

ابعاد مولکولی مختل نشده پلی آکریل آمید در آب و در محلول یک مولار سدیم کلرید

Unperturbed Molecular Dimensions of Polyacrylamide in Water and 1M Sodium Chloride Solution

محمد حسین رفیعی فنود

دانشگاه تهران، دانشکده علوم

دریافت: ۷۳/۴/۱۴، پذیرش: ۷۳/۸/۱۸

چکیده

نمونه‌هایی از پلی آکریل آمید به طریق رادیکالی در آب، به کمک آغازگر ۴ و ۴-آزو-بیس-۴-سیانو-پنتانوئیک اسید، ACV، تهیه شدند. پلیمرها بازیابی و گرانروی ذاتی آنها اندازه‌گیری شد. آن گاه، با استفاده از رابطه بورچارد - فیکسمن - استوک مایر، ابعاد مولکولی مختل نشده آنها محاسبه و نتایج با مقادیر گزارش شده توسط سایر پژوهشگران مقایسه و تحلیل شد.

واژه‌های کلیدی: پلی آکریل آمید، ابعاد مولکولی، مختل نشده، محلول سدیم کلرید، آب

Key Words: polyacrylamide, molecular dimensions, unperturbed, Sodium chloride solution, water

مقدمه

پلی آکریل آمید همراه با کوپلیمرهای آنیونی و کاتیونی و مشتقات آن از مهمترین گروه‌های پلیمری محلول در آب هستند که در صنایع امروزی مصرف وسیع یافته‌اند [۱، ۲]. مهمترین زمینه مصرف این مواد در تصفیه خانه‌های آب، فاضلاب و ازدیاد برداشت از مخازن نفت (Enhanced Oil Recovery, EOR) است [۳]. برای درک بهتر خواص محلول‌های رقیق پلی آکریل آمید، محاسبه ابعاد مولکولی مختل نشده این ماده در آب و در محلول یک مولار سدیم کلرید مسئله قابل توجهی است.

تجربی

در این بخش مواد، دستگاهها و روشهای مورد استفاده بحث می‌شود.

مواد

آکریل آمید از شرکت شیمیایی BDH، در دو مرحله در کلرو فرم متبلور شد و در اون خلاء به مدت سه روز و در دمای معمولی خشک شد. آکریل آمید تخلیص شده با نقطه ذوب 84 ± 0.5 C تا هنگام مصرف در فریزر نگهداری شد. طیفهای GPC محلول آکریل آمید در آب، هم به هنگام خالص‌سازی آن و هم پس از چهار ماه یکسان بودند که دلیلی بر عدم انجام واکنش پلیمر شدن در دوران نگهداری مونومر در فریزر است.

۴،۴-آزو-بیس-۴-سیانو-پنتانوئیک اسید (ACV) از شرکت شیمیایی آلدریج به شرح زیر خالص‌سازی شد. ACV در دمای معمولی به صورت ذرات معلق در آب مقطر درآمد که با اضافه کردن سدیم بی‌کربنات جامد، حل شد. محلول حاصل با HCl یک مولار کمی اسیدی شد که در نتیجه ACV رسوب کرد. ACV جامد صاف و با آب

بیخ شسته شد و در دمای معمولی در اون خلاء خشک شد، طیفهای IR و NMR ساختار ACV را تایید کرد. طیف UV آن در ۳۴۳/۴nm جذب گروههای آزو را نشان داد.

اتانول (Methylated Spirits (Unalco) برای رسوب دادن پلیمر مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاهها

خط خلاء

یک خط خلاء شیشه‌ای با قدرت تخلیه بسیار بالا (10^{-8} میلی متر جیوه) مجهز به پمپ تخلیه روغنی و پمپ نفوذ جیوه‌ای (mercury diffusion pump) جهت اکسیژن زدایی محلول مونومر و آغازگر مورد استفاده قرار گرفت.

گرانروی سنج

زمان ریزش حلالها و محلول پلیمرها در آب و در محلول یک مولار سدیم کلرید در 25°C توسط گرانروی سنج آبلهود (ubbelohde) با سرعت برشی بالا [۴] اندازه گیری شد. در تمام اندازه گیریهای گرانروی سنجی، محلول یکنواخت پلیمرها با افزودن حلال به نمونه‌های پلی آکریل آمید خشک (با تکان دادن دستی و بدون نیاز به گرم کردن و همزدن مکانیکی) تهیه شد. اندازه گیریهای گرانروی سنجی در غلظتهای ۱ تا ۴ گرم در لیتر محلول پلیمر و بامونه‌های تازه انجام گرفت تا از پیری آنها جلوگیری شود [۵].

