

Для определения количества вещества, прошедшего через пленку, содержимое фильтров исследуется по методу квазилинейчатых спектров люминесценции при низкой температуре. Этот метод, предложенный Шпольским с сотр., является наиболее чувствительным и признанным в мировой практике для анализа на содержание ПАУ [5].

Установка позволяет определять перенос массы вещества Q , прошедшего через исследуемую пленку в течение времени t .

На рис. 3 представлена зависимость $Q=f(t)$ для диффузии антрацена через гидратцеллюлозную пленку при 338°K .

Коэффициент проницаемости рассчитывали по прямолинейному (стационарному) участку кривой по формуле [6]

$$P = \frac{\Delta Q l}{\Delta t S p_1},$$

где l — средняя толщина пленки, S — эффективная площадь пленки, ΔQ — количество вещества, переносимого за время Δt , на стационарной стадии процесса, p_1 — давление насыщенного пара исследуемого вещества в ячейке, определяемое по таблицам.

Ошибка предлагаемого метода оценки коэффициента проницаемости ПАУ через полимерные оболочки составляет не свыше 4%. Статистическую обработку данных проводили на ЭВМ «Мир-1».

На основании данных рис. 3 рассчитаны коэффициенты проницаемости в диапазоне температур 303 — 373°K (таблица).

Из приведенных данных следует, что коэффициент проницаемости для антрацена вначале растет с температурой, достигая максимума при 323°K , и затем начинает уменьшаться.

Возможно, что данный ход кривой обусловлен эффектом пластификации, так как движение полимерных сегментов в присутствии пластификатора менее заторможено.

Московский технологический институт мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
4 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Дикун, Н. Д. Красницкая, И. А. Шенуркова, О. П. Грецкая, И. В. Емшанова, И. И. Лапшин, Вопросы онкологии, 4, 67, 1969.
2. В. Ф. Федонин, Т. М. Бершова, В. В. Кузнецов, А. М. Медведев, Мясная промышленность, 8, 30, 1974.
3. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
4. В. В. Капанин, С. А. Рейтлингер, О. Б. Леманик, Пласт. массы, 1972, № 1, 44.
5. А. Я. Хесина, Л. М. Шабад, Заводск. лаб., 31, 25, 1965.
6. К. Роджерс, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.

УДК 541.64:539.199:532.72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ РАСТВОРЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ДОПЛЕРОВСКОМУ УШИРЕНИЮ КОНТУРА РЭЛЕЕВСКОЙ ЛИНИИ РАССЕЯНИЯ

B. C. Сказка

Изучено спектральное распределение интенсивности рассеянного света. Показано, что из уширения релеевской линии рассеяния можно определить коэффициенты поступательной диффузии макромолекулы. Совпадение коэффициентов, определенных методом рассеянного света и на поляризационном диффузометре, хорошее.

В последние годы в связи с развитием лазерной техники и методов спектротипии световых биений [1] появилась возможность изучения спектрального распределения интенсивности света, рассеиваемого растворами полимеров J_{ω} . Теория, учитывающая динамику флуктуаций концентрации растворенного вещества во вре-

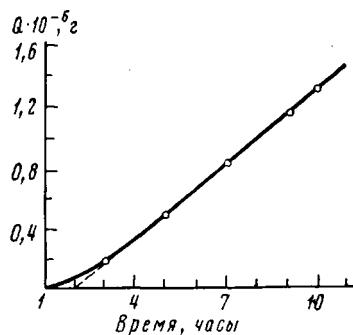


Рис. 3. Зависимость переноса антрацена через гидратцеллюлозную пленку при 338°K от времени

мени [2], позволяет связать величину I_ω с молекулярными характеристиками рассеивающих молекул, в частности с их коэффициентом поступательной диффузии D

$$I_\omega \sim \frac{K^2 D}{(\Delta\omega)^2 + K^2 D^2} \quad (1)$$

Здесь $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ — величина допплеровского сдвига в рассеянном свете (частоты ω) относительно частоты падающего света ω_0 , $K = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}$, λ_0 — длина

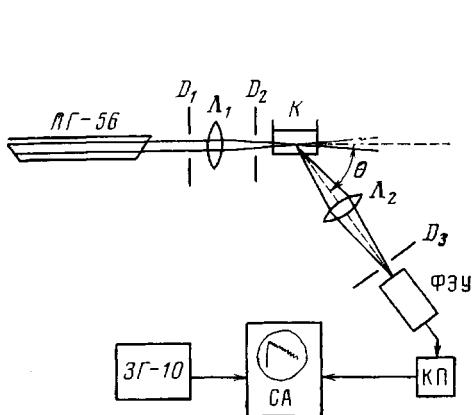


Рис. 1

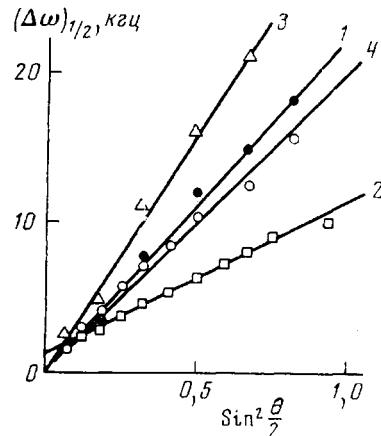


Рис. 2

Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. Пояснения см. в тексте (схемы питания цепей не указаны)

Рис. 2. Зависимость полуширины линии рассеяния $(\Delta\omega)_{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ для исследованных полимеров. Цифры — номера полимеров в таблице

