

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 8

УДК 678.01:53:661.728.82

## МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦОВ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*B. M. Голубев, С. Я. Френкель*

Несмотря на многообразные технические применения ацетатов целлюлозы, до сих пор остается неясным вопрос о характере их молекулярно-весового распределения (МВР). Как известно, на всех стадиях технологического процесса при получении ацетилцеллюлозы происходит весьма значительная деструкция целлюлозных цепей и, казалось бы, можно ожидать, что МВР конечного продукта близко наиболее вероятному распределению [1]. Но никаких прямых заключений сделать пока не удается, так как в процессе переработки немаловажную роль играют и другие факторы, в частности, неоднородность морфологической структуры целлюлозного сырья или наличие слабых связей в макромолекулах целлюлозы, которые могут оказывать влияние на ход химических реакций, приводящих к распаду цепей [2]. Таким образом, необходимо подробное экспериментальное изучение МВР ацетатов целлюлозы. Имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу весьма скучны и большей частью базируются на результатах фракционирования методами растворения или осаждения [3—7]. Однако любое такое разделение, основанное на различной растворимости компонентов в полимерной смеси, может привести к появлению ложных перегибов на интегральной кривой распределения по молекулярному весу  $W(M)$ , если учесть, что в ацетатах целлюлозы (как и в большинстве других неполностью замещенных эфирах целлюлозы) обычной полидисперсности может сопутствовать композиционная неоднородность [4—6]. Поэтому результаты анализа МВР по данным фракционирования требуют независимой проверки другими методами, менее чувствительными к химической гетерогенности полимеров этого типа. Одним из таких методов является скоростная седиментация в ультрацентрифуге. Возможны также различные комбинации скоростного ультрацентрифугирования с рутинным фракционированием исследуемых образцов [8, 9].

Указанный метод в настоящее время практически не используется для изучения МВР производных целлюлозы, хотя первые опыты по применению ультрацентрифуги в практике исследования полимеров были поставлены именно с целлюлозными материалами. Объясняется это, по-видимому, методическими трудностями, неизбежно возникающими при седиментационном анализе системы со значительными концентрационными эффектами. К этим трудностям, в первую очередь, следует отнести большую трудоемкость всех операций, необходимых для нахождения распределения седиментационных коэффициентов при бесконечном разбавлении. Кроме того, существующие способы экстраполяции [10] к концентрации, равной нулю, практически не учитывают гидростатического давления в растворах при ультрацентрифугировании. Нам известна лишь одна работа [11], где рассмотрена теория этой проблемы и предложена методика

экстраполяции применительно к системам вблизи  $\theta$ -точки. Обычно же принимается, что эффект гидростатического сжатия в какой-то степени компенсируется эффектом секториального разбавления и, таким образом, их совместное влияние оказывается значительно меньшим, чем каждого из них в отдельности. В некотором диапазоне концентраций при соответствующих угловых скоростях это действительно имеет место [12], но при проведении любой экстраполяционной процедуры такой компенсации может и не быть. В самом деле, по мере уменьшения начальной концентрации растворов роль давления возрастает (это можно показать из анализа рассматриваемого ниже уравнения (1)), и, следовательно, систематически растет неучитываемая ошибка при расчете распределений по коэффициентам седиментации, которая в конечном счете может привести к заметному искажению результирующего распределения. Таким образом, этот вопрос также нуждается в количественной проверке.

В данном сообщении сделана попытка развить метод одновременного учета эффектов гидростатического сжатия и секториального разбавления при расчете распределений седиментационных коэффициентов для определенного класса систем полимер — растворитель. При помощи этого метода найдены распределения седиментационных коэффициентов в ацетоне и МВР трех образцов вторичных ацетатов целлюлозы. Эти результаты сопоставляются с данными фракционирования этих же образцов методом осаждения.

### Теория расчета

Строгая теория расширяющейся границы для сжимаемых растворов полимеров, где наблюдаются значительные концентрационные эффекты, очень сложна и в настоящее время еще не найдено решения этой проблемы в общем виде. Однако возможен сравнительно точный анализ, если к седиментации любой фракции в растворе смеси полимергомологов приложимо уравнение, предложенное Фудзитой для изотермической седиментации гомодисперсного полимера в отсутствии диффузии [10]

$$\ln y = s\omega^2 t [1 + K(y^2 - 1)], \quad (1)$$

$$y = x / x_0, \quad (2)$$

где  $\omega$  — угловая скорость ротора,  $x_0$  — расстояние от центра вращения до мениска,  $x$  — положение границы между раствором и растворителем в момент времени  $t$  после начала седиментации,  $s$  — коэффициент седиментации макромолекул при данной начальной концентрации раствора  $c_0$ , отнесенной к атмосферному давлению. Зависимость величины  $s$  от начальной концентрации описывается формулой

