

ных групп, что явилось бы прямым доказательством полидвухосновного характера сополимера. Для этой цели нами использовано титрование в неводной среде, которое позволяет раздельно титровать карбоксильные группы мономерных двухосновных кислот [8]. В качестве растворителя взят диметилформамид, в котором хорошо растворяется полимерная кислота и не образуется осадок соли в процессе титрования. 0,01 M раствор ПСМК, полученной лиофильной сушкой гидролизованного сополимера стирола и малеинового ангидрида, титровали 0,1 н. раствором KOH в изопропиловом спирте. Кривая потенциометрического титрования раствора ПСМК в диметилформамиде приведена на рисунке, б. Видно, что на кривой титрования имеются два перегиба, соответствующие нейтрализации первых и вторых карбоксильных групп звеньев малеиновой кислоты. Очевидно, в данном случае влияние диметилформамида на диссоциацию вторых карбоксильных групп проявляется двояко. Являясь протофильтным растворителем, он увеличивает силу вторых карбоксильных групп ПСМК, способствуя получению перегиба на кривой титрования. Обладая сравнительно невысокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 27$), диметилформамид способствует образованию ионных пар и, следовательно, уменьшению эффективного заряда макромолекулы и его влияния на процесс ионизации. Это приводит к уравниванию силы вторых карбоксильных групп, что способствует более четкому проявлению перегиба на кривой титрования. Ацетон, имеющий также невысокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 20,7$), ослабляет и без того слабые вторые карбоксильные группы [8], и получение четкого перегиба на кривой титрования невозможно вследствие сольволиза об разующейся соли.

Кислотное число ПСМК, определенное по точке нейтрализации вторых карбоксильных групп, равно 488, что отвечает мольному отношению звеньев малеиновой кислоты и стирола, равному 1 : 1,09.

Выводы

Титрованием в диметилформамиде показана возможность раздельной нейтрализации первых и вторых карбоксильных групп сополимера стирола и малеиновой кислоты.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ferraris, Materie plast., 25, 707, 1959.
2. E. R. Garrett, R. L. Guile, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4533, 1951.
3. J. D. Ferry, D. C. Udy, F. C. Wu, G. E. Hecker, D. B. Fordyce, J. Colloid. Sci., 6, 429, 1951.
4. K. Monobe, Rev. Phys. Chem. Japan, 30, 138, 1960.
5. T. Alfrey, E. Lavin, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2044, 1945.
6. J. Drougas, R. L. Guile, J. Polymer Sci., 55, 297, 1961.
7. А. П. Крещков, Т. А. Худякова, А. П. Ауров, А. П. Арбатский, Пласт. массы, 1965, № 7, 54.
8. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных средах, изд-во «Химия», 1967.

METHOD OF SEPARATE TITRATION OF CARBOXYL GROUPS IN THE STYRENE-MALEIC ACID COPOLYMER

P. A. Demchenko, V. P. Boiko, Yu. V. Tanchuk

Summary

A potentiometric titration of the styrene-maleic acid copolymer has been carried out in dimethylformamide. Unlike titration in aqueous solution, the titration curve shows two inflections, which characterizes the copolymer structure and its polydicarboxylic nature.

УДК 541.64:539.107

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНЫХ ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ИЗ СПЕКТРА МУТНОСТИ

C. Ю. Щеголев, B. И. Кленин

В физической химии полимеров очень часто приходится иметь дело с заранее плохо определенными коллоидными системами: система микрогелевых и надмолекулярных частиц в растворах и студнях полимеров, система частиц осажденной полимерной фазы при турбидиметрическом титровании полимерных растворов, система

мономерно-полимерных частиц при эмульсионной полимеризации, система полимерных частиц при полимеризации нерастворимого в мономере полимера, супензии бактерий и т. д. Для таких систем известно очень мало исходных данных о структуре, величине, числе и форме частиц, что, как правило, исключает применение классических методов исследования дисперсных систем.

