

УДК 541.64:539.199:547.458.82

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЛОКСИЛИНОВ ПО ДАННЫМ  
ДИФФУЗИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА**

*Погодина Н. В., Мельников А. Б., Микрюкова О. И.,  
Диденко С. А., Марченко Г. Н.*

Исследованы характеристическая вязкость, диффузия и седиментация в растворах 23 фракций низкомолекулярных коллоксилинов с содержанием азота 11–11,5%. С привлечением теорий поступательного трения и вязкости червеобразного ожерелья и цилиндра по полученным гидродинамическим данным количественно определены равновесная жесткость  $A = (130 \pm 30) \text{ \AA}$  и гидродинамический диаметр  $d = (10 \pm 2) \text{ \AA}$  цепи. Показано, что равновесная жесткость цепи нитрата целлюлозы снижается с уменьшением содержания в ней нитрогруппы.

Изучение гидродинамических и оптических свойств высокомолекулярных образцов нитратов целлюлозы [1–3] обнаружило у этих полимеров отклонения от гауссова поведения, проявляющиеся тем резче, чем ниже ММ исследуемых полимеров. В связи с этим представляет интерес расширить область исследуемых ММ в сторону их понижения.

**Характеристики образцов и фракций нитратов целлюлозы НЦ-1 и НЦ-2  
в этилацетате при 298 К**

Фракция, №	$P_i \cdot 10^2$ , г	$N$ , %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	$K'$	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с	$\frac{\Delta n}{\Delta c}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}$ , эрг/град	$\gamma$
<b>Образец НЦ-1</b>										
1	21,14	10,76	0,94	0,45	6,9	7,0	0,104	51,1	3,58	1,28
2	19,41	10,95	0,78	0,42	7,8	6,1	0,104	39,6	3,47	—
3	30,43	10,85	0,68	0,45	8,8	5,8	0,107	33,4	3,54	1,18
4	12,92	10,90	0,57	0,47	9,5	4,8	0,103	25,6	3,30	—
5	4,86	11,14	0,53	0,43	10,5	5,3	0,104	25,6	3,55	—
6	16,74	11,20	0,49	0,40	11,2	5,0	0,104	22,6	3,54	1,22
7	5,26	10,80	0,40	0,42	12,3	4,4	0,100	18,1	3,38	—
8	14,66	10,98	0,35	0,52	12,8	4,4	0,104	17,0	3,29	1,06
9	10,13	10,93	0,30	0,40	14,5	3,6	0,103	12,6	3,20	—
10	5,77	11,01	0,24	0,43	17,3	3,4	0,107	9,9	3,31	0,82
11	5,58	10,87	0,18	0,52	20,0	3,2	0,104	8,1	3,19	—
12	12,45	10,34	0,10	0,70	28,0	3,0	0,102	5,4	3,24	0,51
13 *	—	11,59	0,51	0,38	11,0	5,0	0,106	23,0	3,56	1,17
<b>Образец НЦ-2</b>										
1	8,69	11,23	—	—	7,0	5,6	0,104	40,5	—	—
2	16,02	11,39	0,80	0,52	7,4	5,6	0,103	38,3	3,29	—
3	25,72	11,39	0,67	0,42	9,3	5,3	0,107	29,0	3,54	0,91
4	17,65	11,68	0,58	0,44	9,9	5,2	0,106	26,6	3,50	—
5	13,14	11,55	0,48	0,40	10,6	4,8	0,105	22,9	3,35	—
6	11,34	11,52	0,32	0,43	12,9	4,1	0,100	16,1	3,16	—
7	10,47	11,50	0,38	0,44	13,0	3,9	0,105	15,2	3,31	—
8	7,50	11,97	0,26	0,45	16,0	4,2	0,100	13,3	3,44	—
9	5,24	11,70	0,22	0,42	17,0	3,8	0,104	11,3	3,27	1,27
10	4,08	11,87	0,18	0,52	18,4	3,9	0,104	10,7	3,25	—
11	23,47	11,23	0,10	0,70	25,3	3,2	0,097	6,4	3,08	—
12 *	—	11,74	0,45	0,30	11,0	3,2	0,104	24,0	3,45	—

\* Нефракционированный образец.

