

УДК 541.(64+18):547.458.82

**СЕДИМЕНТАЦИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ И УМЕРЕННО
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Павлов Г. М., Френкель С. Я.

Исследована скоростная седиментация растворов жесткоцепных макромолекул нитрата целлюлозы в этилацетате в широком интервале макромолекулярных масс $(960-60) \cdot 10^3$ и концентраций $0 \leq c[\eta] \leq 12$. Концентрационная зависимость коэффициента седиментации S во всей области исследованных концентраций может быть интерпретирована на основе теории Бюргерса. Данные, полученные в области $0 \leq c \leq c^* = [\eta]^{-1}$, позволяют разумно оценить макромолекулярную массу исследованных фракций. Наблюдается также качественное согласие с теорией де Женна - Брохарда в области $c > c^*$, где независимо от ММ $S \sim c^{-\alpha}$, а $\alpha = 0,43 \pm 0,01$.

Исследование концентрационной зависимости коэффициента седиментации S , во-первых, служит для определения характеристик изолированной макромолекулы (S_0 , ММ, коэффициента поступательного трения f_0) [1], во-вторых, представляет собственный интерес при изучении межмолекулярных взаимодействий в растворе полимера и закономерностей седиментации в широкой области концентраций [1-4]. В последнее время резко возрос интерес к исследованиям поведения макромолекул в умеренно концентрированных растворах [5-7]. Это связано как с получением новых экспериментальных результатов, так и с развитием теории.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследований скоростной седиментации фракций нитрата целлюлозы (НЦ) средней степени замещения ($x=2,7$) со следующими характеристиками: удельный парциальный объем $\bar{v}=0,59 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, инкремент показателя преломления $dn/dc=0,10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$, параметр Хаггинса $K'=(0,47 \pm 0,04)$ в этилацетате с плотностью $\rho_0=897,9 \text{ кг}/\text{м}^3$ и вязкостью $\eta_0=0,419 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$. Все величины приведены при 21° . Условия проведения седиментационных экспериментов для этого образца были описаны ранее [8].

Разбавленные растворы. Концентрационная зависимость S , как известно, описывается на основе уравнения, полученного Бюргерсом для непроницаемых сфер [9] и применимого при изучении седиментации макромолекул [1],

$$S^{-1}=S_0^{-1}(1+\Lambda\Phi+\Lambda_i\Phi^2+\dots)=S_0^{-1}(1+K_s c+K_{s'} c^2+\dots), \quad (1)$$

где Φ — объемная доля седиментирующих частиц, а Λ и Λ_i — численные коэффициенты. Коэффициенты K_s и $K_{s'}$ являются функциями удельного объема макромолекулярного клубка в растворе $K_s=\Lambda(N_A/M)v$; $K_{s'}=-\Lambda_i(N_A/M)^2v^2$, где v — объем макромолекулярного клубка, N_A — число Авогадро. Поэтому K_s и $K_{s'}$ можно связать с другими величинами, зависящими от размеров клубка, например с $[\eta]$ [10]. Тогда отношение S_0/S может быть представлено как функция безразмерного параметра $c[\eta]$ (рис. 1). В интервале $0 \leq c[\eta] \leq 10$ экспериментальные данные для НЦ в этилацетате хорошо описываются уравнением $S_0/S=1+0,56c[\eta]-2,7 \cdot 10^{-2}(c[\eta])^2+\dots$. В области разбавленных растворов ($c[\eta] \leq 1$) ограничиваются линейным членом по концентрациям и получают величины S_0 и K_s . Как было показано в работе [11], величины K_s и S_0 связаны в случае выполнимости соотношения $S_0=K_s M^b$ следующим выражением:

$$K_s=\gamma_s S_0^{2-3b/b},$$

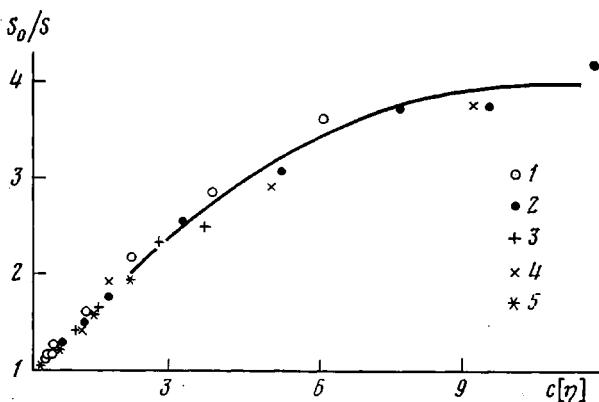


Рис. 1. Зависимость S_0/S от $c[\eta]$ для фракций 1 (1), 3 (2), 41 (3), 14 (5) НЦ в этилацетате и для нефракционированного образца (4)

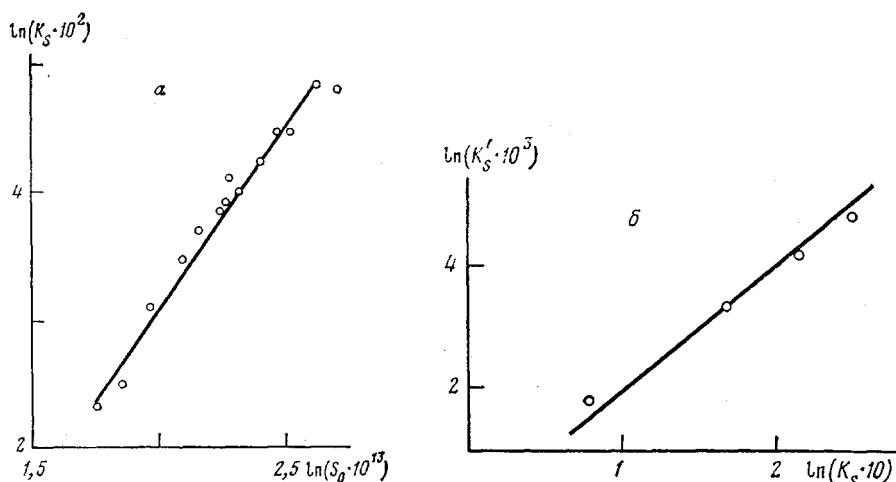


Рис. 2. Зависимость $\ln K_s$ от $\ln S_0$ (а) и $\ln K_s'$ от $\ln K_s$ (б)

где γ_s — в первом приближении не зависящий от M параметр. Из наклона прямой $\ln K_s$ от $\ln S_0$ (рис. 2, а) получаем $\beta=0,35 \pm 0,02$, что согласуется с независимо определенной величиной $\beta=0,34$ в работе [8]. Поскольку K_s есть функция удельного объема макромолекулярного клубка, т. е. $K_s \sim \sqrt{\langle h^2 \rangle} / M$, а $S_0 \sim M / \langle h^2 \rangle^{1/2}$, то очевидно, что $S_0^{-1/2} K_s^{-1/2} \sim M$ ($\langle h^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами цепи). Отсюда следует принципиальная возможность оценки M . Впервые на это было указано в работе [10]. Недавно в работе [12] из рассмотрения потоков вещества в ячейке ультрацентрифуги также было получено соотношение (уравнение 18 в работе [12]), позволяющее определить M по экспериментальным величинам S_0 , K_s и \bar{v} . Это соотношение можно переписать для нашего случая в виде

$$M = C \pi N_A (\eta_0 / 1 - \bar{v} \rho_0)^{1/2} S_0^{1/2} K_s^{1/2}, \quad (2)$$

где $C=9$ [12]. Соотношение (2) лишь численным коэффициентом отличается от приведенного в работе [10], где $C=4,85$. При этом если вместо величины $\gamma=K_s / [\eta]=1,7$, полученной в работе [10] для гибких непротекаемых макромолекул на основе теории Бюргерса, использовать экспериментально полученное значение для НЦ $\gamma=0,56 \pm 0,06$, то вместо $C=4,85$ необходимо будет взять $C=8,5$.

