

УДК 541.64:547.458.82:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИНИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

*Погодина Н.В., Лавренко П.Н., Поживилко Е.С.,
Мельников А.Е., Колобова Т.А., Марченко Г.Н.,
Цветков В.Н.*

Исследовано двойное лучепреломление в потоке, а также диффузия, седиментация и характеристическая вязкость в растворах 28 фракций динитрата целлюлозы с содержанием азота 12,1%. Сравнение полученных результатов с молекулярными характеристиками исследованных ранее образцов нитрата целлюлозы с другим содержанием азота показывает, что с увеличением содержания нитрогрупп возрастают как равновесная жесткость, так и абсолютное значение оптической анизотропии мономерного звена цепи нитратов целлюлозы.

Молекулярные исследования нитратов целлюлозы, отличающихся степенью нитрации, позволили обнаружить различия в равновесной жесткости молекул и в оптической анизотропии мономерных звеньев их цепей [1–3]. С целью количественного изучения влияния степени замещения нитратов целлюлозы на молекулярные характеристики макромолекул в настоящей работе в аналогичных условиях исследуются гидродинамические и динамооптические свойства образца нитрата целлюлозы (НЦ) с содержанием азота 12,1%.

Образец НЦ, полученный на основе хлопковой целлюлозы по схеме, описанной в работе [4], расфракционировали методом дробного осаждения гексаном из растворов в ацетоне на 28 фракций. Содержания азота по фракциям, определенные методом элементного анализа по Кильдалю, приведены в табл. 1. Среднее по фракциям значение степени замещения, рассчитанное по содержанию N, составляет $2,31 \pm 0,05$.

Гидродинамические свойства фракций НЦ исследовали в этилацетате марки ч. при 298К (плотность $\rho_0 = 0,898 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость $\eta_0 = 0,426 \cdot 10^{-3}$ кг/м·с) и в циклогексаноне при 294К ($\eta_0 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ кг/м·с).

Характеристические вязкости НЦ в циклогексаноне и в этилацетате $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0 / \eta_0 c)$ (η и η_0 – вязкости раствора и растворителя соответственно, c –

концентрация раствора) измеряли в вискозиметрах типа Оствальда и Эйгнера с параметрами, указанными в работе [3]. Градиентная зависимость вязкости не обнаружена. Экспериментальные значения $[\eta]$ в этилацетате и в циклогексаноне представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Среднее значение константы Хаггинса в этилацетате равно 0,43.

Коэффициенты поступательной диффузии D макромолекул НЦ в этилацетате измеряли по описанной ранее методике [3] на поляризационном диффузометре [5] в кюветах длиной $3,0 \cdot 10^{-2}$ и $5,0 \cdot 10^{-2}$ м по ходу луча. Среднее арифметическое значение инкремента преломления, рассчитанное по площади под диффузионной кривой и определенное на интерферометре ИТР-2 при длине волны 546 нм, составляло $\Delta n / \Delta c = 0,10 \pm 0,01$. Изучение концентрационной зависимости дифференциальных коэффициентов диффузии [6] $D = f(c)$ для фракций 1 и 29 (рис. 1) показало, что экспериментальные величины коэффициентов D , определенные при $c = (0,5-0,7)$ кг/м³, можно рассматривать как предельные значения D_0 при $c=0$, полученные с погрешностью 5–10 %. Поправки к экспериментальным значениям D , рассчитанные по уравнению $D = D_0(1 + k_D c)$, не превышали для высокомолекулярных фракций 8 % (для I фракции $k_D = 2,4 \cdot 10^{-1}$ м³/кг) и находились, следовательно, в пределах погрешности эксперимента. Значения коэффициентов поступательной диффузии при бесконечном разбавлении D_0 , полученные с учетом поправки на концентрационную зависимость, приведены в табл. 1.