Исследования последних лет показали большие возможности метода спектра мутности для характеристики подобных систем. Метод спектра мутности включает в себя ряд построений, которые позволяют определить средние размеры, показатель преломления частиц, распределение по размерам и числовую концентрацию частиц в широком диапазоне изменения внешних параметров: температуры, концентрации раствора, вариации растворяющей среды и т. д. при минимальном количестве исходных данных, требуемых в дополнение к измерениям спектра мутности.

Комплексным применением различных вариантов спектра мутности исследована система микрогелевых частиц в растворах ацетилцеллюлозы [1], система надмолекулярных частиц в водных растворах поливинилового спирта [2].

Применение метода спектра мутности позволяет перейти к количественной модификации турбидиметрического титрования растворов полимеров как для расчета молекулярно-весового распределения, так и для изучения генезиса полимерных частиц в процессе титрования [3]. Методом спектра мутности были обнаружены температурно-концентрационные области формирования и разрушения надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта [4], что послужило основой для новой трактовки физико-химических особенностей этой системы.

С привлечением спектра мутности установлены количественные корреляции между параметрами микрогелевых и надмолекулярных частиц в исходных растворах полимеров и физико-механическими показателями поливинилхлоридных [5] и ацетилцеллюлозных волокон [6].

Диапазон применения метода спектра мутности простирается на исследования неоднородностей в пленках полимеров [7], надмолекулярных частиц в макрогелевых системах полимеров [8, 9], бактерийных популяций [10].

Один из вариантов метода спектра мутности основан на определении экспонента длины волны в уравнении Ангстрема $\tau \sim \lambda^{-n}$

$$n = -\partial \lg \tau / \partial \lg \lambda, \quad (1)$$

который является функцией относительного размера $a = 2\pi\mu_0/\lambda$ и относительного показателя преломления $m = \mu/\mu_0$ частиц (τ — мутность системы, λ — длина волны света, μ , μ_0 — показатели преломления частиц и дисперсионной среды соответственно, r — радиус частиц).

Использование $n(a, m)$ для определения параметров частиц в плохо определенных дисперсных системах целесообразно в силу независимости n от концентрации частиц дисперсной фазы. Чтобы использовать экспонент n из (1) для определения размеров a или показателя преломления m , необходимо иметь калибровку $n(a, m)$ при различных a и m . Такой расчет для $n(a, m)$ впервые был выполнен ван де Хюлстом [11] для прозрачных аэрозолей ($0 < a \leq 20$ и $m = 1,33; 1,29$), а также для поглощающих частиц с комплексным показателем преломления $m = 1,29 - 0,064i$ и $m = 1,29 - 0,32i$ с использованием теории Ми [12]. Хеллер и сотр. [13] протабулировали экспонент $n(a, m)$ на электронно-счетной машине по формулам Ми [12] для значений $0,2 \leq a \leq 25$ (с шагом 0,2) и значений $1,05 \leq m \leq 1,30$ (с шагом 0,05).

Для сложных дисперсных полимерных систем [1–3] n имеет величину, как правило, не превышающую значения 1,15, а чаще всего $m \leq 1,1$. Таким образом, для этих систем из табуляции [13] практически пока используются только два значения $m = 1,05$ и $1,1$.

Для малых частиц ($r \leq 0,2-0,3 \text{ мк}$, $n > 2,0$) это не имеет существенного значения, так как в данном случае экспонент n не зависит от m . Однако для определения размеров больших частиц ($r \geq 0,3 \text{ мк}$, $n < 2,0$) значение m обязательно в тем большей степени, чем больше величина частиц [2, 11].