$$s = s_0 / (1 + k_s c_0), \quad (3)$$

где коэффициент  $k_s$  зависит в свою очередь от  $s_0$  — коэффициента седиментации при бесконечном разбавлении. Коэффициент  $K$  в уравнении (1) определяется соотношением

$$K = [k_s c_0 - m(1 + 2k_s c_0)] / 2(1 + k_s c_0) \quad (4)$$

с гидростатическим параметром

$$m = \mu \rho_0 \omega^2 x_0^2 / 2, \quad (5)$$

где  $\rho_0$  — плотность растворителя и  $\mu$  — параметр, характеризующий данную систему полимер — растворитель. При описании процесса седиментации полимерной смеси при помощи уравнения (1) распределение концентрации  $c(x)$  на границе между раствором и растворителем будем рассматривать как суперпозицию отдельных очень тонких границ, каждая из ко-

торых соответствует определенной фракции смеси [13]. Величина  $c_0$  будет обозначать общую концентрацию полимера в исходном растворе.

В практике седиментационного анализа уже встречались сжимаемые системы [13, 14], где наблюдали линейную зависимость обратного коэффициента седиментации ( $1 / s^p$ ) от общей начальной концентрации для «узловых» значений интегральной кривой распределения по коэффициентам седиментации  $W(s^p)$ , где

$$s^p = (\ln y) / \omega^2 t. \quad (6)$$

Узловые значения — это значения седиментационных коэффициентов, соответствующих точкам пересечения горизонтальных линий и интегральной кривой распределения по  $s$  при графическом фракционировании [13]. Индекс  $p$  указывает, что данный коэффициент седиментации найден без учета эффектов гидростатического сжатия и секториального разбавления. Можно показать, что указанная линейная зависимость при некоторых условиях, обсуждаемых ниже, прямо вытекает из уравнения (1). Кроме того, эта зависимость позволяет при экстраполяции к  $c_0 = 0$  находить истинные коэффициенты седиментации. Действительно, при обычно используемой технике проведения экспериментов формулу (1) можно записать в следующей форме [12]:

$$\omega^2 t / \ln y_i = 1 / s_i - K_i(y_i^2 - 1) / s_i. \quad (7)$$

Индексом  $i$  все измеряемые величины связываются с  $i$ -ой фракцией растворенного полимера. Отсюда, используя формулы (3), (4) и (6), несложно найти

$$\begin{aligned} 1 / s_i^p &= [1 + (m / 2)(y_i^2 - 1)] / s_{0i} + \\ &+ [1 + (m - 1 / 2)(y_i^2 - 1)] k_{si} c_0 / s_{0i}. \end{aligned} \quad (8)$$

Из формулы (8) следует, что, если проводить эксперименты таким образом, что в каждой из серий исследуемых растворов с различными начальными концентрациями седиментирующая граница фиксируется на одном и том же расстоянии от мениска, то величины  $s_{0i}$  могут быть рассчитаны при известном  $t$  из отрезка, отсекаемого на оси ординат прямыми  $1 / s_i^p - c_0$  для узловых значений распределения концентрации  $c(x) / c_0$  или, что то же самое, распределения  $W(s^p)$ . Правда, при сильной концентрационной зависимости ширина границы различна для разных  $c_0$ , поэтому нельзя добиться строгого совпадения в положении границы одновременно для всех ее участков. Это приводит к необходимости работать в растворителях, где концентрационные эффекты сведены до минимума или использовать очень низкие концентрации. Однако не требуется большая точность в воспроизведении величины  $y_i$ , так как произведение  $(m / 2)(y_i^2 - 1)$  в обычных органических растворителях составляет 5—10% от единицы даже при максимально достижимых угловых скоростях. Еще меньший вклад вносит член  $(m - 1 / 2)(y_i^2 - 1)$ . С этим обстоятельством, по-видимому, и можно связать наблюдавшуюся ранее [13—17] линейность  $1 / s^p$  от  $c_0$ , когда не принимали специальные меры для сохранения постоянства  $y_i$ . Этот способ может оказаться удобным при использовании оптических схем, регистрирующих интегральное распределение концентрации в кювете. Если же информация получена в виде диаграмм с градиентом показателя преломления  $dn / dx$ , последний достаточно пересчитать в интегральное распределение с учетом секториального разбавления в обоих случаях.

