

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

молекул с различным числом функциональных групп используют методы жидкостной адсорбционной хроматографии. При этом в ряде случаев удается получать фракции олигомера с индивидуальной функциональностью. Однако такое разделение часто оказывается неудовлетворительным, причиной чему, по-видимому, является наличие ММР во фракционируемом олигомере, а также различная природа функциональных групп [3].

В данной работе изучено влияние ММР олигодиенов на эффективность фракционирования их по функциональности и сделана попытка предложить общий подход к решению вопроса об определении распределения по типам функциональности олигомеров с широким ММР.

Работа была выполнена на блок-сополимере изопрена с бутадиеном-1,3, полученному в процессе регулируемой литиевой полимеризации [4]. Фракционирование

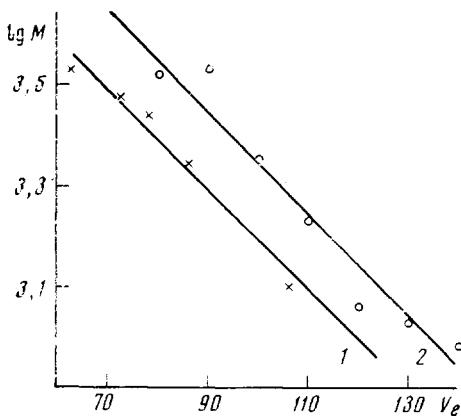


Рис. 1

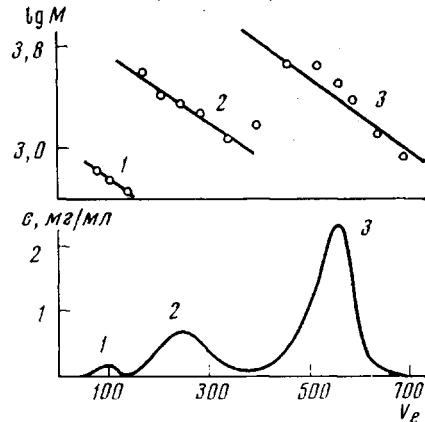


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg M$ от объема элюирования V_e при фракционировании образцов олигодиена с реакционноспособными функциональными группами в элюенте $\text{CHCl}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6:1) (1) и олигодиена, не содержащего реакционноспособные функциональные группы в элюенте $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (3:2) (2)

Рис. 2. Изменение молекулярной массы фракций внутри отдельных хроматографических полос при фракционировании олигодиена по типам функциональности для молекул без реакционноспособных функциональных групп (1), монофункциональных (2) и бифункциональных молекул (3) ($\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4=3:2$)

олигомеров по типам функциональности проводили на силикагеле АСК методом, описанным ранее [3, 5]. Фракционирование по молекулярной массе осуществляли ступенчатой экстракцией в колонке системой вода — этанол — бензол [6].

Ранее было отмечено [3], что с повышением величины M_w/M_n олигомера разделение его по типам функциональности ухудшается. Для выяснения причин этого явления было проведено фракционирование олигодиена на силикагеле в смеси хлороформ — этанол (6:1), т. е. в условиях, когда адсорбционное взаимодействие олигомер — адсорбент подавлено в результате высокой полярности элюента. Зависимость $\lg M$ полученных при этом фракций от объема элюирования показана на рис. 1, кривая 1, а на кривой 2 — аналогичная зависимость, полученная при фракционировании олигомера, не содержащего функциональных групп, в элюенте — $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (3:2), обычно используемом нами для хроматографического разделения олигодиенов по функциональности. Существование зависимости $\lg M$ от V_e указывает на то, что на данном адсорбенте происходит разделение олигодиенов по молекулярно-ситовому механизму. Кроме того, объемы элюирования бесфункциональных молекул низкой молекулярной массы в смеси $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ превышают свободный объем колонки (120 мл), а это позволяет сделать вывод о том, что помимо адсорбционного взаимодействия между распределением по типам функциональности и адсорбентом имеет место взаимодействие адсорбент — углеводородная цепь олигомера.

Возрастание объема элюирования с уменьшением молекулярной массы фракций было обнаружено и при измерении молекулярных масс внутри хроматографических зон, полученных при фракционировании исходного олигомера (рис. 2).