ظروف واکنش پیرکس

آمپولهای شیشه‌ای پیرکس با قطر خارجی ۲۴ میلی متر، قطر داخلی ۲۰ میلی متر و طول ۲۰ سانتی متر، با گردنی به طول ۲۲ سانتی متر حاوی لوله موین با مجرای به قطر ۴ mm که به یک رابط B۱۰ ختم می‌شد، به عنوان ظرف پلیمر شدن آکریل آمید ساخته شدند و مورد استفاده قرار گرفتند.

روشها

پر کردن آمپولها

محلول آکریل آمید و ACV تهیه شده تا هنگام ترریق آنها به کمک یک سرنگ به درون آمپول، در تاریکی و در یخچال نگهداری شدند. تمام آمپولها پس از پر شدن به خط خلاء متصل شدند تا فرایند ذوب - انجماد (حد اقل سه بار) برای خروج کامل هوا در آنها انجام شود. پس از خروج کامل هوا، آمپولها در حالی که همچنان به خط خلاء متصل بودند، به کمک شعله مسدود شدند. مشاهده شد که به علت واکنش

انجام شده در مرحله ذوب و تجزیه احتمالی آغازگر در اثر نور معمولی آزمایشگاه، کمتر از ۱% تبدیل در خلال فرایند ذوب - انجماد صورت می‌گیرد. این تبدیل با شکستن آمپول و رسوبگیری پلیمر در غیرحلال مشخص شد. آمپولها پس از مسدود شدن، به مدت معین در حمام آب گرم با دمای مشخص قرار گرفتند، تا واکنش پلیمر شدن در آنها انجام گیرد. در زمان تعیین شده آمپولها از حمام آب گرم خارج و در نیتروژن مایع سرد شدند تا از پیشرفت واکنش جلوگیری شود. چون در همان لحظات اولیه که آمپول در حمام آب گرم قرار می‌گیرد پلیمر تشکیل می‌شود که از طریق شکستن آمپول و رسوبگیری پلیمر به روش معمول مشخص می‌شود، بنابراین زمان بازداری صفر است. و بدین ترتیب معلوم می‌شود که فرایند خروج هوا (اکسیژن) کامل بوده است.

بازیابی پلیمر

در این مرحله پلیمر درون هر آمپول به بشری منتقل می‌شود که دارای مقدار کمی هیدروکینون و آب مقطر است که پس از چند روز محلول پلیمری یکنواختی حاصل می‌شود. محلول یکنواخت قطره قطره وارد ظرف بزرگی می‌شود که دارای اتانول است و با یک بهم‌زن (سیلورسان مدل YLR)، به هم می‌خورد. رسوب دادن پلیمر به سرعت انجام می‌گیرد تا از تخریب احتمالی آن جلوگیری شود [۵]. در مرحله بعد رسوب پلیمر با بوته شیشه‌ای متخلخل (sintered glass crucible) شماره ۳ صاف و با اتانول شسته می‌شود تا مونومر باقیمانده و آغازگر خارج شوند. سپس پلیمر در شرایط خلاء و دمای 50°C تا وزن ثابت، خشک می‌شود. معمولاً فرایند خشک کردن پلیمر، بیش از یک هفته به طول می‌انجامد.

اندازه‌گیری گرانروی ذاتی

گرانروی ذاتی به طور سنتی از روابط هوگینس (Huggins) [۶]:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0 \quad (2)$$

محاسبه می‌شود که برای پلیمرهای غیر الکترولیت بیان شده است. در این روابط η_{sp} گرانروی ویژه، t زمان ریزش محلول پلیمر از لوله موین گرانروی سنج، t_0 زمان ریزش حلال خالص، C غلظت محلول پلیمر (معمولاً بر حسب $\text{g}/100\text{cm}^3$)، K ثابت هوگینس و $[\eta]$ گرانروی ذاتی پلیمر است.

