

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1964

УДК 678.01:53+661.728

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ КАДМИЙЭТИЛЕНДИАМИНОВОГО КОМПЛЕКСА

Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова

Раствор кадмийэтилендиаминового комплекса (Cdoxen), предложенный Джайме с сотрудниками [1—4], является бесцветным прозрачным и устойчивым растворителем целлюлозы, в котором последняя сравнительно мало окисляется [4—9]. Это позволяет измерять вязкость в атмосфере воздуха обычными методами. Было показано, что этот растворитель может быть применен для фракционирования целлюлозы [4, 9].

Хенлей для целлюлозы в Cdoxen'e провел исследования по светорассеянию, седиментации, диффузии, вискозиметрии и осмометрии [6]. Им была получена зависимость характеристической вязкости ($[\eta]$) от молекулярного веса (M) целлюлозы в несколько измененном растворе кадмийэтилендиаминового комплекса. Для увеличения целлюлозорастворяющей способности к раствору Cdoxen'a прибавляли раствор щелочи. Все измерения проводили с растворами целлюлозы, разбавленными водой 1 : 1. Из таких растворов целлюлоза еще не выпадала, но и новые порции ее не растворялись. Целью нашего исследования было получение зависимости $[\eta] = f(M)$ для целлюлозы непосредственно в Cdoxen'e, растворяющем целлюлозу с молекулярным весом до $800 \cdot 10^3$.

Экспериментальная часть и обсуждение

Изучали образцы целлюлозы различного происхождения: хлопковую целлюлозу, хлопковый линтер, сульфитную целлюлозу и фракции хлопковой и сульфитной целлюлозы, полученные при фракционировании из растворов в Cdoxen'e. В качестве осадителя использовали 50%-ный водный раствор глицерина. Раствор кадмийэтилендиаминового комплекса получали насыщением 27%-ного раствора этилендиамина (ЭДА) (марки ВТУ МХП 3175—52) окисью кадмия (10 г CdO на 100 мл ЭДА) при 0° в течение 1 часа [8]. При использовании других марок ЭДА (например, 70%-ный раствор ЭДА, выпускаемый ГИПХ'ом) надо насыщать 100 мл 29%-ного раствора ЭДА шестью граммами CdO. В данной работе применяли Cdoxen состава: 5,90% Cd и 24,0% ЭДА.

Молекулярный вес целлюлозы определяли по вязкости ее азотнокислых эфиров в ацетоне при 20°. Нитроцеллюлозу получали при нитрации смесью Александера — Митчела [10—14] при 0° в течение 2 час. Характеристическую вязкость нитроцеллюлозы в ацетоне и целлюлозы в Cdoxen'e измеряли при экстраполяции к нулевой концентрации и к нулевому градиенту скорости (q). Методика измерений градиентной зависимости $[\eta]$ и вискозиметры аналогичны описанным в работе [15]. Диапазоны градиентов скоростей: от 10 до 600 сек⁻¹ для целлюлозы и от 50 до 3000 сек⁻¹ для нитроцеллюлозы.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные для экстраполяции $[\eta]$ к $q \rightarrow 0$ для хлопковой целлюлозы в Cdoxen'e (кривая 1) и для нитроцеллюлозы, полученной из этой же хлопковой целлюлозы в ацетоне (кривая 2).

вая 2). На рис. 2 приведены зависимости $[\eta]_q / [\eta]_0$ и константы Хаггинса K от q для той же нитроцеллюлозы.

Зависимость $[\eta]$ от q наблюдалась для всех образцов нитроцеллюлозы с $[\eta]$ выше 19 дЛ/г и для целлюлозы с $[\eta]$ выше 10 дЛ/г (табл. 1).

Для образцов нитроцеллюлозы и целлюлозы, для которых нет зависимости $[\eta]$ от q , характеристическую вязкость измеряли в вискозиметрах Оствальда при градиентах скорости $q_1 = 1560 \text{ сек}^{-1}$ для ацетона и при $q_2 = 200 \text{ сек}^{-1}$ для Cdoxen'a. Вязкости $[\eta]$ при эквивалентном перепаде давления ($P_{\text{экв}}$) [16], рассчитанные для вискозиметров Оствальда, совпадали с $[\eta]$ при тех же перепадах давления в градиентных вискозиметрах.