В таблице приведены M , рассчитанные по формуле (2) и M_{sd} , полученные для тех же фракций абсолютным методом, на основе независимых измерений коэффициентов поступательной диффузии [13] и S_0 [8]. Видно, что величины M и M_{sd} удовлетворительно согласуются друг с другом.

Очевидно, что формула (2) аналогична по смыслу использованию гидродинамического инварианта A_0 [1] для расчета M по S_0 и $[\eta]$.

$$M = (R/A_0)^{1/2} (\eta_0/1 - \bar{v}\rho_0)^{1/2} S_0^{1/2} [\eta]^{1/2}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Сравнение формул (2) и (3) приводит к выражению

$$A_0 = R/(\pi N_A)^{1/2} (C^2 \gamma)^{-1/2} \quad (4)$$

Используя экспериментальное значение $\gamma=0,56$ и $C=9$, получаем $A_0=15,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/град, что близко к среднему значению $A_0=15,0 \cdot 10^{-17}$, рассчитанному из величин S_0 , D_0 , $[\eta]$ и \bar{v} [8] для НЦ в этилацетате.

Некоторые гидродинамические характеристики и молекулярные массы фракций целлюлозы

Фракция, №	$[\eta]^*$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$S_0^* \cdot 10^{12}$, с	K_s^* / S^* , $\text{м}^3/\text{кг}$	$M \cdot 10^{-3}$	$M_{SD}^* \cdot 10^{-3}$	$-K'_s \cdot 10^2$, $\text{м}^6/\text{кг}^2$	$-\gamma' \cdot 10^2$
1	2,0	15,1	1,22	960	983	12	3,0
2	1,87	13,9	1,25	830	822	—	—
3	1,74	12,4	0,87	580	658	6,6	2,2
4	1,35	11,8	0,87	540	600	—	—
5	1,25	11,1	0,69	440	444	—	—
6	1,00	9,8	0,61	340	342	—	—
7	0,93	9,7	0,50	310	300	—	—
8	0,83	9,5	0,47	290	260	—	—
9	0,75	8,7	0,40	230	228	—	—
10	0,55	8,2	0,32	190	191	—	—
11	0,47	7,2	0,22	130	143	0,6	3,0
12	0,29	6,4	0,12	80	106	—	—
14	0,19	5,8	0,10	60	63	—	—
Нефракционированный образец	1,0	10,2	0,54	340	335	2,8	2,8

* Данные работы [8].

По-видимому, этот способ оценки M применим для достаточно быстро седimentирующих полимеров. Однако при использовании формулы (2) необходимо помнить, что априори значение коэффициента C неизвестно.

Область умеренно концентрированных растворов. При увеличении концентрации полимера в растворе увеличивается межмолекулярное взаимодействие, что оказывает влияние на величины S . Концентрация, при которой начинается перекрывание клубков, может быть определена как $c^* = [\eta]^{-1}$ [1]. При увеличении концентрации необходимо учесть следующий член в уравнении (1). По Бюргерсу $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$, где λ_1 и λ_2 — коэффициенты, определяющие соответственно эффективную вязкость и противоток в седиментации, а $\Lambda_1 = \lambda_1 \cdot \lambda_2$. Если всегда $\Lambda > 0$, то знак Λ определяется знаком λ_2 , характеризующим специфику гидродинамических взаимодействий при седиментации в замкнутой ячейке. Из экспериментальных данных можно определить $K_s' \sim \Lambda_1$. Величины K_s' отрицательны, что соответствует и полученным ранее экспериментальным результатам для эфиров целлюлозы [14–16]. Знак K_s' свидетельствует, что межмолекулярные взаимодействия, связанные с противотоком растворителя, в данном случае положительны, т. е. наблюдается увлечение седиментирующими макромолекулами своих соседей. Из уравнения (1) следует, что $K_s' \sim K_s^2$. Экспериментальные данные приводят к зависимости, изображенной на рис. 2, б, где прямая проведена с наклоном, равным 2. Кроме того, очевидно, что отношение $K_s'/[\eta]^2 = \gamma'$, как и $K_s/[\eta]$, является безразмерной величиной, и в первом приближении γ' не зависит от M . Как видно из таблицы, для НЦ в этилацетате, среднее значение $\gamma' = -(2,7 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$.

