

Таблица 3

Коэффициенты диффузии мицелл ПАВ через мембранны [6]

Вещество	Растворитель	Диаметр мицеллы, нм	$D_M \cdot 10^4$, см ² /с	
			эксперимент	расчет по формуле (2)
Додецилсульфат натрия	Вода	4,8	0,10	0,11
Тетрадецилдиметил-β-оксиэтил-аммонийбромид	Вода	5,2	0,08	0,10
Дециловый спирт	Тридекан	4,2	0,05	0,06

счет коэффициента диффузии в порах осуществляли по формуле

$$D_m = \frac{vl}{S\tau\Delta} \ln \frac{c}{c_1}, \quad (8)$$

где l — толщина мембранны; v — объем диализуемого раствора; Δ — пористость; S — площадь мембранны; c и c_1 — концентрация диализуемого раствора в начальный момент и к моменту времени τ . В табл. 3 сопоставлены значения D_m , рассчитанные по формуле (2) и полученные экспериментально. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений D_m свидетельствует о том, что закономерности диффузии в пористых мембранных и полимерных студнях одинаковы; кроме того, это говорит о правильности расчета коэффициента диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухамед Салама Мухамед, Абрамзон А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 670.
2. Абрамзон А. А., Панкратов В. А., Черпалова Т. М. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. С. 1407; 1988. Т. 61. № 6. С. 1320.
3. Friedman L. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. № 4. P. 1296.
4. Longdon A. G. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 12. P. 1822.
5. Rodriguez N., Zaritzky N. E. // Intern. Commun. Heat and Mass Transfer. 1983. V. 10. № 5. P. 363.
6. Иванова Е. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 24 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
18.V.1988.

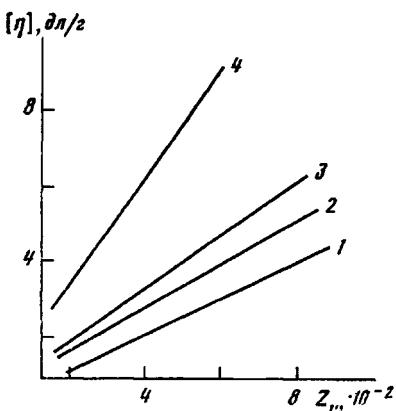
УДК 541.64:543.544:547.458

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Конкина Л. Н., Ермакова В. Д., Таганов Н. Г.,
Осипов С. А., Морозов В. А., Энтелис С. Г.

Достоверность результатов ГПХ-анализа по определению молекулярных характеристик нитратов целлюлозы (НЦ) зависит от калибровки хроматографа, т. е. нахождения зависимости $M=f(V_R)$. Основной теоретической концепцией, используемой в ГПХ, является зависимость удерживаемых объемов от произведения ММ на характеристическую вяз-

Зависимость характеристической вязкости от степени полимеризации Z НЦ с $[N]=11,1-11,4$ (1); 11,3-12,0 (2); 12,6-13,2 (3) и 13,2-13,6% (4)



жесткость $[\eta]$

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M[\eta]$$

Ранее в работах, посвященных исследованию гидродинамических свойств растворов НЦ, было показано [1], что с увеличением степени замещения X равновесная жесткость цепи НЦ увеличивается. Следовательно, для получения достоверных результатов по определению ММ методом ГПХ необходимо проводить калибровку с учетом X в НЦ.

НЦ с неполной степенью замещения при одном и том же содержании азота могут иметь различное строение. Под термином «строение» следует понимать относительное содержание различно замещенных элементарных звеньев (непротонированных целлюлозных, трех типов моно-, трех типов ди-, и тринитратных), а также характер распределения звеньев по цепи [2]. Влияние X и строения макромолекул НЦ на гидродинамические свойства растворов НЦ подтверждается данными рисунка, где приведена зависимость $[\eta]$ от степени полимеризации образцов НЦ с содержанием азота от 11,1 до 14%, полученных в различных условиях.