Скоростную седиментацию НЦ в этилацетате исследовали на аналитической ультрацентрифуге модели 3170 («МОМ», Венгрия) в односекторной ячейке высотой $1,2 \cdot 10^{-2}$ м при скорости вращения ротора 670 об/с и регистрировали с помощью поляризационно-интерферометрической приставки [7] (двоение шпиков $0,055 \cdot 10^{-2}$ и $0,020 \cdot 10^{-2}$ м). Коэффициенты седиментации S рассчитывали из наклона прямолинейных зависимостей от времени t логарифма расстояния от оси вращения до мак-

суммы интерференционной кривой, отвечающего положению седиментационной границы. Зависимость S от концентрации раствора c , представленная для ряда фракций на рис. 1, отвечала уравнению $1/S=1/S_0(1+K_S c)$. Значения констант седиментации $S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S$ для этих фракций приведены в табл. 1. Установленная зависимость

$K_S = 0,046 \cdot S_0^{1.88}$ была использована для исключения влияния c на S при расчете S_0 остальных фракций по экспериментальным значениям S , полученным при минимальной доступной концентрации $c=0,2-0,3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Среднее значение отношения $K_S/[\eta]=0,6$ характерно и для других эфиров целлюлозы [8]. Из-за сильной зависимости S от c и «автосжатия» концентрационной границы установление неоднородности фракций по форме седиментационной кривой оказалось практически невозможным, несмотря на высокую чувствительность примененного для регистрации поляризационного интерферометра [7].

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций НЦ в этилацетате (298К)

Фракция, №	$P_i \cdot 10^3$, кг	N, %	$[\eta] \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$D_0 \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{17}$, $\text{Дж} \cdot \text{гол}^{-1} \cdot$ $\cdot \text{моль}^{-1/3}$
1	0,2000	12,04	10,40	1,15	16,4	813	3,35
2	0,1349	12,71	7,95	1,26	15,2	638	3,17
3	0,2368	11,83	8,70	1,24	13,4	616	3,10
4	0,2244	12,63	7,70	1,41	15,1	611	3,38
5	0,1248	11,93	7,25	1,45	13,3	523	3,23
6	0,1176	12,40	5,40	1,71	12,9	430	3,24
7	0,1349	12,35	7,80	2,02	12,0	340	4,00
8	0,1617	12,00	6,75	1,91	10,1	302	3,46
9	0,0899	11,98	6,07	1,90	10,0	303	3,33
10	0,0659	11,29	5,10	1,91	10,0	299	3,14
11	0,0541	12,04	5,15	2,07	10,5	289	3,38
12	0,0304	—	4,67	2,10	10,3	280	3,28
13	0,1616	12,95	5,00	2,11	10,0	270	3,34
14	0,0680	12,68	5,10	2,32	10,2	251	3,60
15	0,1625	11,83	4,36	2,21	9,1	235	3,19
16	0,0905	9,39	3,47	2,56	9,4	209	3,29
17	0,2777	13,24	4,17	2,50	9,1	208	3,41
18	0,1098	11,76	3,52	2,66	8,85	190	3,32
19	0,0803	13,30	3,72	2,82	8,2	166	3,43
20	0,0749	12,60	2,95	2,91	7,9	155	3,20
21	0,0918	12,49	2,79	3,13	7,2	131	3,20
22	0,0670	12,38	2,44	3,72	7,2	110	3,44
23	0,0766	12,68	2,02	4,09	7,2	100	3,44
24	0,0293	—	1,83	4,83	6,7	79	3,63
25	0,2205	8,51	1,72	6,06	6,3	71	3,59
26	0,0138	—	1,48	—	—	65 ***	—
27	0,0438	—	1,27	6,42	6,8	60	3,91
28	0,0124	—	0,63	—	—	22 ***	—
29 *	1,7835	—	9,00	1,5	13,5	513	3,57
30 **	2,5000	—	9,00	1,5	11,4	433	—

* Нефракционированный образец, дважды переосажденный.

** Нефракционированный образец до очистки.

*** Вычислено по уравнению Марка — Куна — Хаувинка $= ([\eta]/1,8 \cdot 10^{-5})^{1.25}$ (этилацетат), полученному для данных фракций НЦ в настоящей работе.