Строго говоря, для рассматриваемых систем обычный закон

$$c = c_0 / y^2 \quad (9)$$

не пригоден, на что впервые было указано Шумейкером [15].

Это можно показать и количественно на примере седиментации гомодисперсных частиц в отсутствие диффузии. Если в момент начала седиментации пометить определенное число частиц, заключенных в тонком слое раствора толщиной  $\Delta x_0$  у мениска, то через некоторое время  $t$  эти частицы

сместятся в положение  $x$ , определяемое формулами (1) и (2). Причем, если объем, занимаемый частицами вначале,  $\Delta V_0$  равен  $h\varphi x_0 \Delta x_0$  ( $h$  — толщина и  $\varphi$  — угол сектора кюветы), то к моменту времени  $t$   $\Delta V_t = h\varphi x \Delta x$ . Толщину слоя можно определить соответственно по формулам:

$$\Delta x_0 = (dx / dt)_{t=0} \Delta t, \quad (10a)$$

$$\Delta x = (dx / dt) t \Delta t, \quad (10b)$$

$$dx / dt = x\omega^2 s [1 + K(y^2 - 1)] / (1 - 2\omega^2 tsKy^2). \quad (11)$$

Если в формулу (11) подставить значение  $s$ , определяемое формулой (1), и использовать затем приближенное равенство [16]

$$2y^2 \ln y \simeq y^2 - 1, \quad (12)$$

получим

$$dx / dt = x\omega^2 s [1 + 2K(y^2 - 1)], \quad (13)$$

пренебрегая квадратичным членом. Подстановка производной (13) в формулы (10a) и (10b) и применение условия  $c_0 \Delta V_0 = c \Delta V_t$  дает

$$c = c_0 / y^2 [1 + 2K(y^2 - 1)]. \quad (14)$$

Этот результат аналогичен закону разбавления для сжимаемых идеальных растворов [10, 11] с той лишь разницей, что для последних вместо коэффициента  $K$  в формуле (14) стоит параметр  $m/2$ , как и следует из определения (4) при  $k_s = 0$ .

Прямо использовать поправку (14) трудно, так как  $K$  является функцией коэффициента седиментации (через параметр  $k_s$ ), которую не удается проанализировать в общем виде. Однако возможно простое приближенное решение, если учесть, что член  $2K(y^2 - 1)$  в формуле (14) играет лишь роль поправки. Поэтому с приемлемой точностью зависимость  $k_s$  от  $s_0$  можно аппроксимировать пропорциональностью

$$k_s = Bs_0, \quad (15)$$

где  $B$  — постоянная для исследуемого образца в данном растворителе. Она может быть найдена из концентрационной зависимости

$$1 / s_b = 1 / s_{0b} + (k_s / s_{0b}) c_0, \quad (16)$$

где средний коэффициент седиментации  $s_b$  определяется для второго момента  $x_b$  кривой градиента показателя преломления. В данном случае применима методика расчета величины  $s_b$  без знания истинного времени начала седиментации [12], которое затем при известных  $s_b$  и  $K_b$  уже не трудно определить. Заметим, что условие (15) хорошо соблюдалось при изучении седиментации каучуков в неидеальных растворителях для «графических фракций» [13] и вблизи  $\theta$ -точки для истинных фракций [17]. Исходя из этого условия и формул (3) и (4), легко показать, что коэффициент  $K$  — линейная функция коэффициента седиментации  $s$ , который здесь без существенной ошибки можно заменить на  $s^p$ , т. е.

$$2K = (1 - m)Bc_0s - m, \quad (17)$$

$$2K = (1 - m)Bc_0(\ln y) / \omega^2 t - m. \quad (17a)$$

Проведение экстраполяции с использованием формулы (8), как уже отмечалось, не очень надежно в случае больших концентрационных эффектов. Кроме того, подобная экстраполяция значительно усложняется и в тех случаях, когда нельзя пренебречь дополнительным расширением границы из-за диффузии. Обычные способы нахождения распределений седиментационных коэффициентов при бесконечном времени [10, 13, 15, 18] здесь непригодны, так как необходимость регистрации седиментирующей границы на одном и том же уровне кюветы требует соответственно и раз-

