

ЛИТЕРАТУРА

1. Minsker K. S., Abdullin M. I., Zaikov G. E. J. Vinyl Technol., 1981, v. 3, № 4, p. 230.
2. Минскер К. С., Абдуллин М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 1, с. 140.
3. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 213.
4. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 194.
5. Шагилов О. Д., Костюковский Я. Л. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, № 4, с. 788.

Башкирский государственный университет
имени 40-летия Октября

Поступила в редакцию
11.I.1983

УДК 541(24+64):547.458.82:535.557

ОЦЕНКА ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ФРАКЦИЙ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ДАННЫМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ

*Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Хрусталева А. З.,
Марченко Г. Н.*

Полидисперсность полимера — важная характеристика его свойств. Сведения об этой характеристике могут быть получены путем изучения углов ориентации оптической оси раствора относительно направления потока в явлении двойного лучепреломления в потоке (ДЛП). В связи с этим в настоящей работе проведены исследования эффекта Максвелла в растворах фракций нитрата целлюлозы (НЦ) со средним содержанием азота $N=12,4\%$. ММ фракций НЦ и равновесная жесткость молекул определены в работе [1].

Исследования ДЛП проводили в циклогексаноне при 294 К с применением фотоэлектрической регистрации эффекта [2, 3]. Характеристики используемых приборов и вискозиметров содержатся в работе [4]. Характеристические вязкости $[\eta]$, характеристические значения $\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g \eta_0 c}$, а также оптические коэффициенты сдвига $\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ для всех фракций представлены в таблице. Здесь η_0 и η — вязкости растворителя и раствора при концентрации c , g — градиент скорости сдвига, Δn — величина двойного лучепреломления.

Как видно из таблицы и рис. 1, значения $\Delta n/\Delta \tau$ практически не изменяются с ММ фракций, что подтверждает гауссово поведение оптических свойств молекул НЦ в исследованной области ММ. Экспериментальному значению $\Delta n/\Delta \tau = -(28 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответствуют величины сегментной оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2 = -350 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и анизотропии мономерного звена $\Delta a = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S} = -7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, вычисленные по формуле Куна [2]

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{4\pi}{45 k T n_s} (n_s^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, n_s — показатель преломления растворителя, $S=50$ — число мономерных звеньев в сегменте Куна, полученное по гидродинамическим данным в работе [1].

Основное внимание уделяли количественному измерению углов ориентации. Этому способствовало применение высокочувствительной методики измерения ДЛП с использованием модуляции эллиптической поляризации

**Гидродинамические и динамооптические характеристики молекул НЦ
в циклогексаноне**

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$[\eta] \cdot 10^6$, см ³ ·с ² ·г ⁻²	$\frac{\Delta n}{\Delta c} \cdot 10^{10}$, см·с ² ·г ⁻¹	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$\left[\frac{\chi}{g}\right] \cdot 10^6$, г [*]	$\left[\frac{\chi}{g}\right] \cdot 10^6$, г ^{***}	G_w	$\frac{M_w}{M_n} / M_n^{***}$	$\frac{M_w}{M_n} / M_n^{****}$	M_z / M_w
1	7,0	-200	-27,1	28,2	8,0	9,0	0,50	1,65	1,36	—
2	6,5	-184	-27,6	22,3	5,0	5,4	0,41	1,40	1,25	—
3	5,1	-146	-27,8	19,2	3,7	3,3	0,37	1,25	1,20	1,15
4	4,6	-130	-28,2	17,2	3,0	2,8	0,36	1,25	1,18	1,20
5	3,4	-95	-28,3	10,5	1,5	1,4	0,42	1,25	1,18	1,25
6	2,9	-78	-27,7	11,0	1,2	1,2	0,42	1,25	1,19	1,25
7	2,2	-60	-28,3	9,0	0,8	0,8	0,42	1,25	1,18	—
8	1,7	-47	-27,2	6,8	0,6	0,6	0,57	1,40	1,27	1,20
9	1,5	-38	-26,0	4,8	0,4	0,4	0,62	1,40	1,26	1,10
10	0,6	-16	-27,4	2,5	0,2	0,2	1,4	2,20	1,56	—

* Получено экстраполяцией значений χ/g к $c \rightarrow 0$ по методу, предложенному в работе [5].

** Получено экстраполяцией значений $\chi[\eta]\eta_0/\Delta c$ к $g \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ по методу, предложенному в работе [6].