Измерения двойного лучепреломления в потоке проводили в растворах НЦ в циклогексаноне при 294К. Эффект регистрировали фотоэлектрическим методом, описанным в работах [6, 9]. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором (длина ротора по ходу светового луча $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, зазоры $\Delta R_1 = 0,2 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta R_2 = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}$).

Молекулярные массы фракций НЦ рассчитаны по уравнению Сведберга $M_{SD} = \frac{RT}{1-\nu\rho_0} \cdot \frac{S_0}{D_0}$ при значении удельного парциального объема $\bar{\nu} =$

$= 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, определенном пикнометрически. С использованием M_{SD} и весового содержания фракций P_i , представленных в табл. 1, построено ММР исходного образца НЦ (рис. 2). Оно бимодально и характеризуется параметрами неоднородности $M_w/M_n = 2,1$ и $M_z/M_w = 1,4$, которые уменьшились до значений 1,5 и 1,3 после очистки образца двукратным пере-

Таблица 2

Динамооптические характеристики фракций НЦ в циклогексаноне (294К)

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	x	$\left[\frac{x}{g \cdot c} \right] \cdot 10^5$	G	$\frac{[n]}{[n]} \cdot 10^6$, $M \cdot c^2 / kg$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^6$, $M \cdot c^2 / kg$	$\frac{[n] \cdot 10^{10}}{M^4 \cdot c^2}$, kg^2	$[n] \cdot 10$, M^3 / kg
1	813	152,8	-	-	28	27	240	8,60
2	688	129,3	-	-	25	25	190	7,50
3	616	115,8	14,0	0,33	27	27	210	7,80
4	611	114,9	-	-	25	25	170	6,90
5	523	98,3	7,7	0,22	29	27	220	7,60
6	430	80,8	6,3	0,35	28	26	130	4,70
8	302	56,8	6,1	0,42	26	27	140	5,40
9	303	57,0	-	-	26	27	140	5,40
10	299	56,2	3,0	0,26	28	27	120	4,25
11	289	54,3	5,2	0,40	27	27	135	5,00
15	235	44,2	2,3	0,25	26	26	110	4,30
17	208	39,1	2,0	0,26	28	25	113	4,10
18	190	35,7	1,8	0,32	26	25	83	3,30
20	155	29,1	1,2	0,31	24	24	68	2,80
21	131	24,6	1,3	0,41	21	23	54	2,60
23	100	18,8	0,8	0,47	25	24	46	1,90
24	79	14,9	0,5	0,56	18	19	22	1,20
25	71	13,3	0,6	0,78	21	21	25	1,20
26	65	12,8	0,3	0,4	22	22	28	1,30
27	60	11,3	0,3	0,52	22	25	24	1,10
28	22	4,1	-	-	16	17	9	0,55
29 *	513	81,4	3,0	0,82	25	27	200	7,90

* Нефракционированный образец, дважды переосажденный.

осаждением. Ширина ММР исходного образца НЦ значительно превосходит полимолекулярность исследованного ранее образца НЦ [3] ($M_w/M_n = 1,6$; $M_z/M_w = 1,3$), полученного на основе гомоцеллюлозы.

На рис. 3 представлены зависимости $[\eta]$, S_0 и D_0 от M_{SD} , которые могут быть описаны уравнениями

$$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-5} M_{SD}^{0,80} \text{ (этилацетат, } 21^\circ\text{)}$$

$$S_0 = 6,8 \cdot 10^{-11} M_{SD}^{0,40} \text{ (этилацетат, } 26^\circ\text{)}$$

$$D_0 = 3,9 \cdot 10^{-8} M_{SD}^{-0,60} \text{ (этилацетат, } 26^\circ\text{)}$$

$$[\eta] = 1,8 \cdot 10^{-5} M_{SD}^{0,80} \text{ (циклогексанон, } 21^\circ\text{)}$$

В табл. 1 приведены также значения гидродинамической постоянной A_0 , рассчитанные для всех фракций по уравнению [6] $A_0 = \eta_0 D_0 (M[\eta]/100)^{1/2} T^{-1}$. Среднее значение $A_0 = (3,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-17}$ Дж·град $^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2}$ не отличается от такового для исследованных ранее нитратов целлюлозы [2, 3] и многих других полимерных систем [6].