Как показывает практика применения спектра мутности к разнообразным полимерным системам (особенно в процессе их видоизменения), довольно часто возникает необходимость определения размеров частиц в диапазоне $r > 0,5 \text{ мк}$, к тому же при значениях m , промежуточных значениям 1,05 и 1,1, для которых существует табуляция $n(a, m)$ в [13]. Например, в процессе турбидиметрического титрования растворов полимеров возникают частицы полимера размером 1 мк и больше ($a > 25$), причем эти частицы могут иммобилизовывать низкомолекулярный компонент, что приводит к значениям m даже меньшим, чем $m = 1,05$.

Кроме того, степень иммобилизации низкомолекулярного компонента полимерными частицами может меняться в ходе титрования по определенному закону в достаточно узком интервале значений m (меньшим, чем $\Delta m = 0,05$) [14].

Таким образом, дальнейшее расширение сферы приложения спектра мутности ограничивается недостаточностью имеющихся в литературе табуляций $n(a, m)$ по параметру m , а также и по a .

Цель данной работы — вывод универсального аналитического выражения $n(a, m)$ для любого a и при любом значении m .

Теоретическая часть

Согласно работе Слудцера и Марихина [7], для экспонента длины волны справедливо следующее выражение:

$$n(a, m) = \frac{a}{K(a, m)} \frac{\partial K(a, m)}{\partial a} \quad (2)$$

Здесь $K(a, m)$ — коэффициент рассеяния одной частицы. Если в (2) сделать замену переменных, введя комбинированный параметр $\rho = 2a(m-1)$, который имеет смысл фазового сдвига электромагнитной волны при прохождении через частицу, то:

$$n(\rho) = \frac{\rho}{K(\rho)} \frac{dK(\rho)}{d\rho} \quad (3)$$

Для $K(\rho)$ ван де Хюлстом [11] из теории Ми [12] получено соотношение

$$K(\rho) = 2 - \frac{4 \sin \rho}{\rho} + \frac{4(1 - \cos \rho)}{\rho^2}, \quad (4)$$

которое справедливо для частиц с $m \rightarrow 1,0$. Однако, как будет показано в дальнейшем, уравнение (4) оказывается корректным и в случае, когда m заметно отличается от единицы. Подставляя (4) в (2), получаем:

$$n(\rho) = \frac{8 \sin \rho / \rho - 4 \cos \rho + 8(\cos \rho - 1) / \rho^2}{2 + 4 \sin \rho / \rho + 4(1 - \cos \rho) / \rho^2} \quad (5)$$

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты расчета $n(\rho)$ по формуле (5). Эти результаты сопоставлены с результатом машинного расчета $n(\rho, m)$ по формулам Ми из работы [13] (рис. 4, табл. 2). В диапазоне $0 < \rho \leq 1$ ($2 < n < 4$) мы рекомендуем пользоваться табуляцией $n(a, m)$ из [13] (кривые 2, 3 рис. 1).

Табл. 2 показывает, что для любого относительного показателя преломления m в диапазоне $1,0 < m \leq 1,25$ минимальным значением a , выше которого расхождение при определении a (соответственно ρ , а через ρ дробной части показателя преломления $m-1$) по уравнению (5) по сравнению с таковым по калибровке [13] не превосходит в среднем величины $\pm 3,3\%$, является $a = 10$.