رسم (η_{sp}/C) بر حسب C خط مستقیمی به دست می‌دهد که عرض از مبدا آن $[\eta]$ و ضریب زاویه‌اش $K[\eta]^2$ است. از آنجا که

برابر $2/5 \times 10^{23}$ محاسبه شده است [۱۳] و B پارامتر برهم کنش حلال و پلیمر است. فاصله یک انتها به انتهای دیگر زنجیر، h_0 ، پلی آکریل آمید در آب و در محلول یک مولار سدیم کلرید از رابطه زیر محاسبه شده است [۱۰، ۱۱]:

$$K_0 = \phi_0 (h_0 / M^{1/2})^2 \quad (5)$$

و نسبت مشخصه (characteristic ratio) فلوری، C_∞ ، از رابطه زیر محاسبه شده است [۱۰]:

$$C_\infty = \frac{\langle h \rangle_0^2}{n l^2} = \frac{\langle h \rangle_0^2}{M} \times \frac{M_0}{n l^2} \quad (6)$$

که در آن M_0 وزن مولکولی تکرار شونده است ($M_0 = 71/0.8$) و برای زنجیرهای پلیمری وینیلی $l = 0.154 \text{ nm}$ است. عامل صورتبندی، σ ، که اثر ممانعت فضایی را در ابعاد متوسط زنجیر نشان می‌دهد، از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۴]:

$$\sigma = (\langle h \rangle_0^2 / \langle h \rangle_0^2)^{1/2} \quad (7)$$

که در آن $\langle h \rangle_0^2$ توان دوم فاصله متوسط یک انتها به انتهای دیگر (end-to-end) زنجیر در حالت چرخش کاملاً آزاد است و از رابطه زیر محاسبه شده است [۱۵]:

$$\langle h \rangle_0^2 = n l^2 [(1 + \cos\theta) / (1 - \cos\theta)] \quad (8)$$

چون، برای زنجیرهای پلیمری وینیلی، $l = 0.154 \text{ nm}$

واریانس (variance) کمیت η_{sp}/C ثابت نیست، مقادیر اندازه‌گیری شده برای $[\eta]$ و K' خیلی یکطرفه (biased) خواهد بود. جهت حذف این نقص روشهای متعددی توسط ناگی، کلن، تودوس (NKT) و چی گزارش شده‌اند [۷، ۸] که دقت اندازه‌گیری $[\eta]$ و K' را افزایش می‌دهند. همه این روشها بر پایه حداقل مربعات تحلیل شده‌اند، ولی چگونگی محاسبه خطا در آنها متفاوت است. یکی از این کارها دقت هر چهار روش برای پلی آکریل آمید محاسبه و معلوم شده است که شکل معادله درجه دو هوگینس کمترین خطا را دارد [۹]. از این رو، مقادیر $[\eta]$ گزارش شده برای محاسبه ابعاد مولکولی مختل نشده پلی آکریل آمید از این معادله محاسبه شده‌اند.

نتایج

محاسبه ابعاد مختل نشده پلی آکریل آمید

روش فیکسمن - استوک مایر - بورچارد (BSF) جهت محاسبه ابعاد مختل نشده مولکولهای پلی آکریل آمید به کار گرفته شد [۱۰، ۱۱]:

$$[\eta] / M^{1/2} = K_0 + 0.51 \phi_0 B M^{1/2} \quad (3)$$

در این رابطه K_0 ثابتی است که در شرایط θ (یا شرایط فلوری) رابطه بین $[\eta]$ و وزن مولکولی (M) را بیان می‌کند [۱۲]:

$$[\eta]_\theta = K_0 M^{1/2} \quad (4)$$

ϕ_0 یک ثابت عمومی (universal) است که در دستگاه cgs مقدار آن

جدول ۱ - گرانروی ذاتی و وزن مولکولی پلی آکریل آمید در محلول یک مولار سدیم کلرید با استفاده از رابطه ۱۱ (دمای پلیمر شدن 50°C ، $[ACV] = 1/78 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ، $[AM] = 0.563 \text{ mol.l}^{-1}$ و $t_0 = 169/5$ است).