Характеристики равновесной жесткости молекул НЦ рассчитаны из гидродинамических данных с использованием теорий поступательного трения персистентных цепей [10, 11]. На рис. 4 представлена зависимость S_0 от M^h , из наклона которой и отсекаемого на оси ординат отрезка определены длина статистического сегмента Кугна и диаметр цепи согласно уравнению

$$\frac{S_0}{1 - \bar{v} \rho_0} = \frac{D_0 M_{SD}}{RT} = \frac{0,195}{\eta_0 N_A} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{1/2} M^h + \frac{0,105}{\eta_0 N_A} M_L \left(\ln \frac{A}{d} - \delta \right)$$

Здесь M_L — молекулярная масса единицы длины цепи (для НЦ со степенью замещения 2,31 равна $8,3 \cdot 10^{-16}$ кг/м); δ — численный коэффициент, равный 1,055 [11] или 1,43 [10]. Из наклона получаем $A = (200 \pm 30) \cdot 10^{-10}$ м, из отсекаемого отрезка $d = (7-10) \cdot 10^{-10}$ м.

Двойное лучепреломление в потоке Δn , избыточное над растворителем в растворах фракций НЦ в циклогексаноне, оказалось значительным по

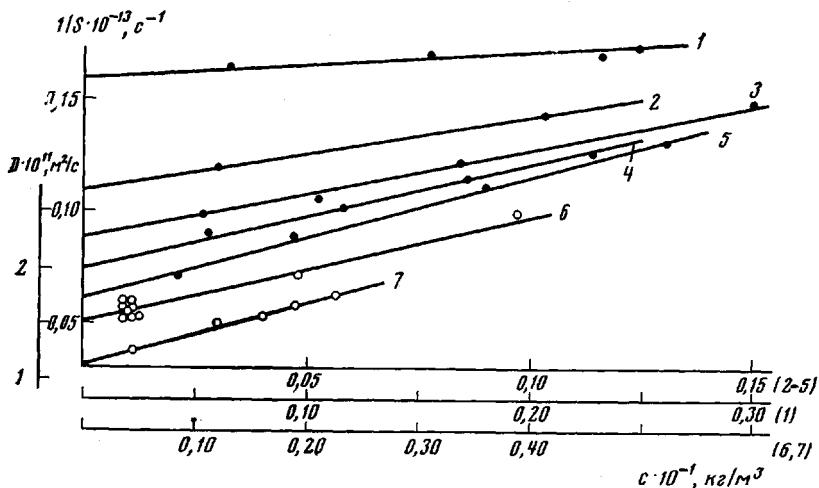


Рис. 1. Зависимость от концентрации коэффициентов седиментации S (1–5) и диффузии D (6, 7) для фракций 25 (1), 15 (2), 30 (3), 29 (4, 6), 1 (5, 7) НЦ в этилацетате при 25°

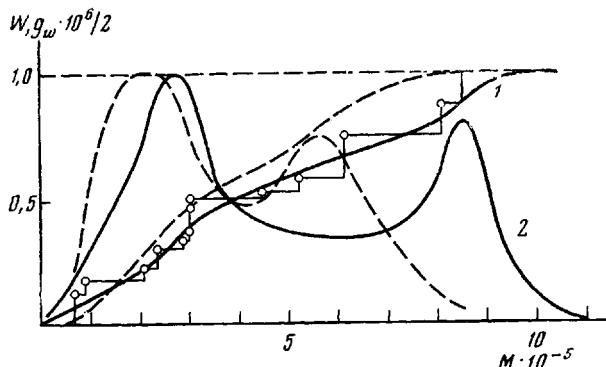


Рис. 2. Весовое нормированное ММР исходного образца НЦ в интегральной W (1) и дифференциальной g_w форме (2), построенное по данным фракционирования (штриховые линии – то же после очистки образца двукратным пересаждением)

величине и отрицательным по знаку. Ниже результаты динамооптических исследований приводятся лишь для фракций, обнаруживших линейную зависимость величины Δn и «нормальный» ход зависимости углов ориентации α (рис. 5) от градиента скорости g , что свидетельствует о молекулярной дисперсности исследованных растворов НЦ.