В настоящей работе изучены гидродинамические свойства двух низкомолекулярных образцов коллоксилинов со средним содержанием азота 11% (образец нитрата целлюлозы НЦ-1) и 11,5% (образец НЦ-2).

Образцы фракционировали методом дробного осаждения гексаном из растворов в ацетоне на 12 фракций НЦ-1 и на 11 фракций НЦ-2. Содержание азота в каждой фракции определяли на анализаторе СНН модели 185 фирмы «Hewlett – Packard», используя модифицированную схему Дюма для сжигания (таблица).

Гидродинамические свойства фракций НЦ исследовали в этилацетате марки ч. при 298 К (плотность  $\rho_0=0,894 \text{ г}/\text{см}^3$ , вязкость  $\eta_0=0,424 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}\cdot\text{с}$ , показатель преломления  $n_0=1,3699$ ). Характеристические вязкости  $[\eta]$  измеряли на вискозиметре

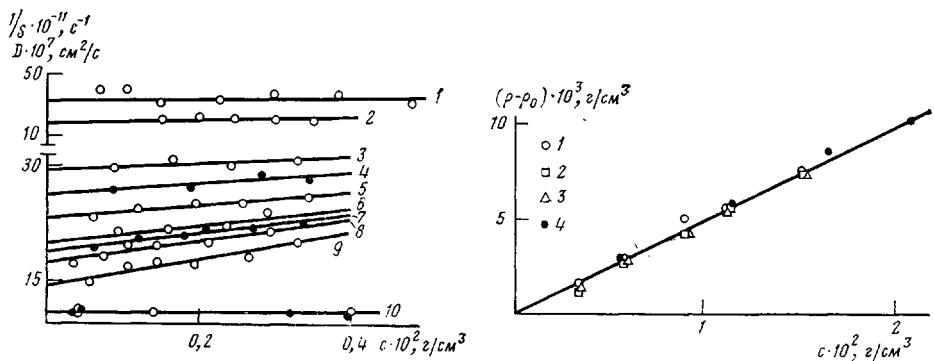


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов седиментации  $S$  (1–9) и диффузии  $D$  (10) от концентрации для фракций 12 (1), 13 (2, 10), 10 (3), 9 (4), 8 (5), 6 (6), 3 (7), 3 (8), 1 (9), 12 (10) НЦ в этилацетате. Светлые точки – НЦ-1, темные – НЦ-2

Рис. 2. Зависимость разности плотностей раствора и растворителя  $\rho - \rho_0$  от концентрации нефракционированных образцов в этилацетате. 1–3 – НЦ-1 при 25, 30 и 35°, 4 – НЦ-2 при 25°

Оствальда с параметрами, указанными в работе [2]. Среднее по фракциям значение констант Хаггинаса в этилацетате  $K'=0,46$  для обоих образцов. Ввиду незначительных величин характеристических вязкостей (таблица) измерение градиентной зависимости вязкости не проводили.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  и скоростной седиментации  $S$  молекул НЦ измеряли с помощью поляризационно-интерферометрических методов, описанных в работе [2], где указаны характеристики используемых диффузионных кубет и седиментационных ячеек.