شماره نمونه	زمان واکنش (mn)	تبدیل (%)	$[\eta]$ ($100 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$10^{-6} \bar{M}_w$	$10^{-3} \bar{M}_w^{1/2}$	$10^3 [\eta] / \bar{M}_w^{1/2}$ ($100 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$)
۵۰-۰۱	۱۵	۵/۱	۱۸/۶۱۴	۹/۲۷	۳/۰۶	۶/۰۸
۵۰-۰۲	۳۰	۱۸/۷	۲۰/۰۱۱	۱۰/۴۰	۳/۲۳	۶/۰۲
۵۰-۰۳	۶۰	۳۲/۳	۲۰/۴۵۹	۱۰/۷۴	۲/۲۸	۶/۲۴
۵۰-۰۴	۱۲۰	۶۱/۰	۱۵/۵۵۰	۷/۲۲	۲/۶۹	۵/۷۹
۵۰-۰۵	۱۸۰	۶۵/۰	۱۴/۷۸۱	۶/۷۱	۲/۵۹	۵/۷۱
۵۰-۰۶	۲۴۰	۷۲/۲	۱۳/۸۱۶	۶/۰۸	۲/۴۷	۵/۶۰
۵۰-۰۷	۳۰۰	۷۶/۷	۱۳/۰۱۳	۵/۵۸	۲/۳۶	۵/۵۱
۵۰-۰۸	۳۶۰	۸۷/۳	۱۱/۵۴۹	۴/۶۹	۲/۱۷	۵/۳۳

$$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 2/88 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0/69} \quad (11)$$

برای محاسبه ابعاد مختل نشده پلی آکریل آمید در آب مقطر نیز همین روش مورد استفاده قرار گرفت، ولی در این مورد چهار رابطه زیر به کار گرفته شدند [16-19]:

$$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 6/8 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0/66} \quad (12)$$

$$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 3/73 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0/66} \quad (13)$$

$$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 6/31 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0/8} \quad (14)$$

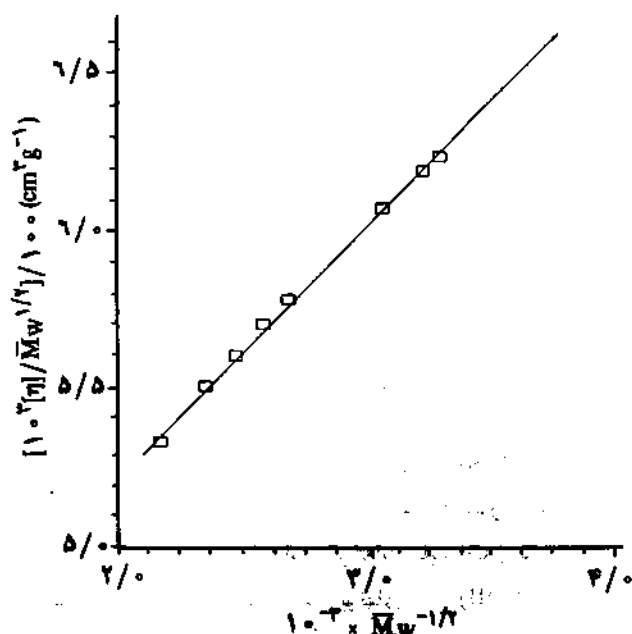
$$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 3/09 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0/67} \quad (15)$$

تا \bar{M}_w و \bar{M}_n برای پلی آکریل آمید در 25°C محاسبه شوند. در جدولهای ۳، ۴ و نتایج این محاسبات نشان داده شده‌اند. در این جدولها مقدار [ACV] و [AM] برای نمونه ۱ به ترتیب $1/78 \times 10^{-4}$ و $0/563 \text{ mol.l}^{-1}$ و برای سایر نمونه‌ها $2/5 \times 10^{-4}$ و 7 حدود 100% است. درصد تبدیل برای نمونه‌های ۶ و ۷ حدود 100% است. اندازه‌گیری شده است و این ممکن است به علت نمگیر بودن پلیمر باشد که علی‌رغم نگهداری آن در شرایط خلاء جهت خشک کردن طولانی باز هم مقداری آب همراه پلیمر بوده است.

جدول ۲ - زمان واکنش، درصد تبدیل و گرانشی ذاتی نمونه‌های پلی آکریل آمید.