По начальным наклонам зависимостей $\Delta n = f(g)$ определены величины $\Delta n/gc\eta_0$, а по начальным наклонам кривых рис. 5 – значения $\left(\frac{\chi}{g}\right)_{g \rightarrow 0} = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{\pi/4 - \alpha}{g}$ при каждой концентрации c . Концентрационные

зависимости $\Delta n/gc\eta_0$ и χ/g для фракций НЦ представлены на рис. 6, а соответствующие экстраполированные к нулевой концентрации характеристические значения постоянной Максвелла $[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{gc\eta_0}$ и углов ориентации $\left[\frac{\chi}{g}\right] = \lim_{g \rightarrow 0} \left(\frac{\chi}{g}\right)$, а также значения приведенного двойного

лучепреломления $[n]/[\eta]$ и оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, величины $[n]/[\eta]$ возрастают в 16 раз при 37-кратном увеличении M и достигают в области больших M надежно определяемого значения $([n]/[\eta])_\infty = -27 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^2/\text{кг}$. Послед-

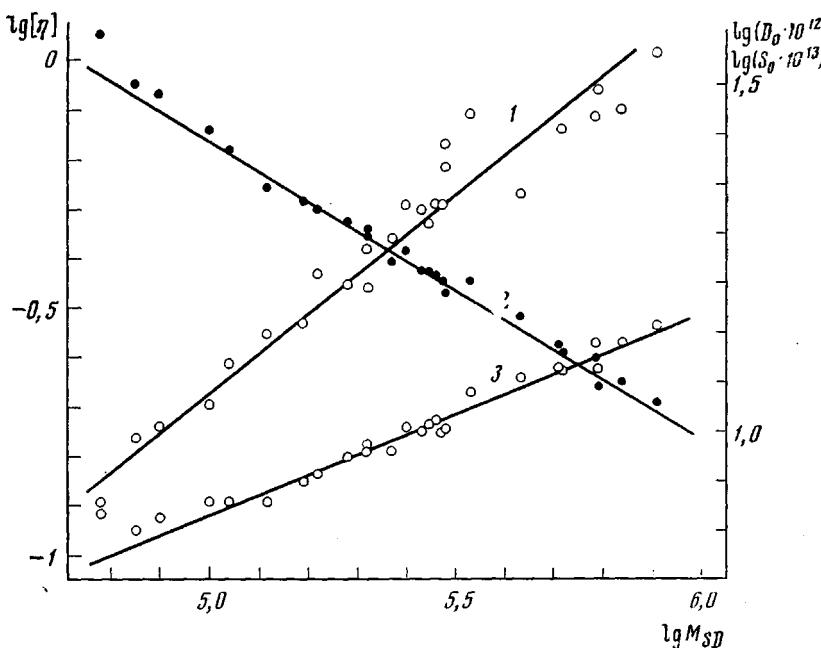


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ (1), D_0 (2) и S_0 (3) от молекулярной массы для фракций НЦ в этилацетате

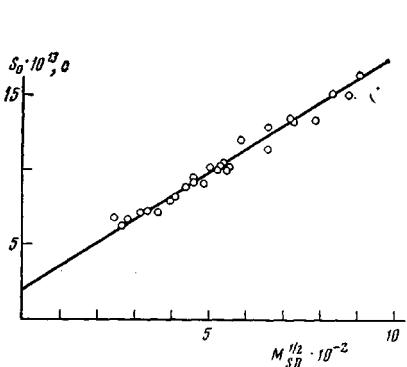


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость S_0 от $M^{1/2}$ для фракций НЦ в этилацетате