Таблица 1

Зависимость экспонента длины волны n от фазового сдвига $\rho = 2a(m-1)$

ρ	n	ρ	n	ρ	n	ρ	n
0,5	1,987	2,4	1,341	4,4	-0,334	7,5	-0,301
0,6	1,950	2,5	1,283	4,5	-0,444	7,6	-0,050
0,7	1,940	2,6	1,222	4,6	-0,555	7,62	0,000
0,8	1,927	2,7	1,159	4,8	-0,781	7,8	0,449
0,9	1,910	2,8	1,093	5,0	-1,008	8,0	0,917
0,0	1,888	2,9	1,024	5,2	-1,231	8,5	1,751
1,1	1,865	3,0	0,952	5,4	-1,445	9,0	1,998
1,2	1,840	3,1	0,878	5,5	-1,546	9,5	1,832
1,3	1,811	3,2	0,799	5,6	-1,639	10,0	1,218
1,4	1,779	3,3	0,719	5,8	-1,804	10,5	0,480
1,5	1,747	3,4	0,637	6,0	-1,927	11,0	-0,330
1,6	1,712	3,5	0,552	6,2	-1,992	11,5	-1,105
1,7	1,672	3,6	0,464	6,4	-1,983	12,0	-1,712
1,8	1,637	3,7	0,373	6,5	-1,946	12,6	-2,021
1,9	1,591	3,8	0,279	6,6	-1,886	13,0	-1,807
1,0	1,549	3,9	0,181	6,8	-1,690	13,6	-0,896
2,1	1,499	4,0	0,084	7,0	-1,394	14,0	0,000
2,2	1,450	4,08	0,000	7,2	-0,993	14,6	1,243
2,3	1,396	4,2	-0,120	7,4	-0,548	15,0	1,786

Если производить измерения в видимой области спектра с $\lambda_{\text{ср}} \sim 5000 \text{ \AA}$ и принять, что дисперсионной средой будет вода ($\mu_0 = 1,33$), то полученный результат означает, что для частиц любых размеров с $r > 0,6 \text{ мк}$ и $1,0 < m \leq 1,25$ уравнение (5) пригодно для определения ρ по экспериментально определяемому $n = -\Delta \lg \tau / \Delta \lg \lambda$. При этом расхождение в определении $\rho(a, m, r)$ по (5) и калибровке [13] быстро убывает с увеличением ρ и для частиц с $1,0 < m \leq 1,15$, например, становится

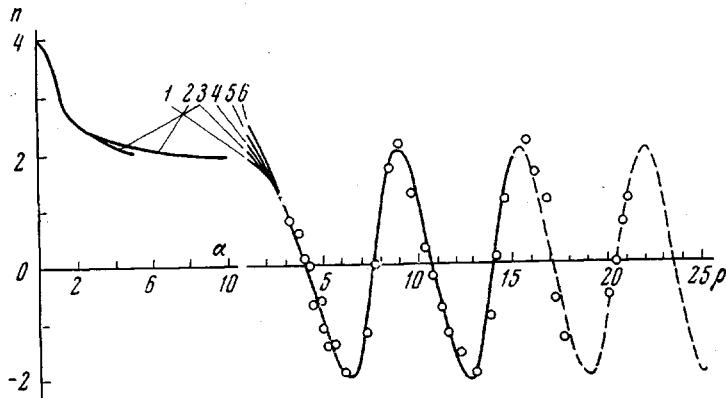


Рис. 1. Экспонент длины волны $n(a, m)$ и $n(\rho)$:

1 — $n(\rho)$ рассчитано по уравнению (5), 2 — 6 — машинный расчет из работы [13] при m , равном 1,05; 1,10; 1,15; 1,20; 1,25 соответственно; светлые кружки — результаты расчета $n(\rho)$ по экспериментальным данным [15]; пунктир $n(\rho) = -2 \cos \rho$

пренебрежимо малым, начиная с $\rho \sim 3$ ($n < 1$). В той области изменения ρ , где отличие в n при разных показателях преломления существенно ($a < 10$), мы предлагаем находить $n(a, m)$ при нужном m интерполяцией в координатах $n(\rho, m) — \rho$, комбинируя результаты калибровки $n(\rho, m)$ по формуле (5) и работе [13].

Нетрудно видеть, что в пределе $\rho \rightarrow \infty n(\rho) = -2 \cos \rho$. Такое выражение $n(\rho)$ становится практически подходящим при $\rho > 7$ (рис. 1). Для умеренно полидисперсных систем [13] таким способом определяется средний размер [14]

$$\bar{r}_\lambda = \left[\frac{\int r^{n+2} f(r) dr}{\int r^3 f(r) dr} \right]^{1/(\bar{n}-1)},$$

где $f(r)$ — функция распределения по r , \bar{n} — экспериментальное значение волнового экспонента.