شماره نمونه	زمان واکنش (min)	تبدیل (%)	$[\eta]$ ($100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
۱	۱۵	۵/۱	۱۳/۳۷۴
۲	۴۵	۴۵/۳	۱۷/۶۵۱
۳	۹۰	۷۵/۰	۱۷/۷۱۳
۴	۱۵۰	۹۳/۰	۱۷/۵۵۷
۵	۲۲۵	۹۸/۰	۱۵/۷۵۵
۶	۲۵۵	~ ۱۰۰	۱۴/۶۸۷
۷	۲۷۰	~ ۱۰۰	۱۳/۵۳۶

با استفاده از رابطه ۱، عرض از مبدا (K_0) و ضریب زاویه ($\phi \cdot B$) به روش حداقل مربعات محاسبه شدند. با قرار دادن مقادیر K_0 در معادله ۵، $h_0/M^{1/2}$ محاسبه شد. این مقادیر همراه با



شکل ۱ - رسم $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$ بر حسب $\bar{M}_w^{1/2}$ پلی آکریل آمید در محلول یک مولار سدیم کلرید با استفاده از رابطه ۱۱.

$\cos \theta = 1/3$ و $n = M/m = 2M/M_0$ است، در نتیجه خواهیم داشت:

$$\langle h \rangle \cdot (f/M)^{1/2} = 0/308 / M_0^{1/2} = 0/218 / m^{1/2} \quad (9)$$

که در آن m وزن مولی متوسط در هر اتصال پیکره پلی آکریل آمید است. در نتیجه:

$$\langle h \rangle \cdot (f/M)^{1/2} = 0/0366 \text{ nm} \quad (10)$$

بدین ترتیب، بهترین مقدار گرانشی ذاتی پلیمر در آب مقطر و در محلول یک مولار سدیم کلرید، جهت محاسبه ابعاد مختل نشده مولکول پلی آکریل آمید، انتخاب شد (جدول ۱). نمونه‌ای از منحنی $[\eta]/M^{1/2}$ بر حسب $M^{1/2}$ برای پلی آکریل آمید در محلول یک مولار سدیم کلرید در شکل ۱ آمده است. برای محاسبه \bar{M}_w از رابطه زیر استفاده شد [16]:

جدول ۳ - محاسبه \bar{M}_w و $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$ با استفاده از روابط ۱۲ و ۱۵.

$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 6/8 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66}$			$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 3/0.9 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.67}$			شماره نمونه
$10^{-6} \times \bar{M}_n$	$10^{-3} \times \bar{M}_n^{1/2}$	$10^3 \times ([\eta]/\bar{M}_n^{1/2})$ ($100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$10^{-6} \times \bar{M}_w$	$10^{-3} \times \bar{M}_w^{1/2}$	$10^3 \times ([\eta]/\bar{M}_w^{1/2})$ ($100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	
۳/۲۰	۱/۷۹	۷/۴۷	۸/۳۱	۲/۸۸	۴/۶۴	۱
۴/۸۸	۲/۲۱	۸/۰۰	۱۲/۵۸	۳/۵۵	۴/۹۸	۲
۴/۹۰	۲/۲۱	۸/۰۰	۱۲/۶۵	۳/۵۶	۴/۹۸	۳
۴/۸۴	۲/۲۰	۷/۹۸	۱۲/۴۸	۳/۵۳	۴/۹۷	۴
۴/۱۱	۲/۰۳	۷/۷۷	۱۰/۶۲	۳/۲۶	۴/۲۳	۵
۳/۶۹	۱/۹۲	۷/۶۴	۹/۵۶	۳/۰۹	۴/۷۵	۶
۳/۲۶	۱/۸۱	۷/۴۸	۸/۴۷	۲/۹۱	۴/۶۵	۷

الف - داده‌های ارائه شده توسط کالینسون و همکاران به صورت \bar{M}_n و در حدود ۱۳,۰۰۰ تا ۴۰۰,۰۰۰ است و نمونه‌های پلیمری جزء به جزء نشده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پلیمر شدن با پرتوهای X و آغاز شد و وزن مولکولی توسط یونهای آهن (III) کنترل شده‌اند. در نتیجه، در این تجربه احتمال تشکیل شبکه‌های سه بعدی به وسیله کمپلکس آکریل آمید - آهن (III) از یونهای آهن باقیمانده در پلیمر وجود داشته است.

ب - داده‌های ارائه شده توسط شولتان، به صورت \bar{M}_w و در حدود ۱۰,۰۰۰ تا یک میلیون است.

ج - داده‌های ارائه شده توسط میسرا به صورت \bar{M}_w و در حدود ۴۰,۰۰۰ تا ۱,۲۷۰,۰۰۰ است و پلیمر شدن با استفاده از سیستم

C_{60} و σ در جدول ۵ ارائه شده‌اند.