В области средних концентраций полимера  $(0,4–0,1) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$  проводили определение дифференциальных коэффициентов диффузии нефракционированных образцов НЦ-1 и НЦ-2 при разности концентраций подсливаемого и наслаживаемого растворов  $(0,08–0,09) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . В области концентраций  $(0,04–0,06) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$  измеряли интегральные коэффициенты диффузии  $D$  с подсливанием раствора под чистый растворитель. Результаты измерений (рис. 1) показывают отсутствие концентрационной зависимости коэффициентов диффузии. Инкременты показателя преломления, рассчитанные по площади под диффузионными кривыми, составляли в этилацетате  $\Delta n/\Delta c=0,104 \pm 0,005$  для обоих образцов. Полученные величины  $D_0$  и  $\Delta n/\Delta c$  для каждой фракции представлены в таблице.

Коэффициенты седиментации  $S$  фракций измеряли путем экстраполяции  $S$  к нулевой концентрации раствора ( $c \rightarrow 0$ ). Концентрационная зависимость  $S=f(c)$ ,

представленная для ряда фракций на рис. 1, отвечала уравнению  $\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + K_s c)$ ,

где коэффициент  $S_0$  выражен в Сведбергах. Установленную зависимость  $K_s=2,0 S_0^{2,0}$  использовали для исключения влияния  $c$  на  $S$  при расчете  $S_0$  остальных фракций по экспериментальным значениям  $S$ , полученным при минимально доступной концентрации  $c=(0,09–0,11) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . Величины  $S_0$  для всех фракций и  $\gamma=K_s/[\eta]$  для некоторых фракций НЦ-1 и НЦ-2 приведены в таблице. Среднее по фракциям значение коэффициента  $\gamma=1,16$  значительно превосходит соответствующую величину для жесткоцепных полимеров в исследованной области приведенных контурных длин  $L/A$  [4]. В то же время найденная величина  $\gamma$  ниже теоретического значения  $\gamma=-1,7$  [5], характерного для большинства гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях. Это указывает на неправомерность использования уравнения  $K_s=\gamma[\eta]$  с универсальным значением  $\gamma$ .

Удельный парциальный объем НЦ определяли пикнометрически (рис. 2); значение  $\bar{v} = \left(1 - \frac{\rho - \rho_0}{c}\right) \cdot \frac{1}{\rho_0}$  ( $\rho_0$  и  $\rho$  — плотность растворителя и раствора при данной концентрации) для обоих образцов составляло  $0,570 \pm 0,005$ . Температурная зависимость  $\bar{v}$  в интервале 298–308 К отсутствовала.

ММ фракций НЦ рассчитывали по уравнению Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{1-\bar{v}\rho} \cdot \frac{S_0}{D_0} \quad (1)$$

С использованием  $M_{SD}$  и весового содержания фракций  $P_i$ , представленных в таблице, построены кривые ММР исходных образцов в интегральной и дифференциальной формах (рис. 3). ММР характеризуются параметрами полидисперсности

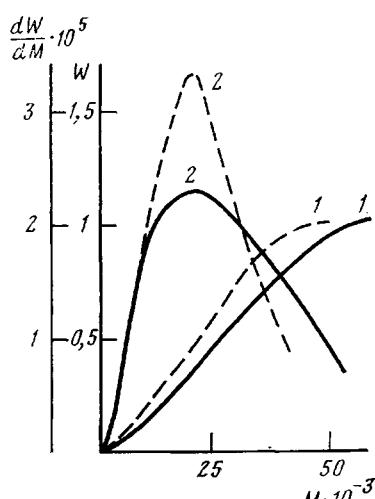


Рис. 3

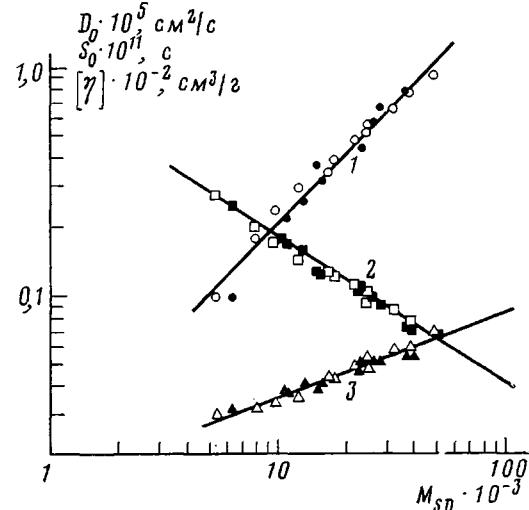


Рис. 4

Рис. 3. Весовые ММР исходных образцов НЦ-1 (сплошные линии) и НЦ-2 (штриховые линии) в интегральной  $W$  (1) и дифференциальной  $dW/dM$  (2) формах