Таблица 2

Сравнительные результаты расчета размеров частиц умеренно полидисперсных систем \bar{a}_λ из экспонента n по уравнению (5) и табуляции $n(\bar{a}_\lambda, m)$ из [13] для ряда значений относительного показателя преломления

n	ρ по уравнению (5)	m	\bar{a}_λ по уравнению (5)	\bar{a}'_λ по табуляции [13]	$\frac{\bar{a}'_\lambda - \bar{a}_\lambda}{0,01 \bar{a}'_\lambda}, \%$
1,888	1	1,05	10,0	11,00	10
1,549	2	1,10	10,0	10,35	3,5
0,952	3	1,15	10,0	10,20	2,0
0,084	4	1,20	10,0	10,02	0,2
-1,008	5	1,25	10,0	9,90	-1,0

Чтобы проверить применимость предлагаемого выражения (5) для $n(\rho)$ к реальным системам, нами привлечены экспериментальные данные по рассеянию света в водных суспензиях мастика ($m = 1,15$), опубликованные в работе [15]. В этой работе приведены данные по мутности систем, состоящих из частиц мастика с радиусами $r = 1,3; 2,48$ и $4,36 \text{ мк}$ в интервале длин волн $5000 \leq \lambda \leq 10500 \text{ \AA}$ ($3 < \rho < 22$).

Для расчета экспонента n этих систем нами построена зависимость $\lg \tau - \lg \lambda$ (рис. 2) по данным [15]. Дифференцирование кривых $\lg \tau - \lg \lambda$ дает $n = -\partial \lg \tau / \partial \lg \lambda$. Как видно из рис. 1, расчет $n(\rho)$ по (5) хорошо совпадает с результатами экспериментов из работы [15].

Следует остановиться на вопросе об устранении многозначности при определении ρ по измерениям экспонента $n(\rho)$, которая имеет место в силу осциллирующего ха-

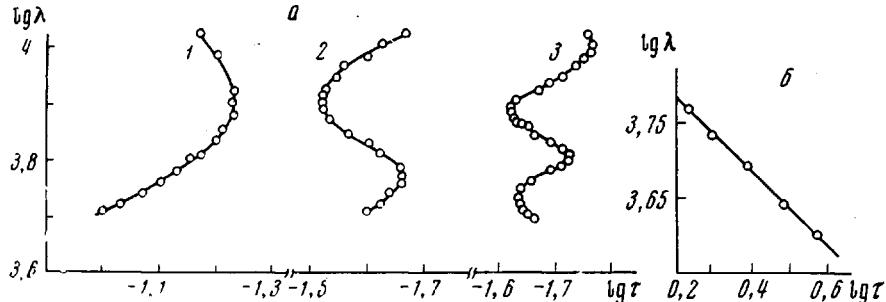


Рис. 2. Логарифмические спектральные кривые ослабления $\lg \tau = \text{const} - n \lg \lambda$:

а — по экспериментальным данным работы [15]: 1 — частицы с $r = 1,3$; 2 — 2,48; 3 — 4,36 мк; б — частицы полиметилакрилат-полиметилметакрилатного сополимерного латекса, $r = 0,23$ мк; $m = 1,11$; $\rho = 0,86$

рактера зависимости $n(\rho)$ (рис. 1). Прежде всего надо отметить, что в случае, если $n > 2$, то $\rho < 1$, так как при любом $\rho > 1$ $|n| \leq 2$ (рис. 1). Далее можно предложить использовать для выделения той или иной ветви кривой $n(\rho)$ значение мутности системы при фиксированной длине волны, при условии, что может быть хотя бы приближенно оценена концентрация частиц дисперсной фазы. В основу этого принципа положены следующие соображения.

