

СКОРОСТНАЯ СЕДИМЕНТАЦИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

*B. M. Голубев, E. C. Билимова, H. H. Хин,
M. B. Прокофьева*

Для нахождения молекулярновесового распределения (МВР) эфиры целлюлозы широко используются различные методы фракционирования, основанные на зависимости растворимости цепных молекул от их молекулярного веса [1]. Однако эфиры целлюлозы (исключая, по-видимому, ее триэфиры), в отличие от обычных гомополимеров, часто представляют собой смесь макромолекул, отличающихся не только по молекулярному весу, но и по химическому составу и структуре [2], что особенно сильно влияет на растворимость. Поэтому обычное фракционирование, применимое для исследования полидисперсности большинства синтетических полимеров, может и не давать правильной картины распределения в производных целлюлозы, что наблюдалось, в частности, для ацетатов целлюлозы [3].

В то же время некоторая вариация химического состава и структуры макромолекул гораздо слабее сказывается на гидродинамических свойствах целлюлозных полимеров [4, 5]. Это в принципе дает возможность для анализа МВР этих полимеров использовать скоростную седиментацию в ультрацентрифуге, разумеется, при условии, что эти вариации мало влияют на парциальный удельный объем полимера и на инкремент показателя преломления в растворе.

В данном сообщении сравниваются результаты исследования полидисперсности оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) с помощью скоростной седиментации и фракционирования методом дробного осаждения.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны ОЭЦ WP-40 («Юнион Карбид Кемикл Компани») — образец 1 и опытная партия ОЭЦ — образец 2, полученная во Владимирском НИИСС. Некоторые исходные характеристики этих образцов — содержание оксиэтильных групп (ОЭГ), характеристическая вязкость $[\eta]$ и парциальный удельный объем v в воде при 25° — представлены в таблице.

Результаты измерений химического состава и вязкости, плотности и скоростной седиментации водных растворов ОЭЦ

Образец	ОЭГ, %	$[\eta]$, dL/g	v , cm^3/g	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$
1	30	3,6	0,688	43	99	155
2	34	4,8	0,690	76	153	266

Определение оксиэтильных групп проводили микроаналитическим методом, аналогичным предложенному Фукуда [6]. Удельную вязкость в воде в интервале концентраций 0,05—0,15 дL/g измеряли в вискозиметре Оствальда с капилляром длиной 17 см и диаметром 0,042 см. Градиент скорости в этом вискозиметре изменялся за счет установления различной высоты столба жидкости в трубке над капилляром. Плотность растворов определяли в бикапиллярном цикнометре объемом около 30 мл.

В качестве системы растворитель — осадитель при фракционировании ОЭЦ слу- жили вода и ацетон, соответственно [7]. Начальная концентрация раствора составляла 1%. Первый гелеобразный осадок отделяли от основного раствора центрифугиро- ванием, снова растворяли его в избытке воды и после добавления ацетона к этому второму раствору также центрифугированием выделяли первую фракцию. Осветлен- ный раствор смешивали с основным раствором и последующие 5—6 фракций получа- ли аналогичным путем. Остальные фракции отделяли без указанного выше переосаж-

дения. Полученные фракции обезвоживали сухим ацетоном [7] и сушили в вакууме при 70—90°.

Опыты по скоростной седиментации нефракционированных образцов ОЭЦ в воде вели на ультрацентрифуге ФИВЕ (ФРГ) с воздушным приводом в бисекториальной кювете с толщиной слоя раствора 13 мм при 51 000 об/мин. Температура в ходе опыта изменялась монотонно примерно на 0,5°, а ее среднее значение отличалось от стандартной (25°) обычно также не более, чем на половину градуса. Процесс седиментации регистрировали оптической схемой Фильпotta-Свенссона с фазоконтрастной пластиинкой [8].

Время начала седиментации находили из графика логарифма смещения границы в зависимости от времени [8]. Седиментационные диаграммы, соответствующие поздним стадиям опыта, с помощью проектора копировали в увеличенном виде на миллиметровую сетку. Расчет распределения седиментационных коэффициентов вели обычным способом [8], так как в водных растворах влиянием гидростатического сжатия можно пренебречь. Влияние диффузии на форму распределения было невелико и поэтому этот эффект также не учитывали.

