

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. ЗАХАРОВ

**ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ РАЗЛИЧНЫХ
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО КОНСТАНТАМ СКОРОСТИ
СЕДИМЕНТАЦИИ ИЛИ ДИФфуЗИИ**

(Предстоялено академиком П. А. Ребиндером 18 IX 1951)

За последнее десятилетие познание свойств высокомолекулярных соединений, приобретающих большое значение во всех отраслях хозяйства, сделало большие успехи благодаря развитию физико-химических методов определения молекулярных весов. При всех исследованиях самых разнообразных высокополимерных соединений их различные физические и химические характеристики обязательно связываются с величиной молекулярного веса.

Ранее было показано влияние экспериментальных условий измерения (1) и способов расчета (2) на величину молекулярного веса целлюлозы, определенного по методу вязкости ее медно-аммиачных растворов. Весьма существенным было установление математической зависимости (3) величины молекулярного веса целлюлозных материалов, определенной по методу вязкости и по методу скоростей седиментации в ультрацентрифуге и диффузии, с введением в эту зависимость значения вязкости целлюлозы в медноаммиачном растворе.

Представляет большой интерес выявить возможность вычисления молекулярного веса высокополимерных соединений, исходя лишь из данных по седиментации или по диффузии.

В литературе имеются подробные данные (4) по значению констант скоростей седиментации и диффузии для различных целлюлозных продуктов в медно-аммиачном растворе, которые облегчают решение поставленной задачи. Эти данные приведены в табл. 1.

Как известно, молекулярный вес высокополимерных соединений на основании измерений скоростей седиментации и диффузии рассчитывают по уравнению:

$$M = \frac{B \cdot T^2 \cdot c}{D_0 \cdot (1 + Kc) \cdot (1 + K'c) \cdot (1 - \gamma \rho)} \quad (1)$$

Здесь M — молекулярный вес высокополимерного соединения; B — газовая константа; T — абсолютная температура; B и D_0 — соответственно константы скоростей седиментации и диффузии при приведении концентрации раствора c к нулевому значению; γ — парциальный удельный объем растворенного вещества; ρ — плотность раствора; K и K' — константы, вводимые при определении D_0 и $B_{\text{диф}}$

Молекулярный вес целлюлозных материалов и значения констант скорости диффузии и седиментации

Целлюлозные материалы	D_0	S_0	$M \cdot 10^{-6}$
Волокна льна	0,10	17,5	5,900
Волокна рами	0,18	10,8	2,000
Волокна крапивы	0,25	14,0	1,900
Грузинский хлопок	0,20	10,4	1,750
Небеленый американский хлопок	0,23	10,3	1,500
Хлопок, отбеленный хлоритом	0,26	9,2	1,200
α -целлюлоза из холоцеллюлозы (канадская сосна)	0,32	6,5	0,680
Ацелированная сульфитная целлюлоза	0,37	6,3	0,570
Сульфитная целлюлоза	0,42	6,3	0,500
Беленый американский хлопок	0,49	7,2	0,490
Сульфатная целлюлоза	0,54	6,5	0,400
Холоцеллюлоза из канадской сосны	0,72	7,2	0,340
Сульфитная осажденная целлюлоза	0,66	6,3	0,320
Вискозные штапельные волокна из сульфатной целлюлозы	0,60	4,1	0,230
Щелочная целлюлоза, подвергнутая предсозреванию	0,84	3,8	0,150
Вискозные штапельные волокна из сульфитной целлюлозы	1,16	2,6	0,075
Щелочная целлюлоза, подвергнутая сильному предсозреванию	1,44	1,9	0,044
β -целлюлоза	1,97	1,6	0,027

Наши расчеты показали, что молекулярный вес различных целлюлозных продуктов, как естественных, так и обработанных разными технологическими путями, может быть определен по значениям диффузионной константы или по значениям седиментационной константы.

На рис. 1 показаны найденные нами зависимости молекулярного веса целлюлозных продуктов от величины диффузионной константы $M = f(D_0)$ (I) и молекулярного веса от величины седиментационной константы $M = f(S_0)$ (II). Точки на кривых — данные табл. 1, а кривые проведены согласно найденным эмпирическим уравнениям (2) и (3), оказывающимся справедливыми во всем исследованном интервале M (см. табл. 1):

$$M = 9,20 \cdot 10^4 D_0^{-1,80}, \quad (2)$$

$$M = 9,46 \cdot 10^3 S_0^{2,248}. \quad (3)$$

Между константами скорости седиментации и диффузии имеется следующая связь, включающая их зависимость от молекулярного веса целлюлозного материала:

$$S_0 = 0,324 \cdot 10^{-4} D_0 M^{0,994}. \quad (4)$$

Использование уравнения (2) или уравнения (3) позволяет значительно упростить эксперимент и рассчитывать молекулярный вес целлюлозных продуктов

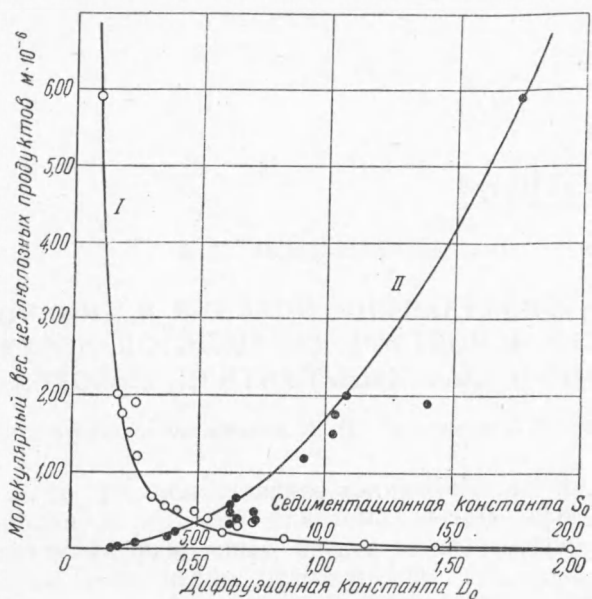


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса целлюлозных продуктов от констант скорости диффузии или седиментации. I — $M = f(D_0)$, II — $M = f(S_0)$

люлозных продуктов, располагая результатами одних только диффузионных или седиментационных измерений.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
1 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. П. Голова и В. И. Иванов, О молекулярном весе целлюлозы, изд. АН СССР, М.—Л., 1949. ² В. И. Иванов, О. П. Голова и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 408 (1950). ³ В. И. Иванов и Б. А. Захаров, ДАН, 72, 1063 (1950). ⁴ N. Gralen, Sedimentation and Diffusion Measurements on Cellulose and Cellulose Derivatives, Dissertation, Uppsala, 1944.