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что процесс фракционирования по типам функциональности сопровождается молекулярно-ситовым эффектом, вызывающим уширение хроматографических полос и ухудшение разрешения.

Как известно, качество разделения в хроматографии можно охарактеризовать разрешением

$$R_s = \frac{2(V_{\max}^{(2)} - V_{\max}^{(1)})}{\Delta V_1 + \Delta V_2}, \quad (1)$$

где $V_{\max}^{(i)}$ — объем, отвечающий максимуму хроматографической полосы i -го компонента; ΔV_i — ширина хроматографической полосы i -го компонента, измеренная как отрезок базовой линии, заключенный между касательными к ветвям хроматографического пика.

Считая форму хроматографической полосы, близкой к гауссовой и учитывая, что ΔV_i включает в себя помимо внутриколоночного размывания уширение хроматографического пика за счет молекулярно-ситового

эффекта δ_i , и принимая $\sigma^2 = \sum_i \sigma_i^2$, получим

$(\Delta V_i)^2 = w_i^2 + \delta_i^2$, где w_i — уширение полосы, вызванное диффузией и замедленностью процессов массо-передачи в колонке.

Тогда

$$R_s = \frac{2(V_{\max}^{(2)} - V_{\max}^{(1)})}{\sqrt{w_1^2 + \delta_1^2} + \sqrt{w_2^2 + \delta_2^2}} \quad (2)$$

Следует отметить, что в величину w входит также уширение полосы, обусловленное наличием в исследованных олигомерах, кроме вторичных, некоторой доли (до 20%) первичных гидроксильных групп, адсорбционные свойства которых существенно различаются [3]. Однако точный учет влияния этого фактора на уширение хроматографических полос в настоящее время трудно осуществим.

Блай [7] при гель-хроматографии линейных ПС установил существование зависимости между шириной хроматографической полосы и полидисперсностью по молекулярной массе

$$\frac{\delta_1}{(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_1} = \frac{\delta_2}{(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_2} = K \quad (3)$$

где K — постоянная при данных условиях фракционирования для веществ одной природы.

Справедливость соотношения (3) для олигомеров была подтверждена в работе [8]. Подставляя значения \bar{M}_w/\bar{M}_n из соотношения (3) в (2), имеем

$$R_s = \frac{2(V_{\max}^{(2)} - V_{\max}^{(1)})}{\sqrt{w_1^2 + K^2(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_1^2} + \sqrt{w_2^2 + K^2(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_2^2}} \quad (4)$$

Выражение (4) характеризует зависимость между R_s и шириной ММР разделяемых фракций олигомера.

Для моно- и бифункциональных фракций можно принять $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_1 = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_2 = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_0$, где $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_0$ — полидисперсность исходного олигодиена.

Принимая для простоты $w_1 \approx w_2$, получим

$$1/R_s^2 = A_1 + A_2(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_0^2, \quad (5)$$

где

$$A_1 = \left(\frac{w}{V_{\max}^{(2)} - V_{\max}^{(1)}} \right)^2; \quad A_2 = \left(\frac{K}{V_{\max}^{(2)} - V_{\max}^{(1)}} \right)^2$$

Найденная зависимость подтверждается рис. 3, где в координатах $1/R_s^2 - (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_0^2$ представлены данные, полученные при фракционировании по функциональности олигодиенов различной полидисперсности, их фракций с узким ММР и специально составленных унимодальных смесей с $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 1,5$.