Рис. 4. Зависимости  $[\eta]$  (1),  $D_0$  (2) и  $S_0$  (3) от ММ для фракций НЦ-1 (светлые точки) и НЦ-2 (темные точки) в этилацетате

$M_w/M_n=1,50$ ;  $M_z/M_w=1,25$  для образца НЦ-1 и  $M_w/M_n=1,43$ ;  $M_z/M_w=1,24$  для образца НЦ-2, что свидетельствует о сравнительно нешироком ММР исследуемых образцов по сравнению с предыдущими [1–3].

На рис. 4 представлены зависимости  $[\eta]$ ,  $S_0$  и  $D_0$  от  $M_{SD}$ , которые могут быть описаны для обоих гомологических рядов НЦ-1 и НЦ-2 уравнениями

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1,43 \cdot 10^{-3} M_{SD}^{1,04} && \text{(этилацетат, } 21^\circ\text{)} \\ S_0 &= 1,31 \cdot 10^{-14} M_{SD}^{0,36} && \text{(этилацетат, } 25^\circ\text{)} \\ D_0 &= 6,68 \cdot 10^{-6} M_{SD}^{-0,64} && \text{(этилацетат, } 25^\circ\text{)} \end{aligned} \quad (2)$$

Как и в других ранее исследованных образцах нитратов целлюлозы, полученные показатели степени в уравнениях (2) свидетельствуют о заметной протекаемости молекул НЦ.

В таблице приведены также значения гидродинамической постоянной  $A_0$ , рассчитанные для всех фракций по уравнению [6]

$$A_0 = \eta_0 D_0 \left( \frac{M[\eta]}{100} \right)^{1/2} T^{-1} \quad (3)$$

Средние по фракциям значения  $A_0 = (3,40 \pm 0,13) \cdot 10^{-10}$  эрг/град для НЦ-1 и  $(3,33 \pm 0,12) \cdot 10^{-10}$  эрг/град для НЦ-2 хорошо соответствуют средней экспериментальной величине  $A_0 = (3,36 \pm 0,32) \cdot 10^{-10}$  эрг/град, установленной для производных целлюлозы [7].

Для количественной оценки равновесной жесткости молекулярных цепей НЦ применяли теории поступательного трения [8, 9], разработанные для моделей червеобразного ожерелья [8] и цилиндра [9]. В области контурных длин цепей  $L/A > 2,23$  [8] и  $L/A > 2,28$  [9], при которых молекула может быть моделирована частично протекаемым гауссовым клубком, теории [8, 9] приводят к выражению

$$\frac{DZ}{RT} = \frac{1}{P_\infty N_A \eta_0} \left( \frac{1}{\lambda A} \right)^{\nu_2} Z^{\nu_2} + \frac{1}{3\pi N_A \eta_0 \lambda} \left( \ln \frac{A}{d} - Q \right) \quad (4)$$

В теории вязкости выражение, связывающее  $[\eta]$  и степень полимеризации  $Z$ , было получено в аналитической форме лишь в области  $L/A \gg 1$  [10]

$$\frac{Z}{[\eta]} = \Phi_\infty^{-1} \left\{ \left( \frac{1}{\lambda A} \right)^{\nu_2} M_0 Z^{\nu_2} + 0,89 \frac{M_0}{\lambda^2} \frac{1}{A} \left( \ln \frac{A}{d} - 1,43 \right) \right\} \quad (5)$$

