

мулам (1). Как видно из рис. 3, экспериментальные данные для полистирольных стандартов на сорбенте SW-3000 еще раз подтверждают наличие универсального внутреннего стандарта в ГПХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленский Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978.
2. Нефедов П. П., Лавренко П. П. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979.
3. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 920.
4. Горбунов А. А., Скворцов А. М., Теников М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1306.
5. Casassa E. F., Tagami Y. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 14.
6. Tung L. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. № 3. P. 375.
7. Leyboldt J. K., Frigon R. P., Henderson L. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 11. P. 3533.
8. Haller W. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 202.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
6.VI.1988

EXPERIMENTAL CHECK OF A NEW METHOD OF DETERMINATION OF POLYMOLECULARITY OF POLYMERS

Tennikov M. B., Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

Summary

A new method of the chromatographic determination of polymolecularity of polymers in conditions of GPC not demanding the preliminary calibration on standards has been experimentally checked. The method is based on usage only of chromatograms of a sample under study and can be applied to determine polymolecularity of new synthesized polymers. To check the method the PS standards have been preliminary mixed in certain proportion (that permits to calculate precisely their polymolecularity) and then their chromatograms have been obtained. This check show the satisfactory results for polymolecularity determination.

УДК 541.64:535.3

ОБРАБОТКА АСИММЕТРИЧНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ И СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ СДВИГОВЫХ ИНТЕРФЕРОГРАММ

Лавренко П. Н., Окатова О. В.

Предложен метод расчета дисперсии асимметричных кривых распределения градиента концентрации макромолекул в области седиментационной и диффузионной границ на основе диаграмм сдвигового интерферометра.

В явлениях седиментации и диффузии распределение макромолекул в направлении оси x регистрируется рефрактометрическими системами в виде распределения градиента показателя преломления, легко преобразуемого в распределение градиента концентрации $\partial c/\partial x$. Его дисперсию (особенно в случае несимметричных кривых) можно рассчитывать методом моментов (см., например, [1]). Ниже представлен метод расчета дисперсии распределения $\partial c/\partial x$ по форме полос интерферометра сдвигового типа, например интерферометра Лебедева [2], когда форма интерференционной кривой (в общем случае) является промежуточной между кривой распределения концентрации $c(x)$ и ее градиента $\partial c/\partial x$.

Известный метод характеристики ширины распределения градиента концентрации $\partial c/\partial x$ по смещениям x , метод моментов, заключается в использовании выражений [1]

$$\overline{\sigma^2} = (m_2/m_0) - (m_1/m_0)^2 \quad (1)$$

$$m_i = \int_{-\infty}^{\infty} |x - x_0|^i (\partial c / \partial x) dx \quad (2)$$

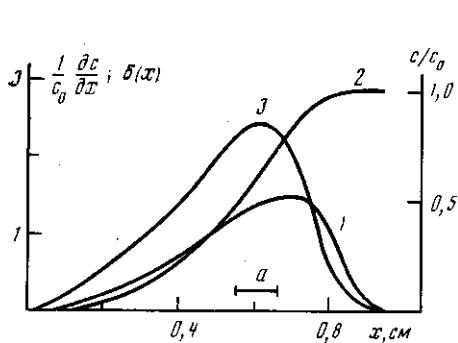


Рис. 1

Рис. 1. Интерференционная кривая $\delta(x)$, полученная в процессе диффузии карбоксиметилцеллюлозы с $M_{SD}=3,7 \cdot 10^5$ (степень замещения 0,9) в смешанном растворителе вода : кадоксен = 500 : 1 (концентрация 0,060 г/дл; время 28 ч) (1), а также распределение концентрации, рассчитанное по кривой 1 (2), и распределение градиента концентрации (3); a — масштабное изображение двоения шпиков

Рис. 2. Зависимость дисперсии $\overline{\sigma^2}$ функции распределения $\partial c / \partial x$ от времени для той же системы, что и на рис. 1. Точки 1 получены с использованием соотношений (1)–(3), точки 2 получены предлагаемым способом использования выражений (4)–(6)

Здесь $\overline{\sigma^2}$ — дисперсия распределения $\partial c / \partial x$, m_i — момент этого распределения i -го порядка относительно точки x_0 .

При использовании интерферометра Лебедева (или иного интерферометра свивового типа), как в диффузометре [3], так и в поляризационно-интерферометрической приставке для аналитической ультрапентрифуги [4], регистрируемая оптическая картина представляет собой кривую $\delta(x)$, по форме промежуточную между кривыми $\partial c / \partial x$ и $c(x)$.

Если интерференционная кривая асимметрична, то известный способ ее обработки заключается в следующем. Методом квазинтегрирования функции $\delta(x)$ с шагом a (при движении слева — направо (рис. 1)) вычисляют распределение $c(x)$ [4]

$$c(x) = c(x - ma) + \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{m-1} \delta(x - ia), \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

Здесь $\beta = (h/\lambda)(dn/dc)$; dn/dc — инкремент показателя преломления; h — толщина кюветы; λ — длина волн света; a — двоение шпиков; $c(x - ma)$ — концентрация в точке с абсциссой $x - ma$; $\delta(x - ia)$ — ординаты точек интерференционной кривой, имеющих абсциссы $x, x - a, \dots, x - (m-1)a$ соответственно. Дифференцирование кривой $c(x)$ приводит к получению функции распределения $\partial c / \partial x$, дисперсия которой вычисляется с использованием выражений (1), (2).