*** Для распределения Шульца — Зимма.

**** Для нормального логарифмического распределения.

света и фотоэлектрической регистрации эффекта. На рис. 2 представлена зависимость угла ориентации χ от градиента скорости g для ряда фракций, а на рис. 3 и 4 показаны два типа экстраполяций величин χ к нулевым значениям концентрации и градиента скорости [5, 6]. Величины характеристических углов ориентации $[\chi/g]$, полученные с использованием двух различных способов экстраполяции [5, 6], представлены в таблице и в пределах погрешности эксперимента совпадают.

Экспериментальные значения $[\chi/g]$, $[\eta]$, M использованы для определения коэффициентов G_w

$$G_w = \left[\frac{\chi}{g} \right] RT/M [\eta] \eta_0$$

Полученные таким образом значения коэффициентов G_w приведены в таблице и представлены точками на рис. 1 в зависимости от удвоенного числа сегментов Куна в цепи $x = \frac{2M}{M_0 S}$ при $S=50$ [1]. Сплошной кривой изображена зависимость G от x , согласно теории Нода — Хирста [7] для монодисперсного образца. То обстоятельство, что полученные значения G_w (точки) превосходят соответствующие теоретические оценки (кривая), может быть следствием полидисперсности фракций. Учет полимолекулярности фракций по методу Петерлина [8] и Даума [9] позволяет оценить параметры полидисперсности фракций M_w/M_n .

При этом в зависимости от типа ММ распределения (Шульца — Зимма или нормального логарифмического) используют соотношения

$$G_w = \frac{n!(n+2\alpha+1)!}{(n+1)[(n+\alpha)!]^2} G$$

$$G_w = W^{(\alpha+1)^2-1} G$$

Здесь G и G_w — значения коэффициента по теории Нода — Хирста [7] для монодисперсного образца и полученного по экспериментальным углам ориентации $[\chi/g]$; $n=1/(W-1)$, $W=M_w/M_n$, $\alpha=1,07$ — показатель степени в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, определенный для исследованных фракций в работе [1]. Полученные по этим уравнениям параметры полидисперсности M_w/M_n приведены в таблице. Там же для сравнения представлены значения параметра M_z/M_w тех же фракций, определенные из диффузионно-седиментационного анализа [1].

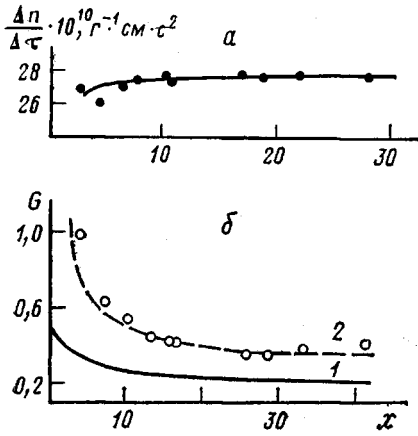


Рис. 1

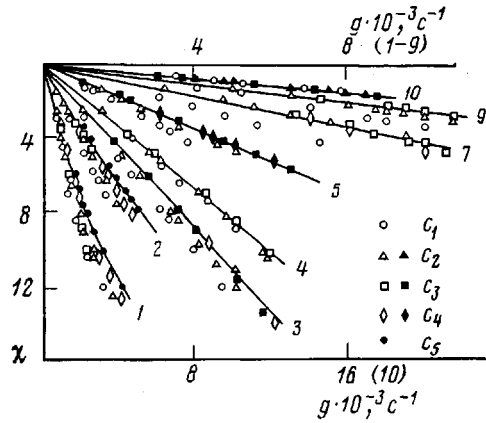


Рис. 2

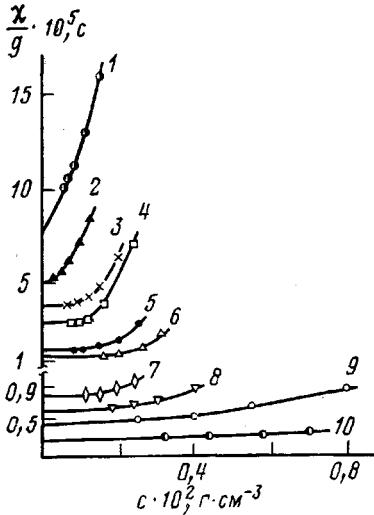


Рис. 3

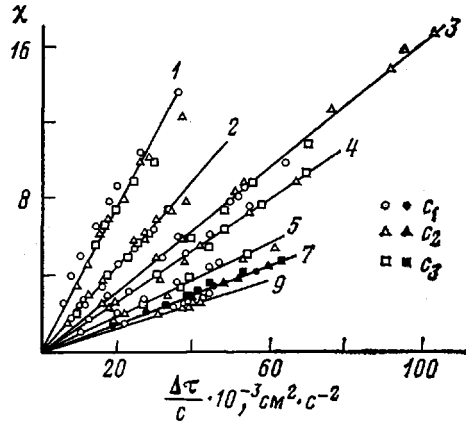


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta \tau$ (а) и коэффициента G (б) от параметра x для фракций НЦ в циклогексаноне. Кривая 1 построена по теории Нода — Хирста [7] для монодисперсного образца, 2 — экспериментальные данные

