

УДК 541.64:547.458.82:539.199

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА**

*Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. А.,
Смирнов Е. П., Диденко С. А., Марченко Г. Н.,
Цветков В. Н.*

Исследованы характеристическая вязкость, поступательная диффузия и скоростная седиментация для фракций и нефракционированных образцов нитрата целлюлозы со средним содержанием $[N]=12,4$ (НЦ-1) и 7,5% (НЦ-2). Исследования НЦ-1 выполнены в этилацетате при 298 К, НЦ-2 — в системе ДМАА с добавкой 6% LiCl при 298 К. Из поступательного трения определены величины сегмента Куна (260 ± 40) $\cdot 10^{-10}$ м для НЦ-1 и (150 ± 30) $\cdot 10^{-10}$ м для НЦ-2 и величина гидродинамического попечника молекул (12 ± 5) $\cdot 10^{-10}$ м для обоих образцов. Величины сегмента Куна, определенные из вискозиметрических данных построением зависимостей $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от M^n , практически совпадают с данными, полученными по поступательному трению.

Молекулы нитратов целлюлозы (НЦ), как и других производных целлюлозы, характеризуются повышенной скелетной жесткостью [1–6]. Изучение гидродинамических и оптических свойств НЦ с различным содержанием азота $[N]=10,7$ – $13,4\%$ [2–6] приводит к выводу об изменении равновесной жесткости их молекул при изменении степени замещения. В продолжение этих исследований изучены гидродинамические свойства двух образцов НЦ с $[N]=12,4$ (НЦ-1) и 7,5% (НЦ-2).

Образец НЦ-1 расфракционирован на 10 фракций дробным осаждением из раствора в ацетоне с исходной концентрацией $c=0,55 \cdot 10^{-3}$ кг/дл. В качестве осадителя использовали гексан. Образец НЦ-2 был разбит в общей сложности на 9 фракций высаживанием диоксаном из двух растворов образца в ДМАА с добавкой 6% LiCl при начальных концентрациях нитрата целлюлозы $c=0,5 \cdot 10^{-3}$ (получено 4 фракции) и $0,4 \cdot 10^{-3}$ кг/дл (получено 5 фракций). По данным элементного анализа, в полимере, высаженном из раствора в ДМАА с добавкой 6% LiCl и отмытом от соли, хлора не имеется. Содержание азота для исходных нефракционированных образцов и отдельных фракций по результатам элементного анализа приведено в табл. 1 и 2.

Исследование гидродинамических свойств (характеристической вязкости, поступательной диффузии и скоростной седиментации) проводили для НЦ-1 в этилацетате ($\rho_0=0,899 \cdot 10^3$ кг/м³, $\eta_0=0,44 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²) и для НЦ-2 в ДМАА с добавкой 6% LiCl ($\rho_0=0,993 \cdot 10^3$ кг/м³, $\eta_0=3,15 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²), все измерения проводили при одной температуре 298 К.

Измерения характеристической вязкости проводили стандартным методом в вискозиметрах Оствальда со временем течения этилацетата 47,9 с (использован для НЦ-1) и со временем течения ДМАА с добавкой 6% LiCl 63,5 с (использован для НЦ-2). Зависимости величин приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации были линейными, данные для образца НЦ-2 представлены на рис. 1. Характеристические вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса k' представлены в табл. 1 и 2 для фракций и нефракционированных образцов НЦ-1 и НЦ-2 соответственно.

Измерения коэффициентов диффузии D выполняли на поляризационном диффузометре [7] с величиной двоения шпатов $0,098 \cdot 10^{-2}$ м в кювете длиной $5 \cdot 10^{-2}$ м по ходу луча. Концентрации растворов не превосходили $0,07 \cdot 10^{-3}$ кг/дл, что позволяло считать измеренные величины коэффициентов диффузии близкими к предельным значениям D_0 , соответствующим $c \rightarrow 0$. Обработку диффузионных интерферограмм проводили по методу площадей и максимальных ординат [7]. На рис. 2 представлены экспериментальные графики зависимостей $2\sigma^2=1/k$ от времени опыта t для образца НЦ-2, где σ^2 — дисперсия диффузионной кривой. Коэффициенты диффузии рассчитывали из наклона графиков согласно уравнению $1/k=4Dt$. По величинам площадей под интерференционными кривыми находили величины инкрементов показателей преломления dn/dc . Измеренные величины D и dn/dc для фракций и исходных образцов НЦ-1 и НЦ-2 представлены в табл. 1 и 2. Средние значения dn/dc равны