Было исследовано по четыре раствора каждого образца в интервале концентраций 0,07—0,15 д.е./г. Экстраполяцию к бесконечному разбавлению вели согласно Гранену [8], используя интегральные кривые распределения седиментационных коэффициентов.

Результаты и их обсуждение

Определение содержания оксиэтильных групп с параллельными измерениями парциального удельного объема ряда фракционированных образцов показало, что наблюдающиеся различия в химическом составе макромолекул (до 3% по оксиэтильным группам) практически не влияют на их плотность. Далее, как показывают данные, полученные Брауном [7], изменениями инкремента показателя преломления в этих же условиях также можно пренебречь. Можно полагать, таким образом, что скоростное ультрацентрифугирование с достаточной надежностью может быть использовано для изучения полидисперсности ОЭЦ.

На рис. 1 показаны интегральные кривые МВР изученных образцов, найденные из распределений седиментационных коэффициентов с пересчетом последних по формуле [7]:

$$S = 1,0 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,46}$$

На этих же рисунках представлены результаты фракционирования ОЭЦ в виде интегральных ступенчатых кривых МВР. При расчете молекулярного веса фракций по их характеристической вязкости использовали формулу [7]

$$[\eta] = 1,03 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,70}$$

Как видно из рис. 1, в области больших молекулярных весов кривая фракционирования поворачивает в обратную сторону, т. е. разделение полимера в этой области идет вовсе не по молекулярному весу. Кроме того, на участке кривой до ее обратного хода имеется два перегиба, что соответствует двум максимумам на дифференциальной кривой МВР. Это не согласуется с данными скоростной седиментации, приводящей к унимодальным распределениям в изученных образцах ОЭЦ (рис. 2). Указанные искажения при фракционировании обусловлены, по-видимому, композиционной неоднородностью образцов. Действительно, среднее содержание оксиэтильных групп в высокомолекулярных фракциях (если взять их примерно 50% по весу) оказалось на 0,5 и 1,5% ниже, чем в низкомолекулярных, для образцов 2 и 1 соответственно. В то же время есть указания [7] на то, что растворимость ОЭЦ ухудшается с понижением степени замещения. Аналогичную картину наблюдали ранее и при фракционировании искусственной смеси двух образцов нитроцеллюлозы, заведомо отличающихся по степени замещения [9].

Расчеты среднечисленного M_n , средневесового M_w и z -среднего M_z молекулярных весов из кривых МВР, полученных с помощью ультрацентрифуги, свидетельствуют о том, что МВР изученных образцов однотипно и близко наиболее вероятному распределению [10]. Об этом же свидетельствует

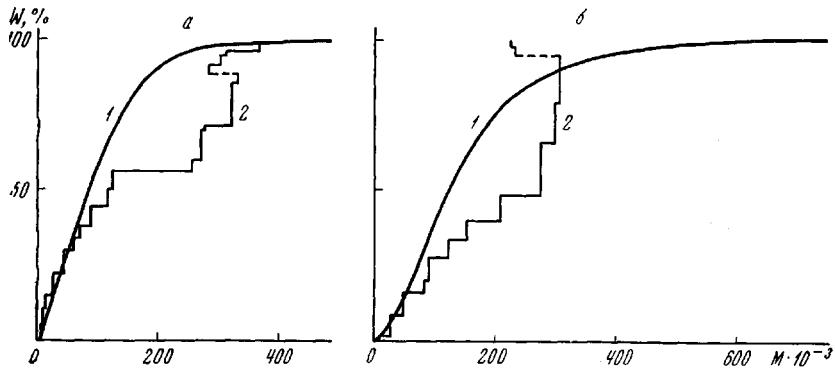


Рис. 1. Интегральные кривые МВР оксиэтилцеллюлозы, определенные скоростной седиментацией (1) и фракционированием (2), образцов 1 (а) и 2 (б)