При равной степени полимеризации повышение жесткости и размеров макромолекул НЦ с повышением $[N]$ приводит к существенному увеличению вязкости растворов. Значения $[\eta]$ образцов 1 и 2 с $[N]=11,1$ и 12,0%, полученных в разных условиях синтеза, отличаются на 20% при максимальной ошибке определения $[\eta]$, равной 20%. По-видимому, наблюдаемое различие в значениях $[\eta]$ связано с разным строением макромолекул НЦ. Образец 1, полученный нитрацией азотной кислотой в среде нитрометана, содержит по данным ЯМР ^{13}C преимущественно динитратные звенья (>80%), а образец 2 синтезирован при нитрации в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и содержит 57% три-, 11% ди- и 32% монозвеньев.

Для учета влияния строения НЦ на интерпретацию данных ГПХ необходима надежная информация о содержании различно замещенных элементарных звеньев по кольцу и по цепи. Если относительное содержание элементарных звеньев, различающихся количеством и положением нитратных групп, можно оценить методом ЯМР ^{13}C , то достоверная методика анализа распределения различно замещенных звеньев по цепи в настоящее время отсутствует.

В настоящей работе для построения калибровочных зависимостей с учетом X и строения макромолекул НЦ при ГПХ-анализе применили метод итерационного определения параметров калибровки [3] по набору четырех-пяти образцов НЦ с различной ММ, но идентичным строением макромолекул. Образцы НЦ для калибровки получали фракционированием полидисперсного сбражда на четыре-пять фракций с коэффициентом полидисперсности 1,3-2,1. Для калибровки могут быть применены полидисперсные образцы НЦ, полученные в идентичных условиях нитрации из целлюлозы одной природы, так как строение макромолекулы определяется главным образом условиями синтеза и природой исходной целлюлозы. ГПХ проводили на жид-

костном хроматографе «Spectra Physics» с рефрактометрическим детектором на колонках, заполненных μ -стиролем с размером пор 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Å. Растворителем служил ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, концентрация полимеров в растворе 0,3%, объем вводимой пробы 400 мкл, температура 298 K.

В качестве объектов применяли образцы НЦ с [N] от 11,1 до 13,6%, полученные нитрацией хлопковой целлюлозы в смеси HNO_3 – нитрометан [1], HNO_3 – H_2SO_4 – H_2O [2, 3] и HNO_3 – уксусный ангидрид [4]. Образцы с различной степенью полимеризации получали фракционированием методом дробного осаждения из ацетона, используя воду в качестве осадителя.

Определение M_w проводили методом Арчибальда с использованием ультрацентрифуги МОМ-3180. Среднюю степень полимеризации рассчитывали из данных по M_w с учетом [N].

Предварительно была обоснована возможность использования универсальной зависимости, построенной с применением ПС-стандартов, для НЦ с $[N]=11,1-13,6\%$. Зависимость $\ln M[\eta]$ от элюентного объема для фракций образцов 1–4 ложится на зависимость Бенуа, полученную по ПС-стандартам. Задача построения калибровочной зависимости $M = D_1 \exp(-D_2 V_R)$ сводится к определению коэффициентов D_1 и D_2 по известным значениям коэффициентов универсальной зависимости

$$M[\eta] = G_1 \exp(-G_2 V_R)$$

и значениям $[\eta]$ набора градуировочных образцов. Параметры D_1 и D_2 определяют минимизацией функционала

$$\Phi(D_1, D_2) = \sum_{i=1}^N (1 - [\eta]_i^{G_2}/[\eta]_i^{G_1})^2$$

Программа, составленная для мини ЭВМ SP-4200, вычисляет параметры градуировочной зависимости по хроматограммам четырех-пяти образцов НЦ с определенной $[\eta]$ и известными параметрами универсальной зависимости G_1 , G_2 . Коэффициенты уравнения Куна – Марка – Хаувинка определяли по зависимости

$$G_1 = K D_1^{\alpha+1}, \quad G_2 = (\alpha + 1) D_2$$

Вычисленные значения K и α приведены для диапазона степеней полимеризации от 150 до 1500.