Результаты исследования приве-

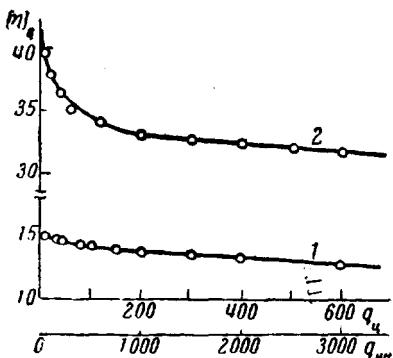


Рис. 1

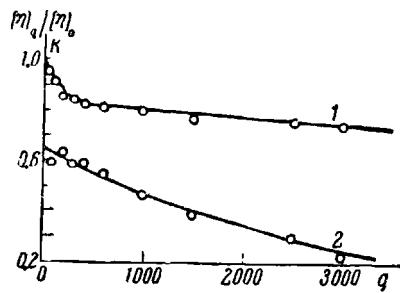


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]_q$ от градиента скорости q :
1 — для хлопковой целлюлозы в Cdoxen'e; 2 — для нитроцеллюлозы, полученной из той же целлюлозы, в ацетоне

Рис. 2. Зависимость отношения $[\eta]_q / [\eta]_0$ (1) и константы Хаггинса K (2) от градиента скорости q для нитроцеллюлозы в ацетоне

дены в табл. 1, где $[\eta]_{q1}$ — характеристическая вязкость нитроцеллюлозы, определенная при экстраполяции к $c \rightarrow 0$, при градиенте скорости $q_1 = 1560 \text{ сек}^{-1}$, $[\eta]_{q2}$ — для целлюлозы при $q_2 = 200 \text{ сек}^{-1}$, $[\eta]_0$ — харак-

Таблица 1

Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для целлюлозы в Cdoxen'e при 20°
(фракционированные образцы)

$[\eta]_{q1}$	Нитроцеллюлоза				Целлюлоза				
	$[\eta]_0$	$M \cdot 10^{-3}$	f_r/η_0	b/a	$[\eta]_{q2}$	$[\eta]_0$	$M \cdot 10^{-3}$	f_r/η_0	b/a
28,5	36,0	1286	95,46	390,8	13,6	14,70	712	20,93	220,8
27,5	34,1	1218	83,07	378,6	13,30	14,30	647	19,28	217,2
25,0	29,4	1050	61,74	347,0	12,10	12,70	582	14,78	202,6
25,0	29,4	1050	61,74	374,0	11,75	12,25	582	14,26	198,3
22,2	24,1	861	41,49	308,6	10,80	11,0	477	10,49	186,1
19,6	20,0	714	28,54	276,6	10,35	—	395	8,17	179,6
16,6	—	593	19,69	247,9	9,4	—	328	6,16	169,7
14,7	—	525	15,43	230,8	7,83	—	291	4,56	152,4
13,9	—	496	13,79	223,3	8,10	—	275	4,45	155,5
8,00	—	286	4,57	161,4	4,60	—	158	1,45	111,5
6,95	—	248	3,45	148,5	3,90	—	137	1,07	101,2
4,25	—	152	1,29	111,2	2,60	—	84	0,436	79,6

теристическая вязкость, экстраполированная к $q = 0$. Молекулярный вес нитроцеллюлозы рассчитывали по уравнению Мейергофа, полученному как для фракционированных образцов нитроцеллюлозы [17], так и для

полидисперсных [18] в ацетоне при 20°:

$$[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-5} M_w^{1,0}, \text{ дл/г,} \quad (1)$$

где M_w — молекулярный вес, определенный по формуле Сведберга. Уравнение Мейергофа было проверено для наших образцов нитроцеллюлозы [19].

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, была получена зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса. При этом было обнаружено, что прямая $\lg [\eta] = f(\lg M)$ имеет тенденцию к уменьшению угла наклона в области высоких молекулярных весов. Поэтому целесообразно зависимость $[\eta]$ от M разделить на две области, как показано на рис. 3. Для целлюлоз с низким молекулярным весом (до $M = 400 \cdot 10^3$, то есть $[\eta] = 10 \text{ дл/г}$) зависимость имеет вид:

$$[\eta] = 5,93 \cdot 10^{-5} M^{0,94}, \text{ дл/г,} \quad (2)$$

а в области молекулярных весов выше $300 \cdot 10^3$ эта зависимость может быть записана:

$$[\eta] = 9,33 \cdot 10^{-4} M^{0,72}, \text{ дл/г.} \quad (3)$$

Такое поведение молекул целлюлозы в Cdoxen'e может быть объяснено наблюдаемой на опыте тенденцией ухудшения растворителя для целлюлозы с высоким молекулярным весом. Если для образцов целлюлозы с $[\eta]$ ниже 10 дл/г растворение происходит быстро при комнатной температуре, то для образцов с более высоким молекулярным весом для растворения требуется более длительное время и многократное охлаждение до 0° и нагревание до 20° смеси целлюлозы с Cdoxen'ом. Изменение