волны света в вакууме, n_0 — показатель преломления раствора, θ — угол рассеяния. Коэффициент диффузии D непосредственно связан с величиной $(\Delta\omega)_{1/2}$ — шириной линии рассеяния на половине высоты

$$(\Delta\omega)_{1/2} = K^2 D \quad (2)$$

Ниже приводятся результаты измерения коэффициентов диффузии для некоторых фракций полимеров с помощью изложенного метода. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Измерения проводили на круговом фотоэлектрическом нефелометре в интервале углов рассеяния $\theta=30^\circ-140^\circ$. Исследуемый раствор помещали в цилиндрическую кювету K , куда с помощью диафрагм D_1 и D_2 и линзы L_1 фокусировали свет от Не-Не газового лазера ЛГ-56 ($\lambda_0=6328$ Å). Для увеличения отношения полезного сигнала к шуму необходимо, чтобы рассеивающий объем и его изображение на фотокатоде были возможно меньшими [1]. Фокусировка лазерного пучка в рабочую кювету позволяла получать диаметр пучка, не превышающий 0,2–0,3 мм. Рассеянный свет линзой L_2 и диафрагмой D_3 направляли на катод ФЭУ. Фокусное расстояние L_2 и диафрагму D_3 подбирали таким образом, чтобы диаметр изображения на фотокатоде не превышал диаметра пучка света в измерительной кювете K . Фототок с выхода ФЭУ подавался на каскадный катодный повторитель КП, имеющий улучшенные частотные характеристики и стабильный коэффициент усиления на частотах звукового диапазона [3]. Постоянный ток на выходе ФЭУ отсекали конденсатором и в дальнейшем не регистрировали. Ток с выхода КП подавали на вход спектроанализатора (СА) «Марконы» ОА-1094-Л/З. Анализ спектрального распределения интенсивности рассеянного света проводили посредством анализа частотной зависимости фототока I_ω , регистрируемой на осциллографической трубке СА. Определяли математическое ожидание полезного сигнала и его частотную зависимость. Звуковой генератор ЗГ-10 использовали для калибровки развертки на экране электронно-лучевой трубы СА по частоте. Измеряли частоту, при которой изменение сигнала составляло

$\frac{1}{2} \log$ по сравнению с сигналом при $(\Delta\omega) \rightarrow 0$. Описанная схема регистрации ин-

тенсивности рассеянного света I_ω по величине I_ω может быть названа «гомодинной» [1], хотя в литературе имеются и другие названия [4]. Эта схема дает значение фототока I_ω , повторяющие контур линии рассеяния I_ω , однако при вдвое большей

полуширине [1, 4]

$$(\Delta\omega)_{1/2} = 2K^2D \quad (3)$$

В описываемых экспериментах весь контур линии I_ω не определяли.

Таким образом, величина $(\Delta\omega)_{1/2}$, как следует из выражения (3), оказывается пропорциональной $\sin^2 \theta/2$. Результаты измерения $(\Delta\omega)_{1/2}$ при разных θ для изученных полимеров приведены на рис. 2. Вычисленные по наклону полученных прямых значения D приведены в таблице. Здесь же помещены значения D , полученные независимо, с помощью поляризационного диффузометра [5]. Концентрации исследованных растворов в обоих случаях были одинаковыми и составляли $\sim 0,05\%$. Очистка кюветы и изучаемых растворов была обычной для экспериментов по светорассеянию. Как видно из таблицы, совпадение величин D , измеренных двумя методами, следует признать хорошим.

Экспериментальные данные изученных полимеров

Полимер, №	Название полимера	Растворитель	$M \cdot 10^{-6}$	$D \cdot 10^7$	
				рассеяние света	диффузометр
1	Полистирол	Толуол	1,0	1,3	1,4
2	»		13,0	0,6	0,5
3	Блок-сополимер стирол — метилметакрилат	Бутилацетат	0,6	1,6	1,8
4	Поливинилtrimetilsilan	Циклогексан	0,5	1,0	1,04
Относительная погрешность измерений, %				~20	≤ 10

Описанный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами измерения D . Отпадает необходимость в создании границы раствор — растворитель. Существенно сокращается время эксперимента, и, как следствие этого, поникаются требования к термостатированию. Развитие этого метода позволит определять коэффициент не только поступательной, но и вращательной диффузии, а также времена релаксации внутримолекулярного движения в макромолекулярных клубках [2].

Физический институт Ленинградского государственного университета

Поступила в редакцию
8 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Z. Cummins, H. L. Swinney, Progress in Optics, v. 8, Amsterdam — London, 1970, p. 135.
2. R. Pecora, Disc. Faraday Soc., 49, 222, 1970.
3. А. П. Ложников, Е. К. Сонин, Каскодные усилители, Изд. Гос. энергетич. ин-та, 1961.
4. Wu Nan Huang, J. E. Frederick, Macromolecules, 7, 34, 1974.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541(64+24)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОДИЕНОВ НА ПРОЦЕСС ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИХ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер,
Н. Н. Тризна, Т. С. Дмитриева

Установлено, что увеличение полидисперсности по молекулярной массе гидроксилсодержащих олигодиенов приводит к ухудшению разрешения хроматографических полос при фракционировании этих олигодиенов по типам функциональности. Приведено соотношение между разрешением соседних хроматографических полос R_s и величиной \bar{M}_w/\bar{M}_n отвечающих им фракций олигомера. Предложен общий подход к решению вопроса о выборе экспериментальных условий определения распределения по типам функциональности олигодиенов с широким ММР.

Определение распределения по типам функциональности олигомеров с реакционноспособными функциональными группами является одной из важнейших проблем современной химии олигомеров [1, 2]. В настоящее время для разделения