Таблица 1

Гидродинамические свойства растворов фракций и нефракционированного образца НЦ-1 в этилацетате при 298 К

Фракция, №	[N], %	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	k'	$D \cdot 10^{11}$, м ² /с	$\frac{dn}{dc} \cdot 10^4$, м ³ /кг	S_0 , ед. Сvedberga	γ	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$, кг/моль	M_z/M_w	$A \cdot 10^{16}$, Дж/К·моль ^{1/2}
1	12,4	9,8	0,65	1,9	0,085	11,5	0,55	28,2	—	3,74
2	12,6	8,0	0,52	2,3	0,090	11,0	0,60	22,3	—	3,91
3 *	12,4	6,2	0,66	2,5	0,097	9,1	0,37	16,9	1,4	3,56
4	12,5	6,0	0,64	2,6	0,092	10,5	0,44	19,2	1,15	3,75
5	12,4	5,5	0,70	2,7	0,096	9,8	0,63	17,2	1,2	3,65
6	12,4	3,9	0,48	3,7	0,099	8,4	0,46	10,5	1,25	3,85
7	12,4	3,0	0,50	3,4	0,094	8,0	0,68	11,0	1,25	3,29
8	—	2,7	0,48	3,9	0,093	7,5	0,57	9,0	—	3,41
9	—	2,1	0,43	4,6	0,095	6,7	0,62	6,8	1,2	3,36
10	—	1,5	0,53	5,8	0,092	6,0	0,43	4,8	1,1	3,38
11	10,4	0,7	—	10,4	0,082	5,3	1,2	2,5	—	3,78

* Нефракционированный образец.

Таблица 2

Гидродинамические свойства растворов фракций и нефракционированного образца НЦ-2 в ДМАА с добавкой 6% LiCl при 298 К

Фракция, №	[N], %	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	k'	$D \cdot 10^{11}$, м ² /с	$\frac{dn}{dc} \cdot 10^4$, м ³ /кг	S_0 , Сvedberga	γ	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$, кг/моль	$A \cdot 10^{16}$, Дж/К·моль ^{1/2}
1	7,4	5,3	0,25	0,19	0,059	1,7	1,57	56,6	2,9
2	7,3	4,4	0,32	0,25	0,057	1,4	1,24	36,2	3,1
3	—	3,9	0,32	0,26	0,053	1,3	1,44	32,1	3,0
4 *	7,5	3,4	0,28	0,31	0,054	1,3	1,34	26,1	3,2
5	7,5	3,2	0,37	0,34	0,054	1,4	—	24,9	3,3
6	—	2,6	0,36	0,45	0,055	1,2	—	17,2	3,6
7	7,5	2,1	0,34	0,42	0,057	0,9	0,90	13,1	2,9
8	—	1,4	0,32	0,65	0,059	0,8	—	8,0	3,3
9	7,5	0,9	0,40	0,72	0,051	0,6	—	6,7	3,0

* Нефракционированный образец.

$(0,092 \pm 0,004) \cdot 10^{-3}$ для НЦ-1 в этилацетате и $(0,055 \pm 0,003) \cdot 10^{-3}$ м³/кг для НЦ-2 в ДМАА с добавкой 6% LiCl.