Результаты такой обработки диффузионных данных, полученных для образца карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с $M_{SD}=3,7 \cdot 10^5$ (степень замещения 0,9) в водно-кадоксеновом (500 : 1) растворе, представлены на рис. 2. В случае диффузии изменение $\overline{\sigma^2}$ во времени, как известно, линейно $\overline{\sigma^2}=2Dt$ (D — коэффициент диффузии, t — время). Сильный разброс точек 1 отражает накопление погрешности при двухкратной графической обработке интерферограмм — их квазинтегрировании и дифференцировании.

Можно ли упростить расчет и увеличить точность определения $\overline{\sigma^2}$? Представим возможный способ решения этой задачи. Рассчитаем моменты n_i интерференционной кривой $\delta(x)$ относительно точки x_0

$$n_i = \int_{-\infty}^{\infty} |x - x_0|^i \delta(x) dx \quad (4)$$

Дисперсия кривой $\delta(x)$ по смещениям x равна

$$\overline{\Delta^2} = (n_2/n_0) - (n_1/n_0)^2 \quad (5)$$

Дисперсию $\overline{\sigma^2}$ функции распределения $\partial c / \partial x$ вычислим из Δ^2 , используя выражение [5]

$$(\Delta^2)^{1/2} = (\sqrt{2\pi}/a) \Psi[a/\sqrt[4]{8(\overline{\sigma^2})^{1/2}}] \quad (6)$$

Здесь $\Psi[a/\sqrt[4]{8(\overline{\sigma^2})^{1/2}}]$ — интеграл вероятности; в квадратных скобках — значение аргумента.

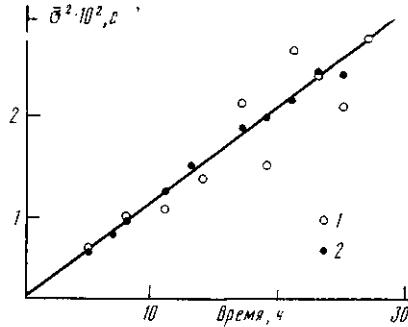


Рис. 2

Таким образом, выражения (4) – (6) позволяют рассчитать дисперсию $\bar{\sigma}^2$ функции распределения dc/dx через моменты экспериментально регистрируемой интерференционной кривой $\delta(x)$, не проводя ее графического квазинтегрирования и дифференцирования. Таким образом получены темные точки на рис. 2.

Предлагаемый путь расчета $\bar{\sigma}^2$ с использованием выражений (4) – (6) приводит к тем же результатам, что и известный путь использования соотношений (1) – (3), по крайней мере в области $2c/a > 1,5$. При этом, однако, значительно сокращается объем вычислений и увеличивается (как это следует из рис. 2) точность определения $\bar{\sigma}^2$.

Подобный путь обработки диффузионных и седиментационных диаграмм может быть полезным и при использовании иных интерференционных систем регистрации сдвигового типа, например систем Бригдаля и Бейтельшахера [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Нefедов П. П., Lavrenko P. N. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. С. 36.
2. Лебедев А. А. // Тр. Государственного оптического института. 1931. Вып. 53. Т. 5. С. 1.
3. Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
4. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249.
5. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимеры. Л., 1986. С. 76.
6. Френкель С. Я., Lavrenko P. N. // Рефрактометрические методы химии/Под ред. Б. В. Иоффе. Гл. XV. Л., 1983. С. 293. 294.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.X.1988

TREATMENT OF ASYMMETRIC DIFFUSIONAL AND SEDIMENTATIONAL SHIFT INTERFEROGRAMS

Lavrenko P. N., O. atova O. V.

Summary

The method of calculation of the dispersion of asymmetric distribution curves for the concentration gradient of macromolecules in the region of sedimentational and diffusional boundaries on the basis of shift interferometer diagrams is proposed.

УДК 541(64+18):546.212

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФЛУКТУАЦИИ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – ПЭТФ

Магунов А. Н.

Описан рефракционный метод измерения краевых углов во всех точках периметра смачивания капли жидкости, нанесенной на поверхность прозрачного материала. Приведены экспериментальные результаты изучения флюктуаций угла в системе вода – ПЭТФ. Функция распределения краевого угла не обладает пространственной стационарностью, огибающая пространственного спектра имеет вид f^{-b} (f – частота, $b \sim 1$). Обсуждена связь полуценного спектра краевых углов со спектром работы адгезии и характером неоднородности ПЭТФ-пленки.

Измерение краевого угла смачивания жидкостью твердой поверхности – один из немногих экспериментальных методов оценки поверхностной энергии [1, 2]. Особенностью используемых способов определения угла [3] является нелокальный характер измерений: периметр смачивания длиной порядка нескольких мм характеризуется обычно одним значением угла, что не всегда соответствует действительности, так как величина угла может флюктуировать от точки к точке периметра. Флюктуации обусловлены случайными неоднородностями структуры и химического состава поверхности [1, 4]. Ввести в модели для расчета поверхностной энергии [5, 6] всевозможные типы гетерогенности реальной поверхности, очевидно, сложнее, чем поставить эксперимент так, чтобы измерять необходимые параметры локально. При этом неизбежной становится статистическая интерпретация смачиваемости.