ной длительности опытов для растворов с разной начальной концентрацией. В таких случаях целесообразнее рассчитывать величины  $s$  по формуле (1) с использованием приближенного значения  $K$  (формула (17а)) и дифференциальное распределение

$$dc / ds = (y^2 / c_0) [1 + 2K(y^2 - 1)] (dc / dx) (dx / ds) \quad (18)$$

для данной начальной концентрации с последующей обычной экстраполяцией по Гранену [10, 13, 14]. Величину  $dx / ds$  в формуле (18) можно найти дифференцированием формулы (1) с подстановкой (12), что приводит к

$$dx / ds = x\omega^2 t [1 + 2K(y^2 - 1) + (\ln y)(y^2 - 1)(dK / ds) / \omega^2 t]. \quad (19)$$

Вновь используя формулу (17), найдем производную  $dK / ds$ , которая для рассматриваемых систем от  $s$  уже не зависит. Комбинируя формулы (1) и (17) — (19), получим в окончательной форме для  $s$  и  $dc / ds$ :

$$s = (\ln y) / \omega^2 t \{1 - (y^2 - 1)[m / 2 - (1 - m)Bc_0(\ln y) / 2\omega^2 t]\}, \quad (20)$$

$$dc / ds = (x\omega^2 t y^2 / c_0) \{1 - (y^2 - 1)[m - 3(1 - m)Bc_0(\ln y) / 2\omega^2 t]\} \times \\ \times \{1 - (y^2 - 1)[m - (1 - m)Bc_0(\ln y) / \omega^2 t]\} (dc / dx). \quad (21)$$

Отметим в заключение, что инкремент показателя преломления  $dn / dc$ , связывающий показатель преломления раствора  $n$  с концентрацией последнего, также является функцией давления [18]. На практике этой зависимостью, по-видимому, можно пренебречь, так как расчет дает поправку [11, 19], лежащую в пределах точности измерений.

### Экспериментальная часть

Образцами для исследования служили три опытные партии вторичных ацетатов целлюлозы с повышенной степенью полимеризации, полученные гомогенным ацетилированием хлопковой целлюлозы «Геркулес» в среде метиленхлорида. В качестве катализаторов в реакции этерификации и последующего гидролиза использовали серную и хлорную кислоты \* (таблица). Другие характеристики образцов, приведенные в таблице: содержание связанной уксусной кислоты  $\bar{A}$ , характеристическую вязкость  $[\eta]$  и парциальный удельный объем  $v$  в ацетоне — определяли по методикам, описанным ранее [12].

Некоторые характеристики исследованных образцов вторичных ацетатов целлюлозы

Образец	Катализатор		$A, \%$	$v, \text{см}^3/\text{г}$	$[\eta], \delta\lambda/\varepsilon$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$
	ацетилирование	гидролиз						
1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	54,4	0,689	2,80	65,8	118	177
2	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HClO}_4$	54,0	0,681	2,75	60,5	113	173
3	$\text{HClO}_4$	$\text{HClO}_4$	53,8	0,695	2,90	63,3	118	189

Изучение скоростной седиментации ацетатов целлюлозы в ацетоне проводили на ультракардиографе с воздушным приводом «Фиве» (ФРГ) при 48 000 об/мин в кюветах с толщиной слоя раствора 9 или 12 мм. Колебания температуры в ходе опыта не превышали  $\pm 0,2^\circ$ . Средняя температура каждого опыта отличалась от стандартной ( $25^\circ$ ) не более, чем на  $\pm 0,5^\circ$ , поэтому никаких дополнительных поправок не вводили. Градиент показателя преломления  $dn/dx$  регистрировали оптической схемой Фильпotta — Свенсона с фазоконтрастной пластинкой. Базовую линию раствора фотографировали в каждом опыте сразу же по достижении рабочей скорости [20] или снимали отдельно в опытах с растворителем. Диаграммы седиментации обрабатывали на измерительном микроскопе. Для исключения  $dn/dc$  и оптической константы прибора измеряли площадь под кривой градиента показателя преломления [16]. Для сокращения расчетных процедур вместо вычисления  $x_b$  использовали положение максимума

\* Ацетаты целлюлозы получены в НИИСС под руководством Н. Г. Шнайдер по разработанной ею технологии ацетилирования.

$x_m$ , что вполне допустимо, так как заметная асимметрия кривых  $dn/dx$  наблюдается только при сравнительно больших  $c_0$ , когда гидростатическое сжатие в значительной степени компенсируется секториальным разбавлением. С той же целью время начала седиментации находили из графика  $\lg x_m - t$  по диаграммам начальной стадии седиментации. Из наклона этих же прямых вычисляли коэффициенты седиментации  $s_m$  и из концентрационной зависимости последних определяли постоянную  $B$ , которая для всех образцов оказалась близкой  $0,12 \text{ дл/г·ед. седеберга}$ . Гидростатический параметр  $t$  рассчитывали по формуле (5) с  $\mu = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}\cdot\text{сек}^2/\text{г}$  [12].