Исследования скоростной седиментации проводили на аналитической ультрацентрифуге типа 3170/B (фирмы «MOM», Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [8]. Величина двоения шпотов, использованных при измерениях седиментации, равна $0,11 \cdot 10^{-2}$ м. Опыты проводили в односекторной кювете с металлическим вкладышем для НЦ-1 и в двухсекторной кювете с наслажданием капиллярного типа для НЦ-2. Длительности опытов составляли 120–150 мин для НЦ-1 и 90–120 мин для НЦ-2 при скорости вращения ротора 40 000 об/мин (угловая скорость вращения $\omega = 4187$ с⁻¹). Проводили экстраполяцию результатов измерений коэффициентов седиментации S к нулевой концентрации. Области концентраций составляли $(0,05-0,2) \cdot 10^{-3}$ для НЦ-1 и $(0,05-0,4) \cdot 10^{-3}$ кг/дл для НЦ-2. Величины S^{-1} линейно менялись при изменении концентрации в соответствии с уравнением $S^{-1} = S_0^{-1}(1 + \gamma[\eta]c)$ [9]. Величины S_0 и γ для фракций НЦ-1 и НЦ-2 приведены в табл. 1 и 2.

ММ определяли по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1 - \bar{\nu}\rho}$$

Величины $(1 - \bar{\nu}\rho)$ найдены из пикнометрических измерений и составляли $(0,533 \pm 0,009)$ для НЦ-1 в этилацетате и $(0,390 \pm 0,005)$ для НЦ-2 в ДМАА с добавкой 6% LiCl, парциальные удельные объемы $\bar{\nu}$ равны $(0,52 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ и $(0,62 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ м³/кг для НЦ-1 и НЦ-2 соответственно. Значения ММ фракций НЦ-1 и НЦ-2 приведены в табл. 1 и 2.

По данным скоростной седиментации и поступательной диффузии выполнены количественные оценки ММР для ряда фракций и исходного образца НЦ-1 (табл. 1). При расчете параметров полидисперсности M_z/M_w форму седиментационной границы аппроксимировали гауссовой кривой. Величины дисперсии седиментационных кривых Δ^2 рассчитывали методом максимальной ординаты и площади под кривой [7, 8]. На рис. 3 представлены зависимости полной дисперсии седиментационных кривых

для фракции образца НЦ-1 ($M=19,2 \cdot 10^4$) от истинного времени седиментации t_0 . Приведены данные измерений для концентраций: $0,18 \cdot 10^{-3}$ (кривая 1), $0,14 \cdot 10^{-3}$ (кривая 2), $0,10 \cdot 10^{-3}$ (кривая 3), $0,06 \cdot 10^{-3}$ кг/дл (кривая 4). Истинное время седиментации t_0 определяли экстраполяцией абсциссы максимума x_m седиментационной границы к мениску. Приведение значений $\bar{\Delta}^2$ к нулевой концентрации проводили методом, изложенным в работе [10]. На рис. 4 представлена линейная аппроксимация зависимостей стандартных отклонений Δ от параметра $\Delta S = S_0 - S_k$ к $\Delta S = 0$. Кривая 5 на рис. 3 представляет искомую зависимость $(\bar{\Delta}^2)_{c=0} = f(t_0)$.

Дисперсию границы, обусловленную ее диффузионным уширением $\sigma_D^2 = 2Dt$, исключали на основании данных измерений коэффициентов диффузии (табл. 1). Характерно превышение значений дисперсии диффузионной границы σ_D^2 в отсут-