Таблица 2

Зависимость $[\eta] = f(M)$ для полидисперсных образцов целлюлозы в Cdoxen'e при 20°

Целлюлоза	Нитроцеллюлоза					Целлюлоза				
	$[\eta]_{q_1}$	$[\eta]_0$	$M \cdot 10^{-3}$	f_r/η_0	b/a	$[\eta]_{q_2}$	$[\eta]_0$	$M \cdot 10^{-3}$	f_r/η_0	b
Хлопковая	31,2	41,2	1471	121,12	423,1	13,95	15,15	815	24,70	224,7
Хлопковый линтер	18,2	—	650	23,66	261,7	7,75	—	360	5,58	151,5
То же	18,0	—	643	23,14	260,0	7,20	—	356	5,13	145,1
"	17,3	—	618	21,37	254,0	6,20	—	342	4,24	132,8
Сульфитная	13,2	—	471	12,42	216,6	4,95	—	260	2,57	116,4
То же	11,2	—	400	8,94	196,7	4,75	—	221	2,10	113,6

зависимости $[\eta]$ от молекулярного веса находится в соответствии со значениями коэффициентов вращательного трения (f_r), рассчитанными по формуле [20] и приведенными в табл. 2:

$$[\eta] = \frac{f_r}{2M\eta_0}, \quad (4)$$

где η_0 — вязкость растворителя (η_0 для Cdoxen'a 3,896 cP) и с отношениями осей эквивалентных эллипсоидов вращений в растворе b/a [21],

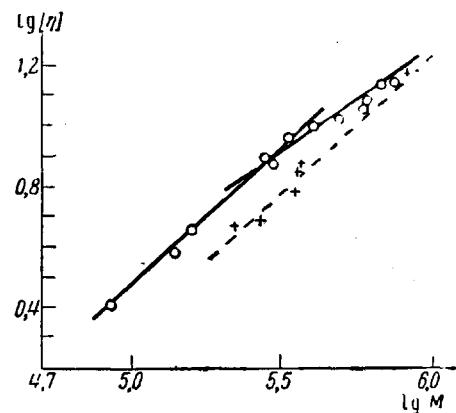


Рис. 3. Зависимость между молекулярным весом и характеристической вязкостью для целлюлозы в Cdoxen'e

Прямая линия — для фракционированных образцов, пунктирная — для полидисперсных образцов

рассчитанными по уравнению:

$$[\eta]_{q=0} \approx \frac{2,33}{10} \left(\frac{b}{a} \right)^{1,7} \left(\frac{1}{\rho} \right), \quad (5)$$

где ρ — плотность полимера: для нативной целлюлозы $\rho = 1,55$, для пересаженной $\rho = 1,53$, для нитроцеллюлозы $\rho = 1,65$ [22].

В табл. 2 приведены результаты изучения зависимости $[\eta] = f(M)$ для полидисперсных образцов целлюлозы в Cdoxen'e, которая описывается уравнением:

$$[\eta] = 4,27 \cdot 10^{-5} M^{0,94}, \text{ дл/г.} \quad (6)$$

Зависимость $[\eta] = f(M)$, полученная в настоящей работе, согласуется с литературными данными для целлюлозы в различных растворителях, которые приведены в табл. 3, где: Сиохам — раствор медноаммиачного

Таблица 3

Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса целлюлозы в различных растворителях

Растворитель	Полидисперсность	Температура, °C	$[\eta] = f(M)$	Метод, литература
Cdoxen	Полидисперсные гидролизованные образцы	25	$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-2} P_w^{-0,77}$	Св [6]
			$[\eta] = 1,8 \cdot 10^{-2} P_v^{-0,77}$	* [6]
			$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-2} P_{ww}^{-0,75}$	СД [6]
Сиохам	Полидисперсные	25	$[\eta] = 0,77 \cdot 10^{-2} P_w^{-0,81}$	НЦ св [23]
			$[\eta] = 0,85 \cdot 10^{-4} M_v^{0,81}$	НЦ ос* [24]
			$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{0,77}$	СД [25]
			$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-2} P_w^{0,9}$	НЦ сд [26]
Cuoxen	»	—	$[\eta] = 9,8 \cdot 10^{-2} P_w^{0,9}$	НЦ сд [26]
			$[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-4} M_n^{0,9}$	НЦ ос [27]
			$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-2} P_v^{0,8}$	Ос [28]
EWNN	»	25	$[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-3} P_w^{1,01}$	СД [29]