Исследуемые образцы фракционировали из растворов в ацетоне дробным осаждением смесью гептана — ацетон в соотношении 1 : 1 по объему [5]. Следует отметить, что две первые фракции каждого из образцов 1 и 2 и первая фракция образца 3 плохо растворялись в ацетоне. Поэтому полного распределения  $W(\eta)$  получить не удалось. Выборочные измерения парциального удельного объема ряда полученных фракций дали отклонения от средней величины  $\delta$  для каждого из образцов, лежащие практически в пределах ошибки определения.

### Результаты и их обсуждение

Расчеты распределений седиментационных коэффициентов  $q_w(s)$  по формулам (20) и (21) на различных стадиях опытов показали, что влияние диффузии на форму распределения невелико. При малых временах в ряде случаев было отмечено только незначительное систематическое расширение границы в области малых  $s$  (рис. 1). Качественного учета это-

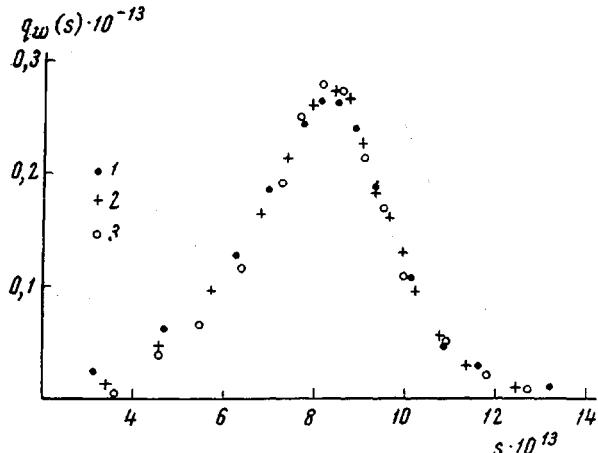


Рис. 1. Распределение седиментационных коэффициентов образца ацетата целлюлозы 3 в ацетоне при  $c_0 = 0,204 \text{ г/дл}$  на различных стадиях седиментации:  
1 — 2110; 2 — 2890; 3 — 3610 сек.

го эффекта не делали, ограничиваясь проведением слаженной кривой через экспериментальные точки, соответствующие самой поздней стадии опыта. На рис. 2, а показаны типичные графики интегрального распределения  $W(s)$ , найденные при различных концентрациях исходного раствора. Эти графики рассчитывали из соответствующих дифференциальных распределений  $q_w(s)$ , показанных на рис. 2, б, из которого не трудно заметить, что концентрация раствора оказывает сильное влияние не только на эффективную ширину распределения, но и на его асимметрию. Экстраполяцию к бесконечному разбавлению вели по обычной схеме, основываясь на интегральных кривых распределения седиментационных коэффициентов. При этом оказалось, что во всем исследованном интервале концентраций хорошо соблюдается линейная зависимость  $1/s_i$  от  $c_0$  для узловых точек распределения  $W(s)$  (рис. 3), что оправдывает применение уравнения (1) для описания седиментации полидисперсных ацетатов целлюлозы в ацетоне. Однако в отличие от некоторых изученных ранее систем [13] наклон прямых  $1/s_i - c_0$  заметно увеличивается по мере возрастания коэффициента седиментации «графических фракций». Такое поведение

указывает, по-видимому, на то, что система удалена от  $\theta$ -точки, или же оно связано с повышенной скелетной жесткостью ацетилцеллюлозы. Постоянство наклонов вблизи  $\theta$ -точки было обосновано некоторыми теорети-

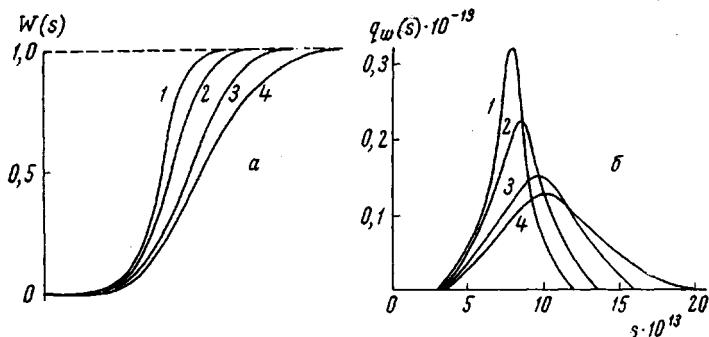


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) распределения седиментационных коэффициентов ацетата целлюлозы (образец 2) при различных начальных концентрациях растворов в ацетоне:

1 — 0,248; 2 — 0,166; 3 — 0,072 г/дл; 4 — экстраполяция к  $c_0 = 0$

ческими соображениями лишь для гибкоцепочных диеновых полимеров или сополимеров [21]. Тем не менее, эти изменения мало сказываются на вводимых поправках для одновременного исключения эффектов гидростатического сжатия и секториального разбавления, в чем нетрудно убедиться

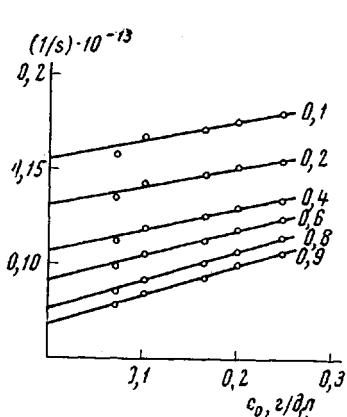


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость обратного коэффициента седиментации от начальной концентрации раствора по данным графического фракционирования интегральных распределений  $W(s)$ , три из которых показаны на рис. 2, а

Цифры у прямых соответствуют отрезкам оси ординат, рис. 2, а

Рис. 4. Распределения седиментационных коэффициентов ацетата целлюлозы (образец 1) в ацетоне, найденные с одновременным учетом эффектов гидростатического сжатия и секториального разбавления (1) и без поправки на гидростатическое давление (2)

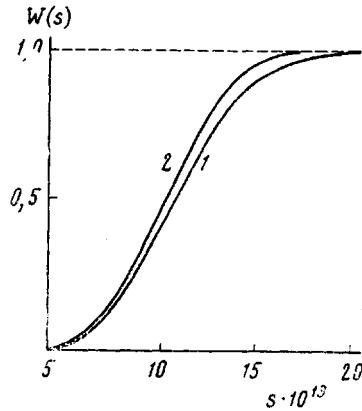


Рис. 4

прямым расчетом. Таким образом, предложенный метод учета этих эффектов позволяет с достаточной надежностью охарактеризовать распределение седиментационных коэффициентов в данной системе.

Чтобы оценить эффективность и целесообразность этого довольно громоздкого способа расчета, для одного из образцов было найдено распределение по коэффициентам седиментации с поправкой только на секториальное разбавление по закону (9) с расчетом  $s$  по формуле (6). Из рис. 4, где показаны результирующие распределения (т. е. при  $c_0 = 0$ ), полученные

двумя способами, видно, что пренебрежение гидростатическим сжатием приводит к заметному смещению кривой распределения в сторону меньших  $s_0$  и некоторому ее сужению.

Для расчета МВР из распределений по коэффициентам седиментации  $W(s_0)$  использовали ранее найденное [12] соотношение Марка — Куна — Хаувинка (МКХ) для константы седиментации

$$s_0 = 1,2 \cdot 10^{-14} M^{0,39}. \quad (22)$$

Результирующие дифференциальные кривые  $q_w(M)$  приведены на рис. 5, из которого видно, что МВР изученных образцов практически одно и то же. Об этом же свидетельствуют и значения среднечисленного  $M_n$ ,

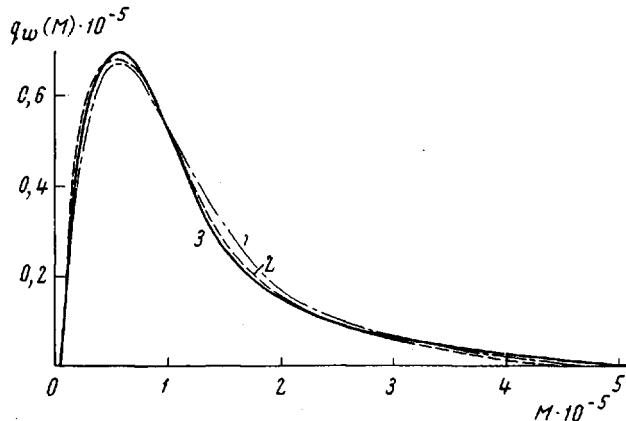


Рис. 5. Дифференциальные кривые МВР образцов ацетатов целлюлозы:

1 — образец 1; 2 — образец 2; 3 — образец 3

средневесового  $M_w$  и  $z$  — среднего  $M_z$  молекулярных весов, найденные при статистической обработке распределений  $W(M)$ . Более того, как следует из таблицы, отношения  $M_n : M_w : M_z$  близки  $1 : 2 : 3$ , что характерно для наиболее вероятного распределения по молекулярному весу. Таким образом, можно заключить, что в данной технологической схеме получения ацетилцеллюлозы идет статистический распад целлюлозных цепей, причем природа катализаторов при этерификации и гидролизе практически не влияет на характер деструкции.