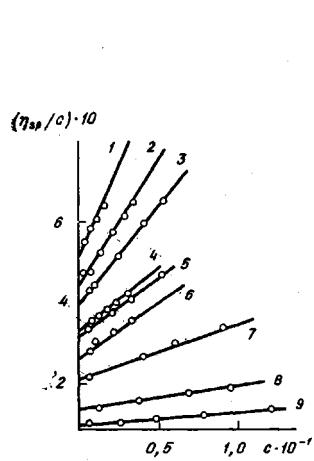


Рис. 1

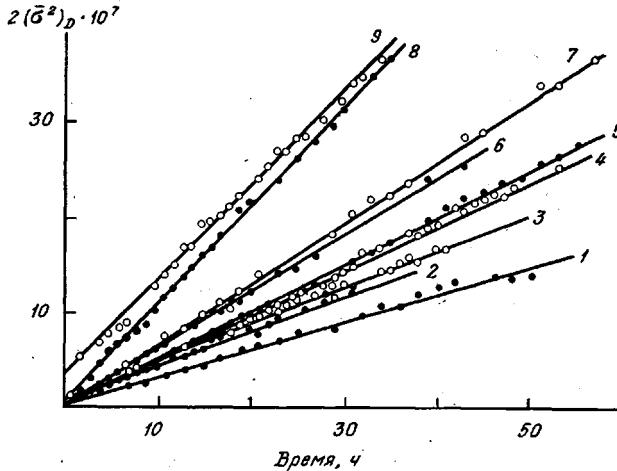


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости η_{sp}/c от c для фракций НЦ-2 со средним содержанием $[N]=7,5\%$ в ДМАА с добавкой 6% LiCl. Здесь и на рис. 2 цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 2

Рис. 2. Зависимости удвоенной дисперсии диффузионных кривых $2(\bar{\Delta}^2)_D$ от времени опыта t для фракций НЦ-2 в ДМАА с добавкой 6% LiCl

ствие центробежного поля $\omega=0$ (рис. 3, кривая 6) над измеряемыми значениями дисперсии седиментационной границы $\bar{\Delta}^2$. Наблюдаемое сильное влияние на величину $\bar{\Delta}^2$ концентрационных эффектов при условии значительных центробежных полей (116 300 g) требует использования в седиментационных опытах предельно разбавленных растворов [10]. Это условие обеспечивалось в наших измерениях применением поляризационно-интерферометрической оптики [8]. Существенная роль концентрационных эффектов, наблюдавшаяся в данной работе для НЦ, характерна для жесткоцепных полимеров и может приводить при отсутствии корректного учета влияния концентрации к заниженным оценкам ММР полимера, как было указано ранее [10].

Величины σ_S дисперсии распределения по константам седиментации найдены из наклонов зависимостей $(\bar{\Delta}_S^2)_0^{1/b}$ от $x_m t_0$ согласно уравнению

$$(\bar{\Delta}_S^2)_0^{1/b} = [(\bar{\Delta}^2)_{c=0} - 2Dt_0]^{1/b} = \omega^2 \sigma_S x_m t_0$$

Величины M_z/M_w по данным измерений седиментации и диффузии рассчитаны по формуле

$$M_z/M_w = 1 + (1-b)^2 (\sigma_S/S_0)^2,$$

где b – показатель степени в соотношении $D = K_D M^{-b}$ ($b=0,69$).

На основании построения интегральных кривых ММР для нефракционированных образцов НЦ-1 и НЦ-2 по данным фракционирования и средним значениям M_{Sp} фракций (рис. 5, кривые 1 и 2 соответственно) найдены величины M_z/M_w , равные $1,3 \pm 0,1$ (образец НЦ-1) и $1,2 \pm 0,1$ (образец НЦ-2). Полученные оценки находятся в удовлетворительном согласии с оценками, найденными седиментационно-диффузионным методом.

В табл. 1 и 2 приведены также для фракций и нефракционированных образцов НЦ-1 и НЦ-2 значения гидродинамического параметра

$$A_0 = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/2} T^{-1}$$

Как следует из табл. 1 и 2, для каждого из образцов в изученных областях ММ не наблюдается какого-либо систематического изменения величины параметра A_0 с изменением ММ. Средние по фракциям значения A_0 для образцов НЦ-1 и НЦ-2

равны соответственно $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-16}$ и $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль². Эти значения согласуются в пределах экспериментального разброса со средним экспериментальным значением $A_0 = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль² для производных целлюлозы и других полисахаридов [11].

На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости $[\eta]$, D и S_0 от ММ для НЦ-1 и НЦ-2 соответственно. Ход экспериментальных точек аппроксимируется отрезками прямых, из наклона которых найдены параметры соответствующих зависимостей.

