Булыгин Н. В., Гольдберг В. М., Ермилов А. К., Красоткина И. А., Неймарк В. М. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 103—107.

В статье приводится описание метода определения ММР, основанного на температурном фракционировании полимеров путем медленного изменения температуры весьма разбавленного полимера в θ -растворителе с одновременным измерением интенсивности рассеиваемого раствором света, и прибора ТОП-1, основанного на этом методе. Приводится функциональная блок-схема прибора ТОП-1. Лит. — 2 назв., ил. — 5. . . .

НОВЫЙ МЕТОД И ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ ТОП-1

Современная химия и технология высокомолекулярных соединений требуют детальной информации о средних молекулярных массах и функции молекулярно-массового распределения (ММР).

Функция ММР является своеобразным зеркалом механизма реакций синтеза и деструкции полимеров и позволяет сделать выводы о свойствах полимерных материалов. Метод температурного фракционирования полимеров в разбавленном растворе основан на медленном изменении температуры весьма разбавленного раствора полимера в θ -растворителе. Образование двухфазной системы определяется в соответствии с теорией Флори-Хаггинса молекулярной массой полимера [1]. В ЦКБ уникального приборостроения НТО АН СССР был изготовлен прибор для определения функции молекулярно-массового распределения полимеров температурным фракционированием из растворов ТОП-1. В приборе производится автоматическое снижение температуры по линейному закону в кювете с раствором анализируемого полимера. Одновременно измеряется интенсивность рассеиваемого раствором света под одним из трех углов. Снижение температуры обеспечивается за счет использования специальной системы переменного термостатирования. Интенсивность светорассеяния регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя.

Функциональная блок-схема прибора ТОП-1 показана на рис. 1. Световой поток, излучаемый ртутной лампой 1, посредством конденсора 2 через зеркало 3 фокусируется объективом 4 на щелевой диафрагме 5. Диафрагма 5 посредством объектива 7 проектируется в центр оптической кюветы 8, образуя изображение с размерами 1.5×6 мм. Рассеянный исследуемым раствором свет может поочередно проектироваться на измерительный фотоумножитель (ФЭУ-И) под тремя углами к первичному световому потоку: под углом 20° — посредством зеркала 9, объектива 10 и диафрагмы 11, под углом 160° — при помощи зеркала 12, объектива 13 и диафрагмы 14, под углом 90° — через объектив 15 и диафрагму 16.

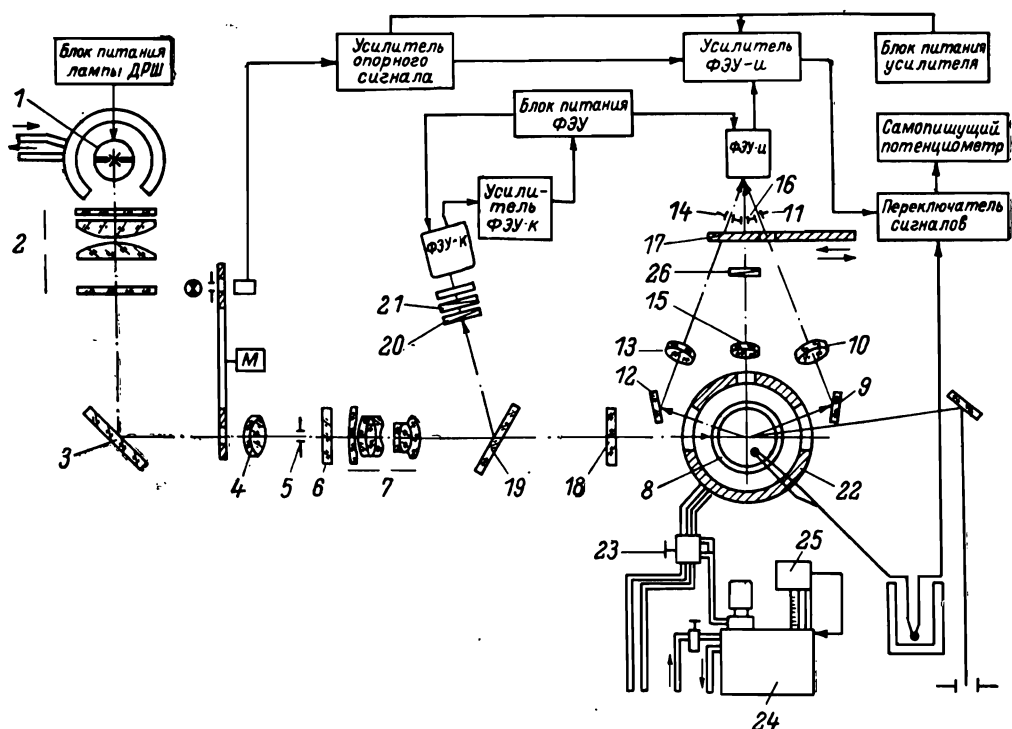


Рис. 1. Функциональная блок-схема прибора ТОИ-1.

Объяснение в тексте.

Переключение на нужный угол наблюдения осуществляется посредством шторки 17.