* P_v — Средневязкостный коэффициент полимеризации, пересчитанный из соотношения средних коэффициентов полимеризации $P_w : P_v : P_n = 2 : [(1+a) \Gamma (1+a)]^{1/a} : 1$, где a — экспонента в уравнении $[\eta] = KP^a$.

комплекса, Сиохен — раствор меди — этилендиаминового комплекса, EWNN — раствор железовиннонатриевого комплекса, P — коэффициент полимеризации.

В последнем столбце обозначен метод, которым определялся молекулярный вес полимера: СД — седиментация и диффузия, Св — светорассеяние, Ос — осмометрия; НЦ — молекулярный вес целлюлозы определялся вискозиметрически переводом целлюлозы в нитроцеллюлозу, а значок внизу обозначает, каким методом калибровалась зависимость $[\eta] = f(M)$ для нитроцеллюлозы.

Выводы

1. Изучена зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса целлюлозы в растворе кадмийэтидиаминового комплекса для полидисперсных и фракционированных образцов.

2. Исследовано влияние градиента скорости на $[\eta]$ растворов целлюлозы и нитроцеллюлозы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Jayme, K. Neuschäffer, Makromolek. Chem., 23, 71, 1957.
2. G. Jayme, K. Neuschäffer, Naturwissenschaften, 44, 62, 1957.
3. G. Jayme, Das Papier, 12, 624, 1958.
4. G. Jayme, P. Kleppre, Das Papier, 15, 6, 1961.
5. D. Henley, Svensk papperstidn., 63, 143, 1960.
6. D. Henley, Arkiv kemi, 18, 327, 1962.
7. H. Vink, Svensk papperstidn., 64, 50, 1961.
8. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Ж. прикл. химии, 34, 659, 1961.
9. Л. С. Болотникова, С. Н. Данилов, Т. И. Самсонова, Ж. прикл. химии, 34, 2578, 1961.
10. W. J. Alexander, R. L. Mitchell, Analyt. chem., 21, 1497, 1949.
11. G. V. Schulz, M. Marx, Makromolek. Chem., 14, 52, 1954.
12. W. Bandel, Das Papier, 12, 56, 1958.
13. М. М. Чочиева, Ю. В. Бресткин, Н. И. Никитин, Ж. прикл. химии, 35, 2025, 1962.
14. C. F. Bennett, T. E. Timmel, Svensk papperstidn., 59, 73, 1956.
15. О. В. Каллистов, Ж. техн. физ., 29, 70, 1959.
16. О. В. Каллистов, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., 1, 842, 1959.
17. G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., 29, 399, 1958.
18. G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., 32, 249, 1959.
19. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Н. А. Межерицкая, Л. С. Болотникова, Сб.: Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 74.
20. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
21. E. H. Immergut, F. R. Eirich, Industr. and Engng. Chem., 45, 2500, 1953.
22. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, 80, 385, 1953.
23. R. I. C. Michil, Polymer, 2, 466, 1961.
24. W. Badgley, V. J. Frilette, H. Mark, Industr. and Engng. Chem., 37, 227, 1945.
25. P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, 1949, 119.
26. M. Marx, Makromolek. Chem., 16, 157, 1955.
27. E. H. Immergut, B. G. Ranby, H. F. Mark, Industr. and Engng. Chem., 45, 2483, 1953.
28. H. Vink, Arkiv kemi, 14, 195, 1959.
29. S. Claesson, W. Bergmann, G. Jayme, Svensk papperstidn., 62, 141, 1959.

RELATIONSHIP BETWEEN MOLECULAR WEIGHT AND INTRINSIC VISCOSITY OF SOLUTIONS OF CELLULOSE IN CDOXEN(e)

L. S. Bolotnikova, T. I. Samsonova

Summary

The dependence of the intrinsic viscosity of cellulose solutions in cadmiummethylenediamine complex upon the molecular weight of the cellulose has been determined for polydisperse and fractionated specimens. The effect of the velocity gradient upon $[\eta]$ for solutions of cellulose and nitrocellulose has been investigated.