Как известно, в хроматографическом процессе разделение является удовлетворительным при $R_s \geq 1$. Тогда, как следует из рис. 3, достаточно полное разделение моно- и бифункциональных молекул может быть достигнуто лишь при условии $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,7$. При фракционировании по функциональности олигодиенов с более широким ММР требуется изменение параметров фракционирования с целью уменьшения диффузионного размыва хроматографической полосы w . Полезным может оказаться также подбор и использование сорбентов с иным размером пор, исключающим

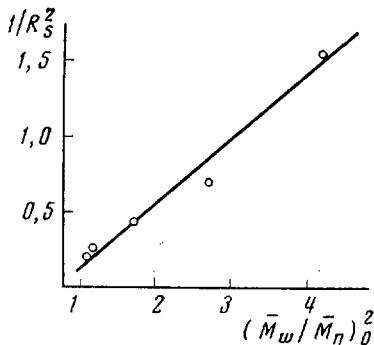


Рис. 3. Зависимость разрешения зон моно- и бифункциональных молекул от полидисперсности олигодиена

или уменьшающим проявление молекулярно-сетевого эффекта. Также может быть рекомендовано предварительное фракционирование олигогидиена по молекулярной массе на 2–4 фракции с последующим определением распределения по типам функциональности каждой из них.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
10 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
2. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., A15, 2728, 1973.
3. В. И. Валуев, И. Б. Цветковский, Р. А. Шляхтер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, 1976.
4. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. Н. Шibanova, Авт. свид. 224060, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 30, 1235, 1975.
6. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., B10, 147, 1968.
7. D. D. Bly, J. Polymer Sci., C21, 13, 1968.
8. И. А. Вахтина, Диссертация, 1973.

УДК 541.64:543.422

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ транс-КОНФОРМАЦИОННЫХ ПОЛОС ПОЛИЭТИЛЕНА

П. М. Пахомов

С помощью ИК-спектров поглощения нормальных парафинов и ПЭ в области частот 680–750 и 1850–1950 см^{-1} определены коэффициенты поглощения (в абсолютных единицах) для аморфной и кристаллической компонент полосы 720 см^{-1} , для полос 730 и 1894 см^{-1} ПЭ, а также уточнена их конформационная структура.

В настоящее время имеется значительное число исследований о поворотной изомерии в полимерах [1–5]. Однако далеко не полностью решен вопрос об абсолютных величинах концентраций различных поворотных изомеров (конформеров). С этой целью были проведены спектроскопические опыты по определению оптических плотностей полос поглощения разных изомеров в ПЭ.

В основе количественного анализа методом ИК-спектроскопии лежит закон Бугера – Ламберта – Бера, связывающий интенсивность поглощения при данной частоте с концентрацией поглощающих осцилляторов c

$$D = Kcd, \quad (1)$$

где $D = \lg (I_0/I)$ – оптическая плотность, а I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего в максимуме полосы поглощения излучения, d – толщина поглощающего слоя вещества, K – коэффициент поглощения осциллятора.

В случае ПЭ поглощающими осцилляторами являются CH_2 -группы, но, зная конформационную структуру поворотных изомеров (сколько и в какой последовательности *гωω* (*G*)- и *транс* (*T*)-изомеров образуют данный конформер), всегда легко перейти от концентрации CH_2 -групп к концентрации конформеров.

Обычно в литературе, например в [6], значения коэффициентов поглощения приводятся в квадратных сантиметрах на грамм, которые позволяют судить лишь об относительном содержании поворотных изомеров. Цель настоящей работы – определение коэффициентов поглощения для частот 720, 730 и 1894 см^{-1} ПЭ в абсолютных единицах ($\text{см}^2/\text{CH}_2$), а также уточнение конформационной структуры этих полос.

В качестве объектов исследования были выбраны ПЭ и нормальные парафины: C_5H_{12} – $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Использование нормальных парафинов, молекулярная структура которых хорошо исследована, позволяет легко проследить за изменениями в ИК-спектре с ростом числа CH_2 -групп в молекулярной цепи и оценить концентрацию поглощения осцилляторов. ПЭ рассматривается как предельный парафин с большим числом CH_2 -групп в цепи. Опыты с парафинами и ПЭ проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота в специальном криостате, описанном в работе [7] и помещаемом в кюветную камеру спектрофотометра UR-20. Жидкие парафины заливали в герметичные кюветы с окнами из NaCl с фиксированной толщиной 50–600 $\mu\text{м}$. Запись ИК-спектра проводили на щелевой программе 4.

На рис. 1 представлены ИК-спектры парафинов при температуре жидкого азота и ПЭ в области 680–750 и 1850–1950 см^{-1} . В случае пентана максимум полосы по-