Здесь  $P_\infty = 5,11$  — гидродинамическая постоянная поступательного трения;  $\Phi_\infty = 2,19 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> — постоянная Флори;  $Z = M/M_0$  — степень полимери-

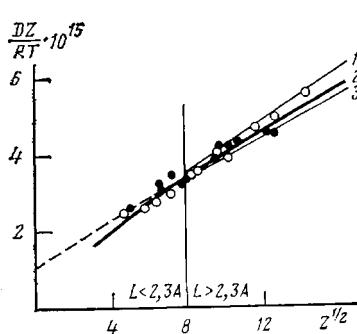


Рис. 5

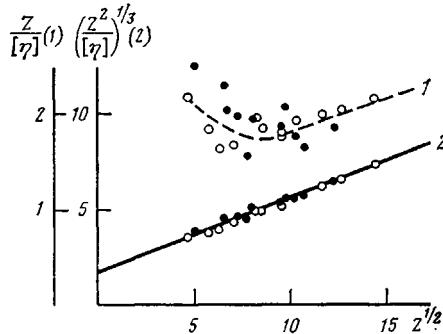


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $DZ/RT$  от  $Z^{1/2}$  для фракций НЦ-1 (светлые точки) и НЦ-2 (темные точки) в этилацетате. Кривые 1–3 построены в соответствии с уравнениями (4) и (6) с использованием значений гидродинамического диаметра цепи  $d=12$  Å при  $Q=1,056$  и длины сегмента Куна  $A=100$  (1), 130 (2) и 150 Å (3)

Рис. 6. Зависимости  $Z/[\eta]$  (1) и  $(Z^2/[\eta])^{1/2}$  (2) от  $Z^{1/2}$  для фракций НЦ-1 (светлые точки) и НЦ-2 (темные точки) в этилацетате. Прямая (2) построена в соответствии с уравнением (7)

зации;  $M_0$  — масса мономерного звена, равная для НЦ-1 250 и для НЦ-2 256;  $\lambda=5,15$  Å — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи;  $A$  — длина сегмента Куна;  $d$  — гидродинамический диаметр цепи;  $R=8,3 \cdot 10^7$  эрг/град·моль — универсальная газовая постоянная;  $N_A$  — число Авогадро;  $T$  — абсолютная температура,  $Q=1,43$  [8] и 1,056 [9].

На рис. 5 представлена полученная нами экспериментальная зависимость  $DZ/RT=f(Z^{1/2})$  для исследованных фракций. Экспериментальные точки удовлетворяют прямолинейной зависимости и позволяют определить по наклону прямой длину сегмента Куна  $A_D=(130 \pm 30)$  Å, а по отсекаемому на оси ординат отрезку — гидродинамический диаметр цепи  $d_D=12$  Å при  $Q=1,056$  [9] и  $d_D=9$  Å при  $Q=1,43$  [8]. В области малых контурных длин  $L/A < 2,23$  [8];  $L/A < 2,28$  [9] теории предсказывают откло-

нение зависимости  $DZ/RT = f(Z^{1/2})$  от прямолинейной в соответствии с приближением формы молекул к палочкообразной. При этом коэффициент диффузии  $D$  макромолекул определяется соотношением [8, 9]

$$\frac{3\pi\eta_0 DL}{kT} = \ln \frac{L}{d} + 0,386 + 0,168 \frac{L}{A} \left( 1 + 0,113 \frac{L}{A} \right) \quad (6)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана.

В случае исследуемых фракций НЦ условию  $L < 2,28 \text{ \AA}$  соответствует степень полимеризации  $Z < 65$ . Кривой 2 на рис. 5 представлено построение теоретической зависимости  $DZ/RT = f(Z^{1/2})$  для модели слабо изогнутого стержня, выполненное с учетом уравнения (6) и с использованием значений  $A = 130 \text{ \AA}$  и  $d = 12 \text{ \AA}$ , полученных выше из наклона и начальной ординаты прямой  $DZ/RT = f(Z^{1/2})$  в области  $L > 2,28 \text{ \AA}$ . Отклонение от прямолинейности, предсказываемое теорией [8, 9], практически лежит в пределах погрешности эксперимента.