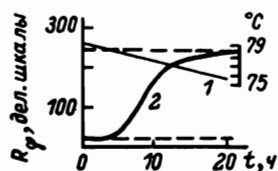
Для работы в монохроматическом свете предусмотрена турель со сменными интерференционными светофильтрами 6. Для ослабления интенсивности падающего в кювету пучка света имеется турель со сменными нейтральными светофильтрами 18 различной плотности. Для компенсации возможного изменения светового потока, излучаемого лампой 1, служит блок компенсации, состоящий из отражающей пластины 19, поляризаторов 20, 21 и фотоумножителя (ФЭУ-К). Интенсивность отраженного светового пучка, падающего на компенсационный фотоумножитель, регулируется поворотом поляризатора 20. Свет, проходящий через кювету с исследуемым раствором, модулируется частотой 600 Гц посредством дискового модулятора (М). Кювета 8 с исследуемым раствором помещается в термостат 22, который посредством трубок и распределительного крана 23 связан с ультратермостатом 24. Скорость охлаждения и нагрева задается задатчиком температур 25 посредством редуктора, позволяющего получить пять скоростей изменения температуры. Для изучения поляризационных свойств исследуемых растворов в канал наблюдения под углом 90° может вводиться оправа с поляризатором 26, который может поворачиваться вокруг своей оси на любой угол.

В основу измерительной части прибора положен метод измерения света, рассеянного исследуемым раствором. Рассеянный световой поток поступает на измерительный фотоумножитель, фототок которого создает падение напряжения на нагрузочном сопротивлении. Это напряжение усиливается усилителем переменного напряжения, детектируется и через коммутатор сигналов подается на самопишущий потенциометр. На коммутатор сигналов поступает также сигнал от термобатареи, являющейся датчиком температуры исследуемого раствора.

Коммутатор сигналов через определенные интервалы времени поочередно переключает вход самопишущего потенциометра на запись сигнала светорассеяния или температуры. Таким образом, на ленте самопишущего потенцио-

Рис. 2. Зависимость температуры (1) и интенсивности светорассеяния (2) от времени при осаждении полиметилметакрилата.

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{B}{\sqrt{M_i}} \right), \text{ где } B = 10.3; \theta = (78.15 \pm 0.05)^\circ.$$



метра производится одновременно регистрация температуры и светорассеяния исследуемого раствора.

Как уже было сказано, для повышения стабильности измерений в приборе применяется дополнительный (компенсационный) фотоумножитель. Сигнал от компенсационного фотоумножителя усиливается и после детектирования сравнивается с опорным напряжением. Разность этих напряжений управляет регулирующим транзистором в высоковольтном блоке питания фотоумножителей. Вследствие изменения светового потока ртутной лампы 1 изменяется напряжение питания фотоумножителей и соответственно их сигналы в сторону компенсации изменения светового потока.

В качестве иллюстрации работы прибора ТОО-1 [2] приводятся экспериментальные кривые изменения во времени температуры и величины фототоков, которые были получены при анализах высокомолекулярного полиметилметакрилата.

Как видно из рис. 2, по мере уменьшения температуры интенсивность светорассеяния после участка постоянной малой величины (рассеяние истинным раствором полимера) начинает увеличиваться и выходит на некоторое предельное значение, что отвечает выпадению в осадок всего полимера.

Функция ММР получается пересчетом относительной интенсивности светорассеяния на интегральную весовую долю, а температуры — на молекулярную массу. На рис. 3 показана функция ММР ПММА. Параметры функции ММР этого, а также и других полимеров, полученные разными методами, не сильно различаются.

Вследствие высокой чувствительности регистрирующей системы определение ММР может производиться с очень малыми концентрациями $\sim 10^{-6}$ г/см³, что при объеме раствора 10—20 см³ составляет навеску порядка нескольких сотых миллиграмма. Процесс осаждения может производиться многократно как в прямом, так и в обратном направлении. Таким образом легко проверяется как воспроизводимость анализа, так и близость процесса к термодинамическому равновесному. Имеется возможность резко изменять скорость охлаждения (нагрева). Это позволяет проводить измерения в огромном диапазоне молекулярных масс от 10 000 (см. кривую осаждения фракции полиэтилена на рис. 3) — до 100 000 000 (образец сверхвысокомолекулярного полиметилметакрилата, рис. 4). Следует отметить, что изменение таких огромных молекулярных масс недоступно большинству современных методов определения ММР, в том числе методу гель-проникающей хроматографии.

Независимая информация о размерах выпадающих коллоидных частиц, очень существенная для расчета массовых концентраций полимера по интен-

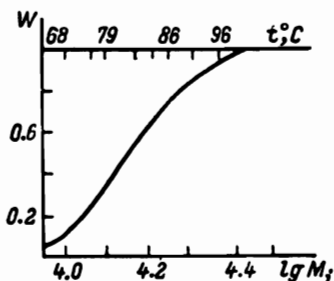


Рис. 3. Интегральная функция ММР низкомолекулярной фракции полиэтилена низкой плотности.