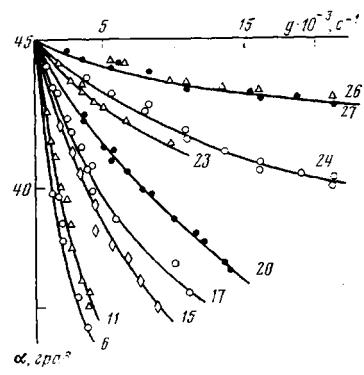


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости потока g для фракций НЦ в циклогексане (данные приводятся для растворов с минимальными использованными концентрациями НЦ (см. рис. 6). Здесь и на рис. 6 цифры у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 2

нему соответствует по формуле Куна

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kTn_s} (n_s^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2)$$

(где n_s — показатель преломления растворителя) оптическая анизотропия сегмента макромолекулы $\alpha_1 - \alpha_2 = -337,5 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ и мономерного звена $\Delta a = -8,4 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$. Оптическая анизотропия мономерного звена $\Delta a = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\lambda}{A}$

вычислена по значению $\alpha_1 - \alpha_2$ с использованием длины сегмента Куна $A = 200 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ по гидродинамическим данным при длине проекции мономерного звена $\lambda = 5,15 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Сравнивая полученные значения $\alpha_1 - \alpha_2$, Δa и A для молекул данного образца НЦ с соответствующими молекулярными характеристиками ис-

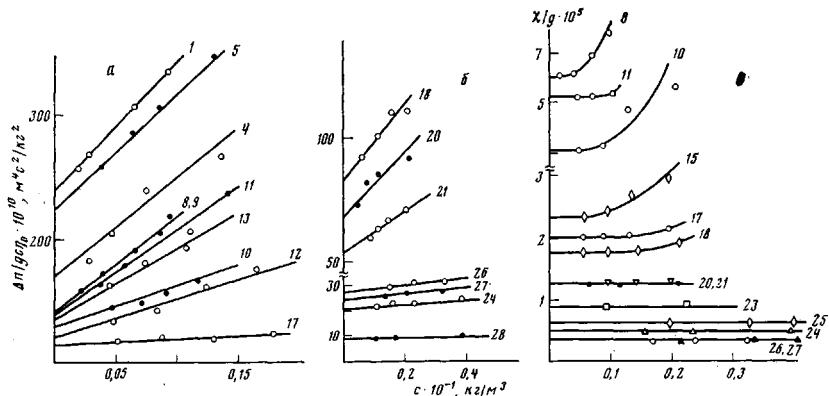


Рис. 6. Зависимость величины $\Delta n/gc\eta_0$ (а, б) и χ/g (в) от концентрации c для фракций НЦ в циклогексаноне

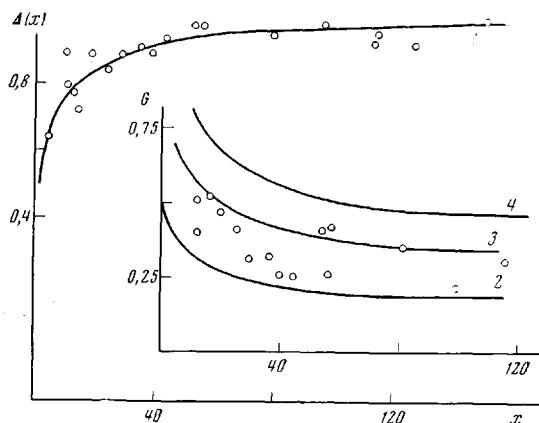


Рис. 7. Зависимость относительной величины $\Delta(x) = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ (1) и коэффициента G (2-4) от параметра x для фракций НЦ в циклогексаноне. 2 — по теории Нода — Хирста [12] без учета полидисперсности; 3, 4 — с учетом полимолекулярности образца по методу Петерлина [13] и Даума [14] при $w=1,5$ и $2,1$ соответственно

следованных ранее образцов НЦ с другими степенями замещения [1-3], можно сделать заключение, что для указанных образцов с увеличением содержания нитрогрупп возрастают как равновесная жесткость макромолекул A , так и абсолютное значение оптической анизотропии мономерного звена Δa цепи НЦ.