Полученный экспериментальный материал позволил также осуществить проверку метода определения МВР ацетатов целлюлозы комбинацией распределения седиментационных коэффициентов с обычным фракционированием тех же образцов [9]. Метод можно проиллюстрировать на примере образца 2, распределение  $W(s_0)$  которого приведено на рис. 2, a, а ступенчатая интегральная кривая фракционирования, полученная из измерений характеристической вязкости фракций в ацетоне, — на рис. 6. Из этого рисунка можно заметить, что проведение плавной линии строго через середины вертикальных участков ступенек приводит к появлению двух перегибов на кривой распределения  $W([\eta])$  или, во всяком случае, к значительному искажению S-образной линии, характерной для распределения  $W(s_0)$  (рис. 2, a). Поэтому интегральное распределение  $W([\eta])$  на рис. 6 сглажено в соответствии с характером распределения  $W(s_0)$ . Переход к распределению  $W(M)$  осуществляется проведением на рис. 2, a и б горизонтальных секущих (например, через отрезки 0,1; 0,2 и т. д. оси ординат), которые дают «фракции»,  $[\eta]_i$  и  $s_{0i}$  каждой из которых в свою очередь соответствуют точкам пересечения линий с кривыми распределения  $W([\eta])$  и  $W(s_0)$ . Молекулярный вес  $M$  этих «графических фракций» по известным  $[\eta]$  и  $s_0$  легко найти, используя соотношение Флори — Ман-

делькерна [22], т. е. в этом случае отпадает необходимость в кропотливой работе по калибровке соотношений МКХ для характеристической вязкости и константы седиментации. Полученное МВР образца 2 (при постоянной в инварианте Флори — Манделькерна  $\Phi^{1/2}P^{-1} = 2,78 \cdot 10^{-6}$  [12]) показано на рис. 7. Там же для сравнения нанесены: распределение  $W(M)$ , полученное непосредственным пересчетом  $W(s_0)$  по формуле (22), и ступенчатое распределение по молекулярному весу, найденное по данным фрак-

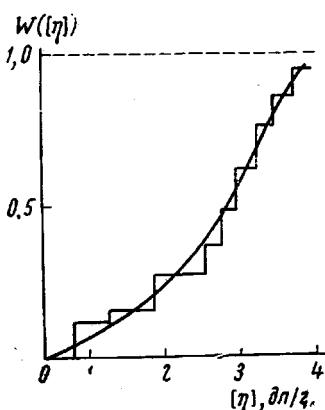


Рис. 6

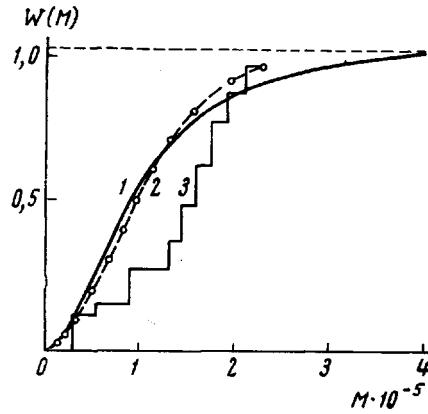


Рис. 7

Рис. 6. Интегральная ступенчатая кривая фракционирования образца 2

Рис. 7. Интегральные кривые молекулярновесового распределения образца 2, найденные различными методами:

1 — прямой пересчет из распределения по коэффициентам седиментации; 2 — комбинация фракционирования дробным осаждением с распределением по коэффициентам седиментации; 3 — прямой пересчет из распределений фракций по характеристической вязкости (рис. 6)

ционирования с определением  $M$  из характеристической вязкости по формуле [12]

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,82}. \quad (23)$$

Очевидно, что комбинация  $W([\eta])$  и  $W(s_0)$  даже при сравнительно грубом в данном случае фракционировании дает распределение по молекулярному весу, довольно близкое распределению, полученному методом скоростной седиментации. Напротив, МВР, найденное только по результатам этого же фракционирования, в значительной степени искажено. Аналогичные результаты были получены и для двух других образцов ацетилцеллюлозы.

В заключение выражаем признательность Билимовой Е. С., Герасимовой Н. П., Ногтевой К. К., выполнившим большую работу по фракционированию и измерениям плотности и вязкости растворов ацетатов целлюлозы.