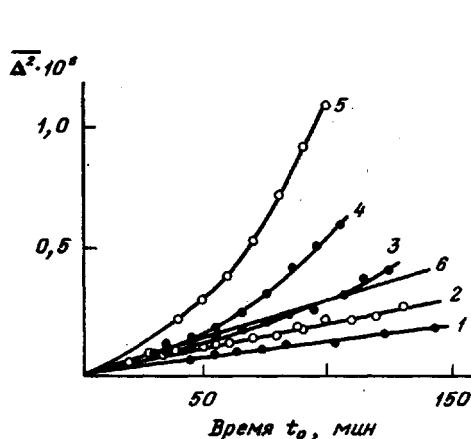


Рис. 3

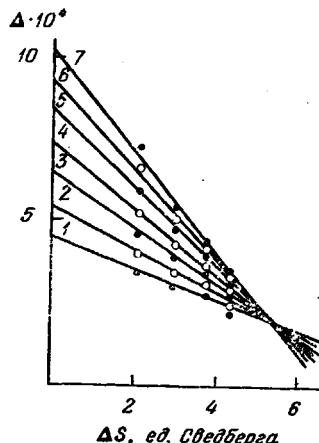


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости дисперсии седиментационной границы Δ^2 от истинного времени седиментации t_0 для растворов фракции 4 (табл. 1) НЦ-1. Концентрации растворов $c \cdot 10^3 = 0,18$ (1); 0,14 (2); 0,10 (3); 0,06 (4); 0 кг/дл (5); 6 - зависимость $(\sigma^2)_D = 2Dt_0$. Рис. 4. Экстраполяция зависимостей стандартных отклонений седиментационных кривых Δ от параметра $\Delta S = S_0 - S$ к $\Delta S = 0$ согласно методу, описанному в работе [10], для различных истинных времен седиментации $t_0 = 40$ (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 80 (5), 90 (6), 100 мин (7)

вующих зависимостей типа Марка - Куна - Хаувинка. Для образца НЦ-1 в этилацетате при 298 К в интервале $M = 2,5 \cdot 10^4 - 28,2 \cdot 10^4$

$$[\eta] = K_\eta M^a = 1,33 \cdot 10^{-6} M^{1,07} \text{ (м}^3/\text{кг)}$$

$$D = K_D M^{-b} = 1,04 \cdot 10^{-7} M^{-0,69} \text{ (м}^2/\text{с)}$$

$$S_0 = K_S M^c = 2,24 \cdot 10^{-14} M^{0,31} \text{ (с)}$$

и для образца НЦ-2 в ДМАА с добавкой 6% LiCl при 298 К в интервале $M = 6,7 \cdot 10^4 - 56,6 \cdot 10^4$

$$[\eta] = 1,04 \cdot 10^{-5} M^{0,83} \text{ (м}^3/\text{кг)}$$

$$D = 6,41 \cdot 10^{-9} M^{-0,61} \text{ (м}^2/\text{с)}$$

$$S_0 = 9,62 \cdot 10^{-16} M^{0,39} \text{ (с)}$$

Повышенные значения показателей степени $a = 1,07$, $b = 0,69$ для НЦ-1 и $a = 0,83$, $b = 0,61$ для НЦ-2 характерны для производных целлюлозы и свидетельствуют о частичной гидродинамической протекаемости молекул в связи с их повышенной скелетной жесткостью [12].

Для количественной оценки равновесной жесткости молекул исследованных образцов НЦ использовали теории поступательного трения [13, 14] и характеристической вязкости [15, 16] для модели червеобразной цепи. В области достаточно больших ММ, согласно работам [13-16], справедливы соотношения

$$\frac{\eta_0 D M}{R T} = \frac{1}{P_0 N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{M_0}{3\pi N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda} \right) \left[\ln \frac{A}{d} - Q \right] \quad (1)$$

для значений $L/A \geq \sigma = 2,23$ [13], 2,28 [14] и

$$M/[\eta] = \Phi_0^{-1} \left\{ \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{\frac{1}{n}} M^{\frac{1}{n}} + K \left(\frac{M_0}{\lambda} \right)^2 A^{-1} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right) \right\} \quad (2)$$

в области больших L , при которых молекула может быть моделирована гауссовым клубком [15, 16]. В уравнениях (1) и (2) использованы следующие обозначения: P_0 — гидродинамическая постоянная поступательного трения, Φ_0 — постоянная Флори, M_0 — масса мономерного звена, λ — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи, A — длина сегмента Куна, d — гидродинамический поперечник молекулы, R — универсальная газовая постоянная, N_A — число Авогадро, T — абсолютная температура, $Q=1,056$ [14, 16] или 1,43 [13, 15] $K=0,93$ [15].