بحث و نتیجه گیری

پارامترهای مربوط به ابعاد مختل نشده پلی آکریل آمید در آب مقطر توسط پژوهشگران مختلف گزارش شده‌اند (جدول ۶).

اساس محاسبات این پژوهشگران را داده‌های گرانشی سنجی کالینسون و همکاران [۱۷] و شولتان و همکاران [۱۸] تشکیل داده است. میسرا و همکاران [۱۹] با استفاده از نتایج گرانشی سنجی خود این پارامترها را محاسبه کرده‌اند.

برای درک بهتر هر یک از این محاسبات، به ویژگی داده‌های ارائه شده توسط این پژوهشگران اشاره می‌شود:

جدول ۴ - محاسبه \bar{M}_w و $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$ با استفاده از روابط ۱۳ و ۱۴.

$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 6/31 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0.68}$			$[\eta]/100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 3/73 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.66}$			شماره نمونه
$10^{-6} \times \bar{M}_w$	$10^{-3} \times \bar{M}_w^{1/2}$	$10^3 \times ([\eta]/\bar{M}_w^{1/2})$ ($100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$10^{-6} \times \bar{M}_w$	$10^{-3} \times \bar{M}_w^{1/2}$	$10^3 \times ([\eta]/\bar{M}_w^{1/2})$ ($100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	
۴/۵۵	۲/۱۳	۶/۲۷	۰/۹۶	۲/۸۲	۴/۷۴	۱
۶/۴۲	۲/۵۴	۶/۹۶	۱۲/۱۲	۳/۴۸	۵/۰۷	۲
۶/۴۶	۲/۵۴	۶/۹۷	۱۲/۱۸	۳/۴۹	۵/۰۷	۳
۶/۳۹	۲/۵۲	۶/۹۴	۱۲/۰۲	۳/۴۷	۵/۰۶	۴
۵/۵۸	۲/۳۶	۶/۶۷	۱۰/۲۰	۳/۱۹	۴/۹۳	۵
۵/۱۱	۲/۲۶	۶/۵۰	۹/۱۷	۳/۰۳	۴/۸۵	۶
۴/۶۲	۲/۱۵	۶/۳۰	۸/۱۱	۲/۸۵	۴/۷۵	۷

جدول ۵ - پارامترهای مربوط به ابعاد مختل نشده پلی آکریل آمید در آب مقطر و در محلول یک مولار سدیم کلرید الف .

(۱۵)	(۱۳)	(۱۴)	(۱۲)	ب (۱۱)	پارامترها
[۱۶]	[۱۹]	[۱۸]	[۱۷]	ج [۱۶]	
آب	آب	آب	آب	محلول ۱M سدیم کلرید	
$(5/07 \pm 0/04) \times 10^{-7}$	$(4/96 \pm 0/06) \times 10^{-7}$	$(17/02 \pm 0/19) \times 10^{-7}$	$(12/68 \pm 0/16) \times 10^{-7}$	$(8/08 \pm 0/14) \times 10^{-7}$	شیب $(\text{cm}^3 \text{g}^{-2})$
$(0/318 \pm 0/001)$	$(0/334 \pm 0/002)$	$(0/265 \pm 0/004)$	$(0/519 \pm 0/003)$	$(0/360 \pm 0/004)$	$(\text{cm}^3 \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-3/2}) K_0$
$10/83 \times 10^{-2}$	$11/03 \times 10^{-2}$	$10/19 \times 10^{-2}$	$12/76 \times 10^{-2}$	$11/29 \times 10^{-2}$	$[\langle h \rangle_0 / M]^{1/2}$
					$(\text{nm} \cdot \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-1/2})$
۱۷/۵۸	۱۸/۲۴	۱۵/۵۶	۲۴/۴۰	۱۹/۱۰	$C_\infty = \langle h \rangle_0^2 / nL^2$
					$= \frac{\langle h \rangle_0^2}{M} \times \frac{M_p}{21}$
۲/۹۶	۳/۰۱	۲/۷۸	۳/۴۹	۳/۰۸	σ
$3/98 \times 10^{-28}$	$3/89 \times 10^{-28}$	$1/33 \times 10^{-27}$	$9/96 \times 10^{-28}$	$6/9 \times 10^{-28}$	$B = \frac{\text{شیب}}{0.51\phi_0}$
					$(\text{cm}^3 \text{molg}^{-1})$

الف) $\phi_0 = 2/5 \times 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ در دستگاه آحاد CGS ، ب) شماره روابط ریاضی آمده در متن و ج) شماره مراجع.