Рассмотрим удельную мутность системы частиц, взаимодействием между которыми (вторичным рассеянием) можно пренебречь, тогда согласно [16]

$$\frac{\tau \mu_1}{\Phi \mu_0} = \left(\frac{\tau}{\Phi} \right)_0 = 1151,2 \frac{K(a, m)}{a}, \quad (6)$$

где Φ — объемная концентрация частиц, %, τ — мутность, измеренная при $\lambda_0 = 5460$ Å, μ_1 — показатель преломления воды при 25° .

Введем $\rho = 2a(m-1)$, тогда (6) запишется в виде

$$\left(\frac{\tau}{\Phi} \right)_0 = 1151,2 \frac{2(m-1)K(\rho, m)}{\rho} \quad (7)$$

Соотношение (7) устанавливает связь $(\tau/\Phi)_0$ с ρ и m через коэффициент рассеяния $K(\rho, m)$. Для $m \sim 1,0$ $K(\rho)$ дается формулой (4), а значения $(\tau/\Phi)_0(\rho, m)$ при $1,05 \leq m \leq 1,3$ (0,5) и $0,2 \leq a \leq 25$ (0,2) табулированы в [16]. На рис. 3 представлена зависимость $(\tau/\Phi)_0$ от ρ для ряда m . Кривые 2—5 построены по табуляции [16] и соответствуют $m = 1,10; 1,15; 1,20$ и $1,25$. Кривая 1 дает $(\tau/\Phi)_0$ в зависимости от ρ при $m = 1,02$ и построена нами по уравнению (7) с использованием уравнения (4). При достаточно большом ρ $\simeq 2$ при любом относительном показателе преломления m [16], так что при больших ρ $(\tau/\Phi)_0$ асимптотически стремится к $4604,8 (m-1)\rho^{-1}$. Положения главного максимума на кривых $(\tau/\Phi)_0(\rho, m)$ при разных m практически совпадают при $\rho \simeq 3,0$. Это означает, что зависимость $(\tau/\Phi)_0 - \rho$ при каком-либо определенном m (например, при $m = 1,02$ кривая 1, рис. 3) отражает все характерные особенности кривых $(\tau/\Phi)_0 - \rho$ для любого относительного показателя преломления m . Таким образом, положение экспериментальной точки $(\tau/\Phi)_0$ на одной из кривых рис. 3 (или области точек, если Φ оценено неточно) в сочетании со значением n в принципе дает возможность однозначного определения ρ из спектра

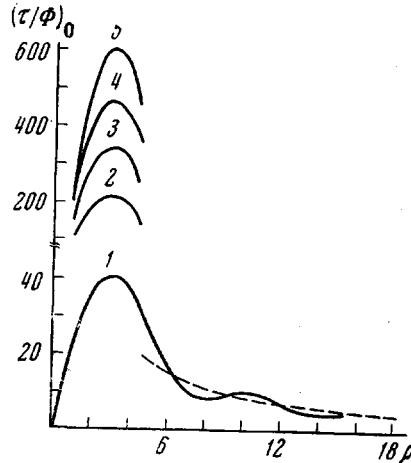


Рис. 3. Удельная мутность систем $(\tau/\Phi)_0$ в зависимости от ρ для $m = 1,02$ (1); 1,1 (2); 1,15 (3); 1,2 (4) и 1,25 (5). Пунктир $(\tau/\Phi)_0 = 92,1 \rho^{-1}$. Пояснения в тексте

мутности. В тех случаях, когда возможно достаточно надежное определение Φ или даже только концентрации твердого (нелетучего) компонента дисперсной фазы C , комбинирование n с $(\tau / \Phi)_0$ или $(r / C)_0$ позволяет одновременно определить как размер, так и показатель преломления частиц по способу, предложеному нами в [17]. Если же определение концентрации затруднено или невозможно, то устранить многозначность при отыскании ρ по n можно, исходя из следующих соображений.