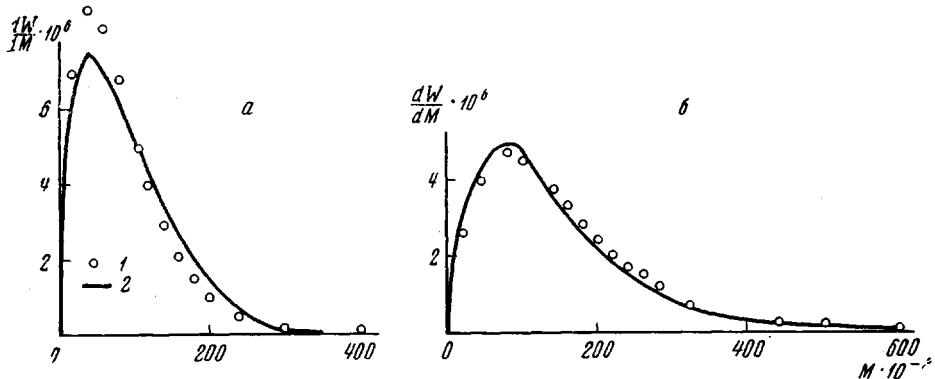


Рис. 2. Теоретические (1) и экспериментальные (2) дифференциальные кривые МВР оксиэтилцеллюлозы образцов 1 (а) и 2 (б). Экспериментальные кривые получены из данных скоростной седиментации

и сравнение дифференциальных кривых МВР с теоретическими распределениями, рассчитанными по формуле:

$$\frac{dW}{dM} = \frac{M}{M_n^2} e^{-M/M_n}$$

с использованием величин M_n , данных в таблице. Таким образом, исходя из полученных здесь результатов, можно заключить, что, как и в случае ацетатов целлюлозы [3], деструкция макромолекул целлюлозы в сумме на всех стадиях технологического процесса переработки ее в ОЭЦ идет по закону случая.

Выводы

- Показана возможность использования скоростного ультрацентрифугирования для анализа молекулярновесового распределения (МВР) оксиэтилцеллюлозы. Фракционирование полимера методом дробного осаждения ацетоном из водных растворов дает сильно искаженную картину МВР.

2. Статистический анализ данных, полученных на ультрацентрифуге, и сравнение их с теоретическими функциями распределения указывает на то, что МВР изученных образцов оксиэтилцеллюлозы однотипно и близко наиболее вероятному распределению.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
26 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов в полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
- Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
- В. М. Голубев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А10, 750, 1968.
- Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоид. ж., 20, 67, 1958.
- В. М. Голубев, Диссертация, 1967.
- M. Fukuda, Mikrochim. acta, 3, 448, 1960.
- W. Brown, Arkiv kemi, 18, 227, 1961.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
- V. Reiser, V. Masura, F. Kozma, Cellulose Chem. Technol., 1, 51, 1967.
- С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.

УДК 678.01:53:678.742

АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

А. М. Лобанов, Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская,
Б. И. Сажин

Исследование влияния надмолекулярной организации полимеров на их физические, в том числе электрические свойства представляет как научный, так и практический интерес.

В работе излагаются результаты изучения ориентационной вытяжки полиэтилена (ПЭ) низкой плотности на предпробивные явления (рост дендритов) и пробивное напряжение в резко неоднородном электрическом поле.

Неориентированные образцы ПЭ (индекс расплава 0,43 $\text{г}/10 \text{ мин.}$, степень кристалличности, определенная рентгенографически, $\sim 70\%$) размером $20 \times 10 \times 4 \text{ мм}$ вырезали из пластин, спрессованных при 160° . Ориентированные образцы тех же размеров вырезали из ориентированных путем вытяжки в 3—4 раза при комнатной температуре пластин. Электродами служили стальные иглы с радиусом закругления острия, равным $2 \pm 0,5 \text{ мк}$, которые вводили в образцы при комнатной температуре. В случае ориентированных образцов электроды вводили так, чтобы электрическое поле было направлено либо перпендикулярно, либо параллельно оси вытяжки. Расстояние между концами игл составляло $4 \pm 0,2 \text{ мм}$. Испытания проводили на переменном напряжении частотой 50 Гц ; для исключения «перекрытия» образцы во время опыта погружали в трансформаторное масло. Пробивное напряжение $U_{\text{пр}}$ определяли при подъеме напряжения со скоростью $2 \text{ кв}/\text{сек}$ при 20° .

Стойкость ПЭ к образованию дендритов определяли по описанной в [1] методике и оценивали величиной напряжения U_d , при котором в половине из испытанных образцов возникают дендриты при воздействии электрического поля в течение 1 часа. Наличие дендритов фиксировали визуально под микроскопом при увеличении в 84 раза.

Известно [1], что дендриты или древовидные « побеги » являются каналами неполного пробоя и возникают в полимерах в резко неоднородном электрическом поле при достижении определенных значений последнего.