مولکولی نسبتاً پایین (۴۰۰,۰۰۰ - ۱۳,۴۰۰) است که برای کار حاضر قابل استفاده نیست.

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۶ می توان نتیجه گرفت که کارهای گزارش شده توسط استوکه مایر [۲۰] ، وینستون [۲۱] و کالیک [۵] به دلیل به کار بردن رابطه $[\eta] - \bar{M}_n$ کالینسون مورد تردیدند.

داده های گرانروی سنجی شولتان [۱۸] که توسط وینستون [۲۱] و کالیک [۵] تحلیل شده اند به دلیل اینکه نمونه های پلیمری جزء به جزء شده بوده اند، با نتایج کار حاضر قابل مقایسه نیستند. همچنین نتایج کارهای میسرا [۱۹] را، که برای نمونه های جزء به جزء شده و با وزن مولکولی نسبتاً کم ارائه شده است ، نمی توان با نتایج کار حاضر

اکسایشی و کاهش پرمنگنات - اکسالیک اسید و در 35°C انجام شده است.

در کار حاضر پلیمر جزء به جزء نشده و وزن مولکولی آن نسبتاً بالاست، از این رو برای آب مقطر فقط معادله ۱۵ و برای محلول یک مولار سدیم کلرید معادله ۱۱، که برای پلیمرهای جزء به جزء نشده با وزن مولکولی نسبتاً بالا گزارش شده اند، مورد استفاده قرار گرفته اند. زیرا، اعتبار آن دو برای کار حاضر پیش از سایر معادلات است. نتایج حاصل برای محلول پلی آکریل آمید در آب مقطر و در محلول یک مولار سدیم کلرید در جدول ۵ ارائه شده اند.

رابطه گرانروی ذاتی - وزن مولکولی $([\eta] - \bar{M}_n)$ که توسط کالینسون گزارش شده است برای پلیمر جزء به جزء نشده و وزن

جدول شماره ۶ - پارامترهای مربوط به ابعاد مختل نشده پلی آکریل آمید در آب مقطر که توسط سایر پژوهشگران محاسبه شده اند.

داده های میسرا [۱۹]	داده های شولتان [۱۸]		داده های کالینسون [۱۷]			پارامترها
	[۲۱]	[۵]	[۲۰]	[۲۱]	[۵]	
-	0/0789	0/079	0/260 ± 0/040	0/278	0/278	$(\text{cm}^3 \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-3/2}) K_0$
0/0862	0/065	0/0681	0/100 ± 0/005	0/099	0/104	$(\text{nm} \cdot \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-1/2}) [\langle h \rangle_0^2 / M]^{1/2}$
11/14	6/32	6/94	14/8	14/7	16/2	$C_\infty = \langle h \rangle_0^2 / nL^2$
2/36	1/77	1/86	2/72 ± 0/10	2/70	2/83	σ
$2/98 \times 10^{-27}$	-	-	-	-	-	$(\text{cm}^3 \text{mol} \text{g}^{-1}) B$
-	-	-	0/0367	-	-	$(\text{nm} \cdot \text{mol}^{1/2} \text{g}^{-1/2}) [\langle h \rangle_0^2 / M]^{1/2}$

2 Bikales N.M., *Polymer Science and Technology, Water Soluble Polymers*, 2, Plenum Press, New York, 1973.

3 محمد حسین رفیعی فنود، بازیابی بهینه نفت و پلی آکریل آمید، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دوم، شماره چهارم، بهمن ۱۳۶۸.