### Выводы

1. Предложен усовершенствованный метод расчета распределений по коэффициентам седиментации для систем, где проявляются одновременно эффекты секториального разбавления и гидростатического сжатия. Метод основан на предположении, что процесс седиментации любой фракции в растворе смеси полимергомологов при заданной начальной концентрации смеси может быть описан уравнением Фудзиты [10] для изотермической седиментации гомодисперсного полимера при такой же начальной концентрации. Показана применимость этого метода для анализа распределений седиментационных коэффициентов ацетатов целлюлозы в ацетоне. Показано также, что пренебрежение влиянием гидростатического давления в данной системе при ультрацентрифугировании приводит к смещению распре-

деления седиментационных коэффициентов при бесконечном разбавлении в область меньших  $s_0$  и некоторому сужению распределения.

2. При помощи указанного метода найдены распределения по молекулярному весу трех образцов ацетилцеллюлозы, полученных гомогенным ацетилированием целлюлозы «Геркулес» в среде метиленхлорида с применением в качестве катализаторов в реакциях этерификации и гидролиза серной или хлорной кислоты. Показано, что МВР всех образцов близко наиболее вероятному распределению, что свидетельствует о статистическом распаде макромолекул целлюлозы в данном технологическом процессе переработки независимо от природы катализаторов.

3. Продемонстрирована возможность анализа распределения по молекулярному весу путем комбинации обычного фракционирования (с измерением  $[\eta]$  фракций) с распределением по коэффициентам седиментации без проведения предварительной работы по определению параметров в уравнениях МКХ для  $[\eta]$  и  $s_0$  [9]. Показано, что этот метод при слаживании интегральной кривой фракционирования в соответствии с характером распределения  $W(s_0)$  дает результатирующее распределение по  $M$ , близкое таковому, найденному непосредственным пересчетом из  $W(s_0)$ . Напротив, эти же результаты фракционирования без коррекции по данным скоростного ультрацентрифугирования могут привести к сильному искажению кривой МВР.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
17 III 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, Berichte, 63, 1503, 1930.
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
3. A. M. Sookne, H. A. Rutherford, H. Mark, M. Harris, J. Res. Nat. Bur. Standards, 29, 123, 1942.
4. F. Howlett, A. R. Urquhart, J. Text. Inst., 37, T89, 1946.
5. P. C. Scherer, R. B. Thompson, Rayon Synthetic Text., 31, 51, 1950.
6. A. J. Rosenthal, B. B. White, Industr. and Engng Chem., 44, 2693, 1952.
7. A. J. Rosenthal, B. B. White, J. Polymer Sci., 14, 159, 1954.
8. V. N. Schumaker, J. Polymer Sci., 36, 341, 1959.
9. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
10. H. Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, Acad. Press., N. Y.—L, 1962.
11. M. Wales, S. J. Rehfeld, J. Polymer Sci., 62, 179, 1962.
12. В. М. Голубев, С. Я. Френкель, Высокомолек соед., А9, 1897, 1967.
13. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 164, 1954.
14. N. Gralén, G. Lagergård, J. Phys. Chem., 56, 514, 1952.
15. H. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, Acad Press. N. Y.—L, 1959.
16. J. E. Blair, J. W. Williams, J. Phys. Chem., 68, 161, 1964.
17. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН ССР, 153, 1122, 1963.
18. R. L. Baldwin, K. E. Van Holde, Fortschr. Hochpol. Forsch., 1, 451, 1960.
19. I. H. Billick, J. Polymer Sci., 62, 167, 1962.
20. M. Kalfus, J. Mitus, J. Polymer Sci., 4, A-1, 953, 1966.
21. В. А. Гречановский, Диссертация, 1966.
22. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.

#### MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF SOME SAMPLES OF DIACETATE CELLULOSE

V. M. Golubev, S. Ya. Frenkel

#### Summary

By means of speed ultracentrifugation in acetone molecular weight distribution of three samples of diacetate cellulose has been studied. For calculation of sedimentation coefficients the method enabling to simultaneously exclude effects of hydrostatic compression and sectorial dilution with following linear extrapolation to infinite dilution has been proposed. The MWD has been found to be close to the most probable. Way of analysis of polydispersity by combination of distribution on sedimentation coefficients with usual fractionation of the samples without knowledge of parameters in Mark—Kuhn—Hauwink's equations for sedimentation constants and intrinsic viscosity has been demonstrated. The same results of fractionation without correction using speed sedimentation data show considerable distortion of MWD character.