Приведенные результаты показывают, что начиная с $\rho \sim 3$, экспонент $n(\rho)$ в уравнении Ангстрема, а следовательно, форма спектральной кривой ослабления $\tau \sim \lambda^{-n}$, зависят только от фазового сдвига $\rho = \frac{4\pi r \mu_0 (m - 1)}{\lambda}$. Таким образом, форма

кривой ослабления является характеристичной для умеренно полидисперсных систем, состоящих из частиц произвольной природы m и любых размеров r , если только выполнено условие $\frac{4\pi r \mu_0}{\lambda} \tilde{r}_\lambda (m - 1) = \text{const} \geq 3$.

Если рассматривать рассеяние света частичками разных размеров в одном и том же интервале длин волн (пусть это будет $5100 \leq \lambda \leq 8400 \text{ \AA}$), то для частиц с фиксированным показателем преломления m форма спектральной кривой ослабления τ от λ (или $\lg \tau$ от $\lg \lambda$, рис. 2) может служить критерием возможного диапазона размеров частиц в данной системе. Это связано с тем, что в одном и том же диапазоне длин волн ($\Delta \lg \lambda$) дисперсия ρ (а следовательно и дисперсия $n(\rho)$, что в конечном счете определяет форму кривой $\lg \tau = \text{const} - n \lg \lambda$ в этом волновом диапазоне) тем сильнее, чем больше величина ρ . Так, например, если $3,7076 \leq \lg \lambda \leq 3,9243$, то при $3 < \rho < 7$ на кривой $\lg \tau - \lg \lambda$ будет один экстремум, а при переходе на следующую ветвь кривой $n(\rho) - 7 < \rho < 12$ в том же волновом диапазоне таких экстремумов будет уже два, при $12 < \rho < 22$ — три и т. д. (рис. 2, а). Причем, началом отсчета может служить тот факт, что в видимом диапазоне длин волн для частиц с $\rho < 3$ точки при построении $\lg \tau$ от $\lg \lambda$ достаточно хорошо укладываются на прямую [1—9] (рис. 2, б), так что существенное искривление зависимости $\lg \tau$ от $\lg \lambda$ может служить критерием диапазона размеров частиц. Подобные рассуждения нетрудно распространить на любой интервал длин волн, при условии, что его ширина ($\Delta \lg \lambda$) не меньше $\approx 0,2$. Кроме того, начиная с $r > 1 \text{ мк}$, частицы можно наблюдать в световой микроскоп, что также может в ряде случаев служить критерием области значений ρ .

Выходы

- Предложено аналитическое выражение для экспонента длины волны $n = -\partial \lg \tau / \partial \lg \lambda$, устанавливающее его связь с фазовым сдвигом $\rho = 2a(m - 1)$. Показано, что с помощью полученного выражения можно по экспериментальному n определять размер частиц при любых значениях m в интервале $1,0 < m \leq 1,25$.

- Проанализированы возможные способы устранения неоднозначности в определении параметров больших частиц, которая возникает в силу осциллирующего характера функции $n(\rho)$.

- Обнаружено хорошее согласие при сопоставлении результатов расчета $n(\rho)$ с результатами экспериментов, взятых из литературных источников.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
25 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Кленин, Труды молодых ученых, изд-во СГУ, 1965, стр. 160; В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колнибоготчик, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 32, 39, 45, 51; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967; В. И. Кленин, Диссертация, 1967.
- В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
- В. И. Кленин, Г. Г. Угланова, Высокомолек. соед., A11, 2273, 1969.
- О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 1277, 1970.
- В. М. Алексеева, В. Д. Фихман, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A12, 2532, 1970.
- В. И. Кленин, Т. П. Денисова, Е. Н. Лютая, Р. А. Милевская, Э. В. Косимцева, Химич. волокна (в печати).
- А. И. Слудкер, В. А. Марихин, Оптика и спектроскопия, 10, 512, 1961.
- В. Sedláček, Collect. czechoslov. chem. Communic., 32, 1374, 1398, 1599, 1967.