На рис. 6 представлена экспериментальная зависимость  $Z/[\eta] = f(Z^{1/2})$ . Как видно из рисунка, в исследуемой области степеней полимеризации  $Z$  экспериментальные точки не соответствуют формуле (5), обнаруживая увеличение  $Z/[\eta]$  с уменьшением длины цепи  $L$ . Это связано с тем, что область значений  $Z$  исследуемых полимеров лежит ниже области  $L/A$ , для которой должно быть справедливым уравнение (5). Поэтому для использования экспериментальных данных по вязкости в исследуемой области ММ целесообразно построение зависимости  $(Z^2/[\eta])^{1/2}$  от  $Z^{1/2}$  [11].

Из уравнений (3) и (4) можно видеть, что зависимость  $(Z^2/[\eta])^{1/2}$  от  $Z^{1/2}$  определяется соотношением

$$\left( \frac{Z^2}{[\eta]} \right)^{1/2} = \frac{R}{P_\infty A_0 N_A} \left( \frac{1}{\lambda A} \right)^{1/2} M_0^{1/2} Z^{1/2} + \frac{RM_0^{1/2}}{3\pi A_0 N_A \lambda} \left( \ln \frac{A}{d} - Q \right), \quad (7)$$

представленным на рис. 6. Как и следовало ожидать, экспериментальные точки ложатся на теоретическую прямую, описываемую уравнением (7), наклон которой приводит к длине сегмента Куна  $A_\eta = (140 \pm 20) \text{ \AA}$ , а отсекаемый отрезок дает диаметр  $d_\eta = 12 \text{ \AA}$  при  $Q = 1,056$  [9] и  $d_\eta = 8 \text{ \AA}$  при  $Q = 1,43$  [8]. Некоторое различие в значениях  $A_\eta$ ,  $d_\eta$  и  $A_\eta$ ,  $d_\eta$  определяется использованием усредненного по фракциям значения  $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$  в построении по уравнению (7).

Полученное значение равновесной жесткости несколько ниже, чем для изученных ранее витратов [1–3], что может быть связано с меньшим содержанием азота в цепи исследуемых образцов.

Авторы благодарят П. Н. Лавренко за определение коэффициентов седиментации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Погодина Н. В., Лавренко П. Н., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 332.
- Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. А., Смирнов К. П., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1899.
- Лавренко П. Н., Урилов Э. У., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
- Wales M., Van Holde K. E. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 73, p. 81.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 382.
- Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1698.

8. Hearst J. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
9. Yamakawa H., Fudjii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
10. Hearst J. H., Tagami Y. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 12, p. 4149.
11. Бушип С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
1.IV.1983

CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF LOW-MOLECULAR  
COLLODION COTTON ACCORDING TO THE DATA  
OF DIFFUSION-SEDIMENTATION ANALYSIS

*Pogodina N. V., Mel'nikov A. B., Mikryukova O. I.,  
Didenko S. A., Marchenko G. N.*

S u m m a r y

The intrinsic viscosity, diffusion and sedimentation of solutions of 23 fractions of low-molecular collodion cotton containing 11-11.5% of nitrogen have been studied. The equilibrium rigidity  $A = (130 \pm 30) \text{ \AA}$  and hydrodynamic diameter  $d = (10 \pm 2) \text{ \AA}$  have been determined from hydrodynamic data with the aid of theories of translational friction and viscosity of worm-like necklace and cylinder. The equilibrium rigidity of the chain of cellulose nitrate is shown to decrease with decreasing of content of nitro-groups.