$M_n = 16\ 000; M_w = 16\ 200; M_n = 14\ 100; M_w/M_n = 1.15.$

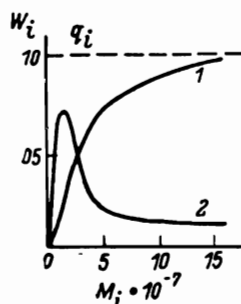


Рис. 4. Интегральная (1) и дифференциальная (2) функции ММР полиметилметакрилата.

$\bar{M}_n = 11 \cdot 10^6; \bar{M}_w = 45 \cdot 10^6; \bar{M}_z = 96 \cdot 10^6.$

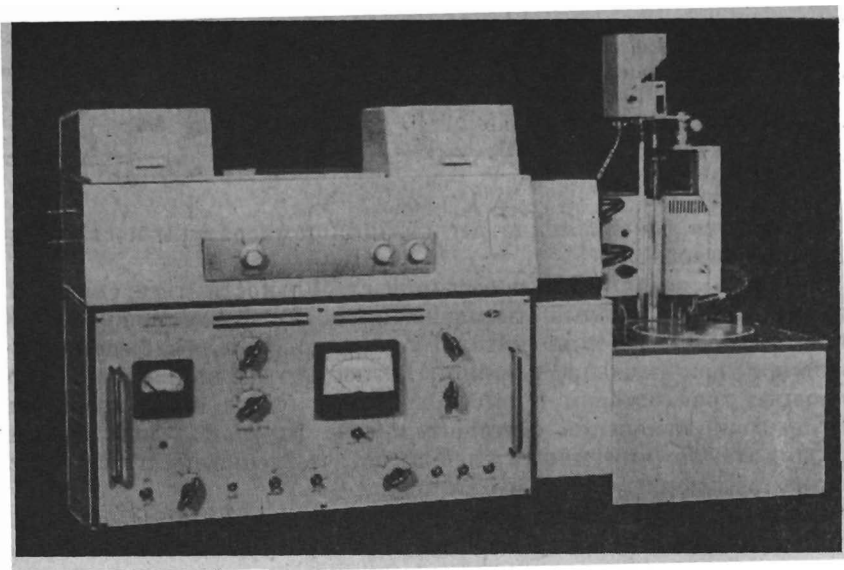


Рис. 5. Общий вид прибора ТОП-1.

сивности светорассеяния, может быть получена на приборе ТОП-1 измерением процесса выпадения под разными углами, либо при монохроматическом свете различных длин волн. Такая информация также может быть ценной при изучении кинетики эмульсионной полимеризации. Прибор является очень удобным инструментом для исследования актуальной, но малоизученной проблемы кинетики и механизма образования двухфазных систем — эмульсий, а также их поведения в различных условиях. Прибор может быть использован для определения весьма малых концентраций полимера в растворе, до $\sim 10^{-8}$ г/см³.

Наличие в приборе трех углов наблюдения и использование пяти длин волн падающего света позволяет проводить определение констант молекулярной системы по обычному и модифицированному методу светорассеяния. С помощью прибора ТОП-1 можно изучать также кинетику кристаллизации полукристаллических полимеров из очень разбавленных растворов в условиях, недоступных по чувствительности большинству современных методов.

Преобразование экспериментальных данных в функцию ММР не требует сложных расчетов — изменение интенсивности светорассеяния разбивается на 10 равных частей, для середины которых определяется температура выпадения. Из полученных данных по температуре выпадения вычисляется молекулярная масса. Средние массы рассчитываются как обычно. Фракционирование может быть проведено как в режиме разделения фракций (длительное время опыта, 4—6 ч) с последующим расчетом функции ММР, проводящимся вручную, так и в режиме наложения фракций (короткое время опыта, 1 ч) с восстановлением исходного распределения полимера при учете кинетики образования второй фазы либо вручную, либо от ЭВМ. Кроме точной функции ММР, в тех случаях, когда неизвестны градуировочные константы, прибор может использоваться для быстрого получения информации о ширине ММР полимера по сравнению с ММР некоторого стандартного образца. Для этого может быть использовано распределение полимера по температурам выпадения, которое получается непосредственно на приборе и однозначно связано с функцией ММР при определенных условиях осаждения (или растворения). Общий вид прибора приведен на рис. 5. Основные технические характеристики прибора:

Диапазон измеряемых молекулярных масс	$10^4 - 10^6$
Исходные концентрации исследуемых растворов, г/см ³	$10^{-4} - 10^{-6}$
Минимальный объем исследуемого раствора, см ³	5
Диапазон рабочих температур, °С	$-10 \div +200$
Диапазон скоростей изменения температур, °С	0.5—0.01

Углы измерения светорассеяния	20, 90, 160
Электропитание:	
напряжение, В	220
частота, Гц	50
Габаритные размеры измерительного блока, мм	780×490×640
Масса, кг	70

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдберг В. М., Бельговский И. М., Изюмников А. Л. — Высокомолек. соедин., 1977, т. А13, № 4, с. 977.
2. Бельговский И. М., Гольдберг В. М., Красоткина И. А. и др. Авт. свид. СССР № 377674. — Бюл. изобр., 1973, № 18, с. 100.