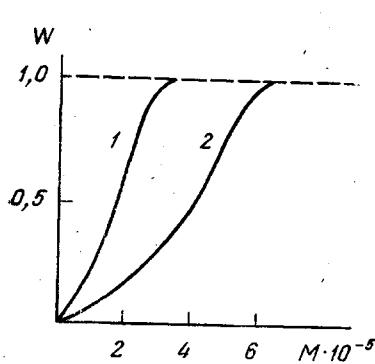


Рис. 5

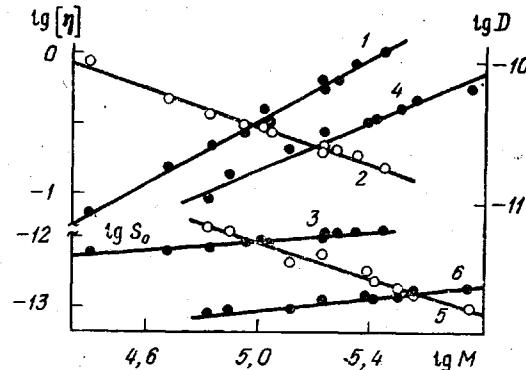


Рис. 6

Рис. 5. Интегральные кривые ММР для нефракционированных образцов НЦ-1 (1) и НЦ-2 (2), рассчитанные по данным фракционирования и средним значениям ММ фракций

Рис. 6. Зависимости $\lg [\eta]$ (1, 4), $\lg D$ (2, 5), $\lg S_0$ (3, 6) от $\lg M$ для фракций НЦ-1 в этилацетате (1–3) и фракций НЦ-2 в ДМАА с добавкой 6% LiCl (4–6)

На рис. 7 приведены экспериментальные зависимости $\eta_0 DM/RT$ от $M^{\frac{1}{n}}$ (графики 1 и 3). В соответствии с уравнением (1) ход экспериментальных точек аппроксимировали прямыми линиями. Из наклона прямых, равного $(M_0/\lambda A)^{\frac{1}{n}} (P_0 N_A)^{-1}$, согласно уравнению (1), с использованием значения $\lambda=5,17 \cdot 10^{-10}$ м и теоретического значения $P_0=5,11$ найдены величины статистического сегмента Куна $A=(260+40) \cdot 10^{-10}$ м для образца НЦ-1 и $A=(150 \pm 30) \cdot 10^{-10}$ м для образца НЦ-2. Из отрезков, отсекаемых продолжениями прямых от оси ординат, найдены величины гидродинамических поперечников молекул $d=(12 \pm 5) \cdot 10^{-10}$ м для обоих образцов.

На рис. 8 приведено построение зависимостей $M/[\eta]$ от $M^{\frac{1}{n}}$ для НЦ-1 и НЦ-2. Ход экспериментальных точек для образца НЦ-2 в области больших ММ удовлетворительно аппроксимируется прямой линией в согласии с уравнением (2) и обнаруживает тенденцию к отклонению вверх от прямой в области малых ММ. Из наклона прямой, равного $\Phi_0^{-1} (M_0/\lambda A)^{\frac{1}{n}}$, с использованием значения $\lambda=5,17 \cdot 10^{-10}$ м и $\Phi_0=2,2 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ [15] найдена величина $A_n=110 \cdot 10^{-10}$ м, которая оказалась несколько меньшей, чем значение $A_d=150 \cdot 10^{-10}$ м, полученное из диффузионных данных. Различие между величинами A_d и A_n соответствует различию между экспериментальным значением гидродинамической постоянной $A_0=3,2 \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль² и теоретическим значением $A_0=k(\Phi_0/100)^{\frac{1}{n}} \cdot P^{-1}=3,5 \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль², согласно работам [13, 15].