9. Г. М. Маслова, Высокомолек. соед., Б11, 421, 1969; Л. С. Гембизкий, Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхотина, В. В. Сперанский, Высокомолек. соед., А12, 259, 1970; А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 2252, 1970.
10. В. И. Кленин, Биофизика, 10, 387, 1965; В. И. Кленин, Т. С. Дмитриева, В. С. Митина, Сб. Физиология и биохимия микроорганизмов, Труды Саратовского мед. ин-та, XV (82), 253, 1969.
11. Г. ван де Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961.
12. G. Mie, Ann. Phys., 25, 377, 1908.
13. W. Heller, H. L. Bhattacharjee, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962; W. Heller, J. Chem. Phys., 40, 2700, 1964.
14. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 179A, 321, 1937.
15. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., А13, 1919, 1971.
16. W. Heller, W. Pangonis, J. Chem. Phys., 26, 498, 1957.
17. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Оптика и спектроскопия, 31, 794, 1971.

ON THE DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF COMPLEX DISPERSE POLYMERIC SYSTEMS FROM THE TURBIDITY SPECTRUM

S. Yu. Shchygolev, V. I. Klenin

Summary

An analytical formula is proposed for the exponent n of the wavelength of the differential turbidity spectrum in the Angstrom equation $\tau \sim \lambda^{-n}$, which is expressed in terms of the phase shift $\rho = 2a(m - 1)$. Using this expression it is possible to calculate the dimensions a or the relative refraction index m for particles of any size and for any relative refraction index, at least in the range $1,0 < m \leq 1,25$, in addition to the calibration of n carried out by Heller and coworkers for a limited range of a and some values of m . The methods of elimination of the ambiguity in determination of ρ from n , resulting from the oscillating nature of the function $n(\rho)$ are analyzed. This enables to calculate from n the particle parameters of a great variety of disperse systems, which so far has been done in the case of complex polymeric and biological colloidal systems only for particles with $m \leq 1,05, 1,10$ and $a \leq 25$. The results of the calculation are compared with the experimental results based on the data of the experiments on the light scattering in disperse systems, taken from literature. The calculation agrees well with experiment.

УДК 541.64:543.544

О ВЫБОРЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПИКОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*B. P. Алишоев, B. Г. Березкин, Л. С. Тинт,
Г. А. Мирзабаев*

В настоящее время метод пиролитической газовой хроматографии широко применяется для исследования полимерных соединений и оценки их качества [1]. Задача исследователя состоит в установлении корреляции между строением (составом) исследуемых образцов и составом продуктов их пиролиза, записанным в виде хроматограммы. При этом в ряде случаев, связанных с изменением состава или строения исследуемых систем, например при определении состава смесей полимеров, мономерного состава сополимеров [1], процессов, протекающих в полимерах [2] и в некоторых других, достаточно, не проводя идентификации всех пиков на хроматограммах продуктов пиролиза, выделить из них наиболее характеристические, т. е. те, изменение площадей (высот) которых могло бы с достаточной точностью количественно характеризовать различие в составе (строении) исследуемых образцов. В связи с тем, что использование относительных величин всегда предпочтительнее, для количественных расчетов обычно выбирают два пика — характеристический и стандартный. При работе с аналитическими набивными колонками общее число пиков на хроматограммах продуктов пиролиза составляет несколько десятков (см., например [3]), из которых для расчетов можно использовать только часть. Поэтому выбор оптимальной комбинации пиков, обеспечивающей наибольшую чувствительность и точность к исследуе-

ОПЕЧАТКИ

В статье С. Ю. Щеголёва и В. И. Кленина «Определение параметров сложных дисперсных полимерных систем из спектра мутности», А-13, 2809, 1971, в списке литературы следует читать:
14. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., А13, 1919, 1971.
15. M. Giurgea, S. Nagagea, V. Tora, Revue de Physique, 5, 119, 1960.