Рис. 2. Зависимость угла ориентации χ от градиента скорости сдвига g для фракций НЦ в циклогексаноне. Цифры у кривых — номера фракций. Концентрации исследованных растворов лежат в интервале c_1 — c_5 для фракций 1 (0,147—0,045), 2 (0,087—0,026), 3 (0,156—0,062), 4 (0,012—0,08), 5 (0,138—0,087), 7 (0,237—0,117), 9 (0,555—0,27), 10 (0,573—0,31) · 10⁻² г/см³

Рис. 3. Зависимость начальных наклонов χ/g от концентрации c для фракций НЦ в циклогексаноне. Цифры у кривых — номера фракций

Рис. 4. Зависимость угла ориентации χ от $\Delta \tau/c$ для фракций НЦ в циклогексаноне. Цифры у кривых — номера фракций. Концентрации c_1 — c_3 исследованных растворов для фракций 1 (0,077; 0,060; 0,045), 2 (0,063; 0,048; 0,026), 3 (0,12; 0,088; 0,062), 4 (0,012; 0,09; 0,08), 5 (0,138; 0,107; 0,087), 7 (0,194; 0,15; 0,117), 9 (0,555; 0,444; 0,27) · 10⁻² г/см³

Как известно [10], в области низких значений параметра полидисперсности $W < 1,5$ значения M_w/M_n и M_z/M_w должны быть близкими по величине как при распределении Шульца — Зимма, так и при нормальном логарифмическом распределении. Сравнение экспериментальных значений M_z/M_w и M_w/M_n (таблица) показывает, что параметры полидисперсности,

определенные по углам ориентации M_w/M_n и по диффузионно-седиментационному анализу M_z/M_w , в пределах погрешности эксперимента действительно практически совпадают независимо от типа используемого распределения. Это значит, что тщательное измерение углов ориентации в явлении эффекта Максвелла может служить методом определения полидисперсности фракций полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. А., Смирнов К. П., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25 А, № 9, с. 1922.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 382.
3. Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
4. Погодина Н. В., Пожицкило К. С., Мельников А. Б., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2454.
5. Cerf R. J. Chem. Phys., 1951, v. 48, № 1-2, p. 85.
6. Peterlin A. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, p. 45.
7. Noda I., Hearst I. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 6, p. 2342.
8. Peterlin A. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 1, p. 224.
9. Daut U. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 141.
10. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 102.

Институт физики
при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
25.1.1983

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИШИТЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С АДсорБИРУЮЩЕЙся МЕТКОЙ НА КОНЦЕ

Скворцов А. М., Горбунов А. А., Прямыцын В. А.

Одним из способов химической модификации адсорбентов является пришивка к их поверхности полимерных молекул. Для исследования конформаций таких молекул используют, в частности, метод спиновой метки. С этой целью к свободному концу пришитой цепи присоединяют метку — низкомолекулярное вещество, как правило, с гидроксильным или нитроксильным радикалом — и снимают ее спектр. Обычно в эксперименте этот радикал, т. е. конец цепи, оказывается сорбционно-активным, для остальных же звеньев цепи адсорбент является инертным.

Простейшей моделью такой системы может служить пришитая к плоскости изолированная гауссова цепь, конец которой способен адсорбироваться с некоторой энергией ε (энергетические величины ниже будут выражаться в единицах kT). В работе [1] матричным методом были численно рассчитаны средняя высота конца цепи над адсорбентом $\langle h \rangle$, среднее число звеньев цепи на поверхности $\langle m \rangle$, число конформаций цепи, когда ее конец находится над плоскостью Z_f и число петлеобразных состояний Z_s , когда конец попал на поверхность. Макромолекула моделировалась цепью на шестиходовой кубической решетке. Оказалось, что численные результаты хорошо описываются эмпирическими соотношениями

$$\begin{cases} \ln \frac{Z_f}{Z_s} = \varepsilon + \ln N - 1,4 \\ \langle m \rangle = -0,2\varepsilon + 0,02N + 7 \\ \langle h \rangle = [a_1 \exp(-\varepsilon) + a_2]^{-1}, \end{cases} \quad (1)$$

где a_1 и a_2 — убывающие функции длины цепи N .