Экспериментальные величины $M/[\eta]$ для образца НЦ-1, как видно из рис. 8, остаются практически неизменными в исследованном интервале ММ. Такой характер зависимости $M/[\eta]$ от $M^{\frac{1}{n}}$ не согласуется с уравнением (2) при конечной жесткости молекулярной цепи и свидетельствует о невозможности использования уравнения (2) для оценки величины ста-

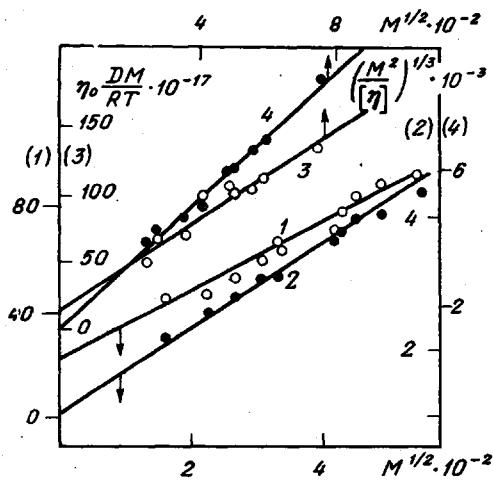


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости $\eta_0 DM / RT \cdot 10^{-17}$ от $M^{1/2} \cdot 10^{-2}$ (1 и 3) и $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2} \cdot 10^{-2}$ (2 и 4) для фракций НЦ-1 в этилацетате (1 и 2) и НЦ-2 в DMAА с добавкой 6% LiCl (3 и 4)

Рис. 8. Зависимости $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ для фракций образцов НЦ-1 (1) и НЦ-2 (2)

тистического сегмента Куна образца НЦ-1. Подобное обстоятельство отмечалось для жесткоцепных полимеров различного строения [17]. Оно связано с тем, что уравнение (2) является асимптотической зависимостью характеристической вязкости от ММ, справедливой в области больших длин цепей ($L/A \gg 1$), допускающих использование модели гауссова клубка.

Если предположить, что в области величин L/A , в которой справедливо соотношение (2), гидродинамический параметр A_0 практически достигает своего асимптотического значения (при $L/A \rightarrow \infty$), а также учесть справедливость формулы (1) при тех же L/A , то можно получить следующую оценку области негауссовых проявлений характеристической вязкости

$$L/A \leq 5,54 \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right)^2$$

$$M \leq 5,54 \frac{M_0 A}{\lambda} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right)^2$$

Рассчитанные по этой формуле значения L/A , равные 25,7 для НЦ-1 и 13,6 для НЦ-2, существенно превосходят величину $L/A = 2,2$. Они коррелируют с областями нелинейного характера экспериментальных зависимостей $M/[\eta] = f(M^{1/2})$ для НЦ-1 и НЦ-2 (рис. 8, кривые 1 и 2). Положение экспериментальной области ММ для НЦ-1 $M < 35 \cdot 10^{-4}$ ($L/A < 25,7$) согласуется со сделанным ранее выводом о невозможности использования формулы (2) для количественной оценки жесткости этого полимера. В свою очередь, ММ для большинства фракций образца НЦ-2 превосходят значение $M = 8,4 \cdot 10^{-4}$ ($L/A = 13,6$). В соответствии с этим ход экспериментальных точек для образца НЦ-2 в области достаточно больших ММ (рис. 8) удовлетворительно аппроксимируется прямой линией.