4 Shawki S.M. and Hamielec A.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 3323, 1979.

5 Kulicke W.M., Kniewoke R. and Klein, *J. Prog. Polym. Sci.*, 8, 373, 1982.

6 Huggins M.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716, 1942.

7 Nagy T.T., Kelen T. and Tudos F., *Polymer*, 19, 1360, 1978.

8 Chee K.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2607, 1985.

9 Rafiee Fanood M.H. and George M.H., *Polymer*, 28, 2243, 1987.

10 Burchard V.W., *Makromol. Chem.*, 50, 20, 1961.

11 Stockmayer W.H. and Fixman M., *J. Polym. Sci.*, C-1, 137, 1963.

12 Flory P.F., *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

13 Yamakawa H., *Modern Theory of Polymer Solution*, Harpen and Row, New York, 1971.

14 Flory P.F., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, London, 1969.

15 Brandrup J. and Immergut E.H. (eds.), *Polymer Handbook*, 2nd (Ed.), Wiley - Interscience, New York, 1975.

16 Munk P. et al, *Macromolecules*, 13, 871, 1980.

17 Collinson E. et al, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 477, 1957.

18 Scholtan W., *Makromol. Chem.*, 14, 169, 1954.

19 Misra G.S. et al, *Eur. Polym. J.*, 15, 125, 1979.

20 Stockmayer W.H. et al, *Adv. Polym. Sci.*, 3, 196, 1963.

21 Winston A. et al; *J. Polym. Sci., Polym. Letter (Ed.)*; 18; 119; 1980.

22 Rafiee Fanood M.H. and George M.H., *Polymer*, 29, 134, 1988.

23 Dandos A. et al, *Macromolecules*, 4, 3, 279, 1971.

مقایسه کرد.

نکته مهم دیگر اینکه روش BSF برای پلیمرهای خطی داده شده است، ولی رابطه ۳ را می توان برای پلیمرهای خطی جزء به جزء شده و جزء به جزء نشده نیز به کار برد. ولی در کار حاضر، نمونه های پلی آکریل آمیدی که مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند دارای درجه تبدیل ۵ تا ۱۰۰٪ و پلیمرها تا حدودی شاخه دار بوده اند [۲۲]. با این حال جای تعجب است که چرا منحنی $M_w^{1/2}/[η]$ بر حسب $M_w^{1/2}$ در محلول یک مولار سدیم کلرید، خطی مستقیم به دست داده است. در این پژوهش، شکل ساده ای از رابطه BSF به کار گرفته شد (رابطه ۳)، هر چند رابطه دیگری هم گزارش شده است [۵]. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل با توجه به داده های گرانروی سنجی کار حاضر که در جدول ۵ آمده است، معلوم می شود که تغییر حلال از آب مقطر به محلول یک مولار سدیم کلرید سبب افزایش اندازه زنجیر پلیمر می شود، به طوری که مقدار $[η] \text{ nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1/2}$ از $0.108/0.113$ به $0.113/0.113$ افزایش می یابد. در صورت به کار بردن تجربه دندوس و همکارانش [۲۳] مشاهده می شود که با افزودن یونهای Na^+ و Cl^- به آب مقطر، برهم کنش بین مولکولهای حلال (آب) و گروههای جانبی مولکول $(-\text{CONH}_2)$ به علت اثر دو قطبی - دو قطبی و احتمالاً پیوند هیدروژنی، افزایش می یابد. بدین ترتیب، حجم مولی مؤثر گروه جانبی افزایش و توانایی چرخش آزاد آن حول محور C-C زنجیر اصلی، کاهش می یابد. از این رو، زنجیر پلی آکریل آمید سفت تر شده و فاصله انتها به انتهای آن بیشتر می شود.

همان طور که از جدول ۵ پیداست، افزایش همزمان مقادیر K (عرض از مبدا)، σ (نسبت بین ابعاد حقیقی مختل نشده و مقدار محاسبه شده با صرف نظر کردن از مانع فضایی و فرض چرخش آزاد)، B (پارامتر برهم کنش حلال - پلیمر) و C_∞ ، نیز مشاهده می شود. طبق نظریه دندوس و همکاران برهم کنش بین آب و گروه جانبی $(\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_2)$ در محیطهای یونی (یا قطبی) مقادیر پارامترهای یاد شده را افزایش می دهد و با این واقعیت تناقضی ندارد که در محلولهای غلیظ پلی آکریل آمید، پیوند هیدروژنی بین مولکولی (بین گروههای $\text{C}=\text{O}$ و $\text{H}-\text{NH}_2$) به هنگام Na^+ و Cl^- کاهش می یابد.

مراجع

1 Thomas W.M.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Acrylamide Polymers*; Bikales N.M. (ed.); 1; Wiley & Sons Inc.; New York, 1964.