Значения коэффициентов в уравнении Куна – Марка – Хаувинка

Образец, №	[N], %	$K \cdot 10^5$	α	Образец, №	[N], %	$K \cdot 10^5$	α
1	11,1–11,4	11,2	0,87	3	12,0–12,6	3,47	0,98
2	11,3–12,0	5,80	0,92	4	13,2–13,6	0,77	1,05

Константа α лежит в пределах 0,87–1,05, характерных для жесткоцепных полимеров. При одинаковой X в зависимости от способа получения НЦ (образцы 1 и 2) константы K и α различны, что, по-видимому, связано со строением макромолекул НЦ. Следовательно для прецезионного определения ММ из данных ГПХ калибровку необходимо проводить, используя четыре–пять полидисперсных образцов, с заданной X и одного способа нитрации.

Критерием достоверности констант для растворов НЦ в ТГФ является удовлетворительное совпадение значений ММ, полученных с использованием приведенных в таблице констант по данным ГПХ со значениями ММ по независимому методу седиментации.

ЛИТЕРАТУРА

- Погодина Н. В., Мельников А. Б., Микрюкова О. И., Диценко С. А., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 2515.
- Азанчеев Н. М., Сергеев Е. Н., Сопин В. Ф., Коваленко В. И., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1003.
- Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2385.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31.V.1988

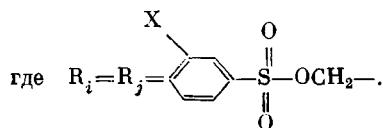
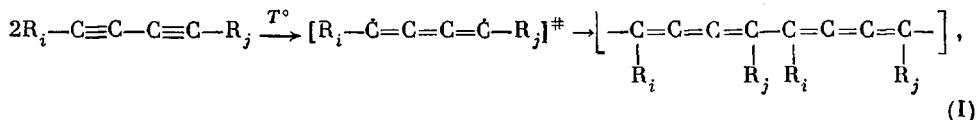
УДК 541.64:542.952

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ СТРУКТУРЫ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ НА СКОРОСТЬ ТОПОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Визгерт Р. В., Коростылев А. П., Крутько И. Н.,
Зенькова С. Е., Еня В. И.

Реакции термической и УФ-полимеризации диацетиленов вида $R_i - C \equiv C - C \equiv C - R_j$ (R_i и R_j – заместители различной природы) были нами изучены с точки зрения влияния на их скорость заместителей R_i и R_j [1, 2]. Вместе с тем до настоящего времени остается невыясненным вопрос о количественной оценке структурных факторов R_i и R_j в молекулах мономеров на их реакционную способность при термической полимеризации. Это связано с тем, что для соединений указанного типа отсутствуют систематические данные по однотипному взаимодействию, т. е. когда изменения в реакционной способности соединений, составляющих реакционную серию, обусловлены лишь каким-нибудь одним механизмом электронных или пространственных влияний.

С этой целью в настоящей работе на примере ряда замещенных диацетиленов (таблица) количественно оценено методом корреляций [3] влияние природы субстрата на кинетику полимеризации, описываемой схемой¹



Синтез и очистку 2,4-гексадиин-1,6-*n*-нитробензолсульфоната (таблица, мономер 5) осуществляли по методике [7].

1,11 г (0,01 моля) 2,4-гексадиин-1,6-диола растворяли в 15 мл сухого диоксана. К этому раствору добавляли 2,22 г (0,01 моля) *n*-нитробензолсульфохлорида. При перемешивании и охлаждении до -5° прибавляли 1,5 мл триэтиламина. Реакционную массу выдерживали в течение 3 ч при 0° . Продукт экстрагировали эфиром, желтые эфирные вытяжки промывали подкисленной ледяной водой, сушили Na_2SO_4 . После испарения эфира желто-коричневый продукт перекристаллизовывали из этанола

¹ Для расчета ряда значений констант скоростей термической полимеризации были использованы некоторые литературные данные [4–6].