Более удобным представлением вязкостных данных для жесткоцепных полимеров, позволяющим выполнить количественную оценку равновесной жесткости молекул при значениях $L/A \geq 2,28$, является построение зависимости $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$ [17]. Оно может быть получено на основании экспериментально установленной независимости гидродинамического параметра A_0 от ММ. Выражая D через $[\eta]$ и подставляя полученное выражение в формулу (1), находим [18]

$$\left(\frac{M^2}{[\eta]} \right)^{1/3} = \frac{R}{P_0 A_0 N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{R}{3\pi A_0 N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda} \right) \left[\ln \frac{A}{d} - Q \right] \quad (3)$$

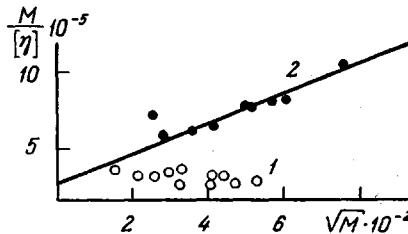


Рис. 8

для области $L/A \geq 2,28$ [14], 2,23 [13], из которого следует линейный характер зависимости $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$. Экспериментальные графики изменения величин $(M^2/[\eta])^{1/2}$ для фракций образцов НЦ-1 (прямая 2) и НЦ-2 (прямая 4) от $M^{1/2}$ представлены на рис. 7. Оценки жесткости по уравнению (3) с использованием приведенных выше экспериментальных значений гидродинамической постоянной A_0 , очевидно, не являются независимыми от оценок, выполненных ранее из диффузионных данных по уравнению (1). Тем не менее при отсутствии диффузионных данных уравнение (3) может быть использовано для оценок жесткости из измерений $[\eta]$ с привлечением средних экспериментальных значений величины гидродинамической постоянной A_0 для соответствующих полимеров [11]. Используя среднее значение $A_0 = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль $^{1/2}$ для производных целлюлозы различного строения [11], получаем значения $A_n = (275 \pm 65) \cdot 10^{-10}$ м для НЦ-1 и $A_n = (110 \pm 40) \cdot 10^{-10}$ м для НЦ-2, соглашающиеся в пределах возможных отклонений с диффузионными оценками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, 9, с. 1674.
2. Цветков В. Н., Штеникова И. Н. Целлюлоза и ее производные. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 74, 80.
3. Погодина Н. В., Тарабукина Е. Б., Старченко Л. В., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2249.
4. Погодина Н. В., Поживилков К. С., Евлампиева Н. П., Мельников А. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1252.
5. Погодина Н. В., Поживилков К. С., Мельников А. Б., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2453.
6. Погодина Н. В., Лавренко П. Н., Поживилков К. С., Мельников А. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 332.
7. Цветков В. Н. Ж. эксперим. и теор. физ., 1951, т. 21, № 6, с. 701.
8. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1575.
9. Лавренко П. Н., Уринов Э., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
10. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 244.
11. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, 10, с. 1698.
12. Schulz G. V., Repzel E. Makromolek. Chem., 1968, B, 112, № 2683, S. 260.
13. Hearst J. E., Stochmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
14. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
15. Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 7, № 6, p. 1506.
16. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, v. 7, № 1, p. 128.
17. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
18. Окатова О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Л.: ИВС АН СССР, 1981, с. 29.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.IV.1982

HYDRODYNAMIC PROPERTIES AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF MOLECULES OF CELLULOSE NITRATES WITH VARIOUS CONTENT OF NITROGEN

*Bushin S. V., Lysenko Ye. B., Cherkasov V. A., Smirnov K. P.,
Didenko S. A., Marchenko G. N., Tsvetkov V. N.*

Summary

The intrinsic viscosity, translational diffusion and velocity sedimentation of fractions and non-fractionated samples of cellulose nitrate with average content of nitrogen $[N]=12.4$ (CN-1) and 7.5% (CN-2) have been studied. CN-1 was studied in ethyl acetate at 298 K; CN-2 was studied in DMAA with 6% LiCl at 298 K. The values of Kuhn segment were determined from translational friction data being equal to $(260 \pm 40) \cdot 10^{-10}$ m for CN-1 and $(150 \pm 30) \cdot 10^{-10}$ m for CN-2, as well as the value of hydrodynamic cross-section being equal to $(12 \pm 5) \cdot 10^{-10}$ m for both samples. The values of Kuhn segment determined from viscometry data from the dependence $(M^2/[\eta])^{1/2}$ on $M^{1/2}$ practically coincided with data obtained from translational friction.