В области $c > c^*$ седиментацию макромолекул было предложено также описывать в терминах потока растворителя сквозь пористую сетку полимера [2, 17, 18]. В работах [2, 18] установлена связь между S и прони-

даемостью K_n среды

$$K_n = \frac{S}{c} \frac{\eta}{1-\bar{\nu}\rho} \quad (5)$$

Проницаемость K_n определяется геометрией пор среды и может быть оценена для некоторых простейших моделей [2]. При $c \rightarrow 0$ формула (5) не дает конечного значения S_0 и поэтому не может описывать седиментацию в области $c \rightarrow 0$ [2, 18].

В последние годы развивается теория умеренно концентрированных растворов, основанная на аналогиях, существующих между задачами фи-

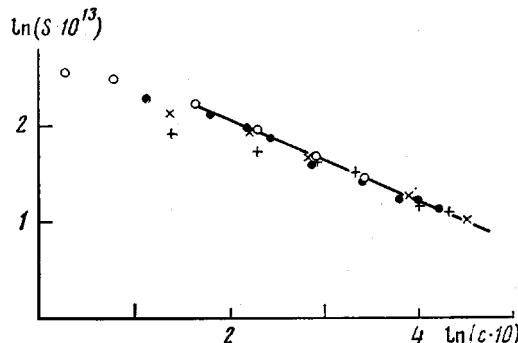


Рис. 3. Зависимость $\ln S$ от $\ln c$ для фракций НЦ
(обозначения те же, что и на рис. 1)

зики полимерных растворов и физики ферромагнетиков [5–7]. Эта теория находит свое подтверждение в уже полученных экспериментальных результатах [3, 5, 19–21]. В области $c > c^*$ раствор представляют состоящим из блобов [21], непроницаемых для растворителя, и каналов, по которым растворитель обтекает блобы. В частности, для S при $c > c^*$ получен результат [7], показывающий, что S не зависит от M и при этом $S \sim c^{-\alpha}$. Для макромолекул в θ -условиях теория дает $\alpha=1$, а в термодинамически хороших растворителях $\alpha=0,5$.

Рассматриваемые данные касаются седиментации жесткоцепного полимера, каковым является НЦ, при этом внутримолекулярные объемные эффекты весьма малы (т. е. внутриклубковые условия близки к θ -условиям). Из рис. 3 следует, что S независимо от значений M при достаточно больших c подчиняется закону $S \sim c^{-\alpha}$, причем для НЦ $\alpha=0,43 \pm 0,01$. Таким образом, наблюдается качественное согласие с предсказаниями теории [7]. Эта теория, как и представления о пористой среде, не распространяется на область $c \rightarrow 0$.

При переходе к гибкоцепным полимерам, особенно в хороших растворителях, могут, в принципе, возникнуть дополнительные осложнения, связанные с тем, что при увеличении c размеры клубков монотонно убывают, стремясь к θ -размерам при $c > c^*$ [21, 22]. Очевидным образом это приводит к непостоянству коэффициентов K_s , K'_s в уравнении (1), которые сами должны зависеть от концентрации. В самом деле, соотношение (1) при пренебрежении противотоком растворителя сводится к следующему:

$$f(c) = f_0(1 + K_f c + K'_f c^2 + \dots), \quad (6)$$

где $K_f \neq K_s$. Но $f_0 = P \eta_0 (h_0^2)^{1/2}$ (η_0 – вязкость растворителя, $P=5,11$), а при конечной концентрации $c < c^*$ среднеквадратичные размеры из-за поджатия клубков несколько уменьшаются $(h_c^2) < (h_0^2)$ и соответственно меньше становится «микроскопический» стоксов коэффициент $f_c < f_0 (f(c) \neq f_c)$. Иными словами, при желании пользоваться постоянными коэффициентами K_f (или K_s) соотношение (6) следовало бы записать в форме

$$f(c) = f_0 [1 + K_f (f_c/f_0) c + K'_f (f_c/f_0)^2 c^2 + \dots], \quad (6a)$$

вряд ли удобной для употребления. Аналогичную поправку следовало бы ввести и в уравнение (1). Поскольку все рассмотренное выше в равной мере относится и к уравнению Хаггинаса для характеристической вязкости, простая взаимосвязь между K_s и $[\eta]$ при очень больших разбавлениях и в не слишком хороших растворителях должна приблизительно удовлетворяться.

Полужесткие же макромолекулы, для которых $d(h^2)/dc \approx 0$ (во всяком случае при $c \leq c^*$), должны седиментировать при конечных концентрациях $c \leq c^*$ в более строгом соответствии с соотношением (6). С этим может быть частично связано завышенное значение параметра C в соотношении (2) по сравнению с литературными данными для гибкоцепных макромолекул. Кроме того, вклад противотока растворителя в концентрационные эффекты при седиментации должен быть ослаблен из-за частичной протекаемости полужестких макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. Mijnlieff P. F., Jaspers W. J. M. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, № 6, p. 1837.
3. Pouyet G., Dayantis J. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 293.
4. Mulderije J. J. H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1526.
5. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannik G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
6. Des Cloizeaux J. J. Phys., 1975, v. 36, № 1, p. 281.
7. Brochard F., de Gennes P. G. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 1157.
8. Павлов Г. М., Коэльо А. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 284.
9. Burgers J. M. Proc. Ned. Acad. Wet., 1942, v. 45, № 2, p. 126.
10. Wales M., van Holde K. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 1, p. 81.
11. Павлов Г. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 178.
12. Rowe A. J. Bioroumper, 1977, v. 16, № 11, p. 2595.
13. Погодина Н. В., Поживило К. С., Мельников А. Б., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2454.
14. Jullander I. Arkiv kemi, mineralogi geol. A, 1945, v. 21, № 8, p. 1.
15. Hunt M. L., Newman S., Scheraga H. A., Flory P. J. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 9, p. 1278.
16. Sundelof L. O., Nystrom B. Polymer Letters, 1977, v. 15, p. 377.
17. Signer R., Egli H. Recueil trav. chim., 1950, v. 69, № 1, p. 45.
18. Fessler J. H., Ogston A. G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 2, p. 667.
19. Richards R. W., Maconnachie A., Allen G. Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 266.
20. Chu B., Nose T. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 347.
21. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
22. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 63.

Институт физики при Ленинградском
государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
4.XII.1981

Институт высокомолекулярных
седиментаций АН СССР

VELOCITY SEDIMENTATION OF DILUTE AND MODERATELY CONCENTRATED SOLUTIONS OF CELLULOSE NITRATE

Pavlov G. M., Frenkel' S. Ya.

Summary

The velocity sedimentation of solutions of rigid macromolecules of cellulose nitrate in ethyl acetate has been studied in the wide range of molecular masses ($960-60 \cdot 10^3$) and concentrations $0 \leq c \cdot [\eta] \leq 12$. The concentrational dependence of coefficient of sedimentation S in all the range of concentrations can be interpreted on the basis of Bürgers theory. The data obtained in the region: $0 \leq c \leq c^* = [\eta]^{-1}$ permit to evaluate MM of studied fractions. The qualitative coincidence with de Genes-Brochard theory is observed in the $c > c^*$ region, where $S \sim c^{-\alpha}$ for all MM, and $\alpha = 0.43 \pm 0.01$.