На рис. 7 точками представлена экспериментальная зависимость относительной величины $\Delta(x) = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от параметра жесткости $x=2M\lambda/M_0A$ при $M_0=266$ и $A=200 \cdot 10^{-10}$ м. Сплошной кривой изображена теоретическая зависимость для кинетически гибкой цепи с учетом локальной жесткости [12]. Общий вид экспериментальной зависимости рис. 7 соответствует ходу теоретической кривой $\Delta(x)$ Нода — Хирста [12]. Однако величина равновесной жесткости определяется при этом со значительной погрешностью ($A=(200 \pm 70) \cdot 10^{-10}$ м) и служит лишь подтверждением значения длины сегмента Куна, полученного из гидродинамических данных.

На рис. 7 точками представлены также коэффициенты G_w , рассчитанные по экспериментальным значениям $[\chi/g]$ и $[\eta]$ в циклогексаноне по уравнению

$$G_w = [\chi/g] \cdot RT/M[\eta]\eta_0$$

Сплошными кривыми изображены зависимости G от x согласно Нода — Хирсту [12], корректированные на полидисперсность [3, 13, 14] по уравнению

$$G_w = \frac{n!(n+2a+1)!}{(n+1)[(n+a)!]^2} \cdot G$$

Здесь G и G_w — значения коэффициента по теории Нода — Хирста без учета и с учетом полимолекулярности по методу Петерлина [13] и Даума [14]; $n=1/(W-1)$, $W=M_w/M_n$, а показатель степени в уравнении Марка — Купа — Хаувинка, определенный для исследованных фракций, $a=-0,80$. Экспериментальные величины G для большинства фракций НЦ располагаются ниже кривых 3 и 4, соответствующих нефракционированному образцу до очистки переосаждением ($W=2,1$, кривая 4) и после переосаждения ($W=1,5$, кривая 3). Это указывает на меньшую полидисперсность фракций $W<1,5$ по сравнению с полимолекулярностью нефракционированного образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погодина Н. В., Тарабукина Е. Б., Старченко Л. В., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2219.
2. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Евлампиева Н. П., Мельников А. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1252.
3. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2453.
4. Thinius K., Thummel W. B. Beitrag zur polymeranalogen Umsetzung der Cellulose zu Cellulosenitrat.— Makromolek. Chem., 1966, B, 99, S. 117.
5. Цветков В. Н. Ж. эксперим. и теорет. физики, 1951, т. 21, № 6, с. 701.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 382.
7. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1575.
8. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. Высокомолек. соед., Б, 1977, т. 19, № 11, с. 859.
9. Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
10. Hearst I. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
11. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
12. Noda I., Hearst I. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 6, p. 2342.
13. Peterlin A. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 1, p. 224.
14. Daum U. J. Polymer Sci., A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 141.

Научно-исследовательский институт
физики Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
11.XI.1980

HYDRODYNAMIC AND DYNAMOOPTICAL PROPERTIES OF CELLULOSE DINITRATE IN SOLUTIONS

*Pogodina N. V., Lavrenko P. N., Pozhivilko K. S.,
Mel'nikov A. B., Kolobova T. A., Martchenko G. N.,
Tsvetkov V. N.*

Summary

The flow birefringence, diffusion, sedimentation and intrinsic viscosity of solutions of 28 fractions of cellulose dinitrate with 12.1% content of nitrogen have been studied. The results obtained were compared with molecular characteristics of cellulose dinitrate samples with another nitrogen content studied earlier. The increase of the equilibrium rigidity and the modulus of optical anisotropy of the monomer unit with increasing of nitrogen content was found.