

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА СУЛЬФОЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ОСМОМЕТРИИ

E. A. Плиско, Л. А. Нудьга

Синтезы сульфоэтиловых эфиров целлюлозы через щелочную целлюлозу и галоалкилсульфаты [1—3] или сультоны [4] описаны, но свойства их мало изучены.

Сульфоэтиловые эфиры целлюлозы, так же как и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), растворяются в зависимости от степени замещения в воде или разбавленных растворах щелочей. Водные растворы таких производных целлюлозы обладают полиэлектролитными свойствами [3, 6], то есть по мере разбавления вязкость раствора увеличивается. В связи с этим, при определении характеристической вязкости $[\eta]$ для подавления полиэлектролитного эффекта в водный раствор добавляют простой электролит, например, поваренную соль.

В этой работе при определении $[\eta]$ мы применяли в качестве растворителя 2 и 6 %-ные растворы NaOH. Как будет показано ниже, в растворе 2 % NaOH уже достигается прямолинейная зависимость приведенной вязкости η_{sp} от концентрации c , однако полиэлектролитный эффект полностью не подавлен. Применение 6 %-NaOH или более концентрированных растворов позволило получить почти неизменяющиеся значения $[\eta]$.

В 6 % NaOH полиэлектролитный эффект подавлен полностью и в этом случае, как будет показано нами ниже, макромолекулы сульфоэтилцеллюлозы имеют конформацию клубка. Щелочь указанной концентрации мы применяли при определении молекулярного веса образцов сульфоэтилцеллюлозы (СЭЦ) методом осмометрии.

Экспериментальная часть

Для проведения осмометрических измерений нами были синтезированы образцы СЭЦ, полученные на различных целлюлозных материалах, кото-

**Алкилирование целлюлоз в среде изопропилового спирта при соотношении целлюлоза : щелочь : β -хлорэтансульфонат натрия : вода, равном
1 : 3 : 1 : 9 в токе азота**

Образец, №	Исходная целлюлоза	Время реакции, часы	S , %	[η]		M
				в 2% NaOH	в 6% NaOH	
50	Древесная ЦА	1	6,73	4,10	1,83	23970
51		1	6,60	3,45	1,67	21740
40		2	7,87	2,45	1,12	11760
46		2	6,60	1,92	1,28	14220
57*		1	7,18	0,64	0,63	3600
72	Хлопковая вата	3	5,80	—	4,60	116500
49		3	6,90	7,14	3,14	24950
84		4	6,88	—	2,66	58250
9*		3	6,00	1,74	1,60	14730

* Опыты проходили без пропускания азота.

рые предварительно в течение 15 мин. пропитывали смесью, состоящей из рассчитанного количества NaOH и воды в изопропиловом спирте. После этого к набухшей целлюлозе добавляли β -хлорэтансульфонат натрия, и реакция продолжалась в течение 1—4 часов при 80° в токе азота. Свойства образцов приведены в таблице.

Из таблицы видно, что увеличение времени реакции не оказывает значительного влияния на степень замещения (содержание серы), но приводит к уменьшению $[\eta]$.

На рис. 1 представлены кривые зависимости $\eta_{уд} / c$ от c для образца 40 в 2 и 6%-ном NaOH. Из сравнения этих кривых видно, что в 2% NaOH полиэлектролитный эффект полностью не подавлен, и кривая расположена выше.

Указанные в таблице образцы СЭЦ были использованы при осмометрических измерениях. Измерения проводили на нефракционированных образцах на осмометре блочного типа конструкции Лебедева — Поддубного

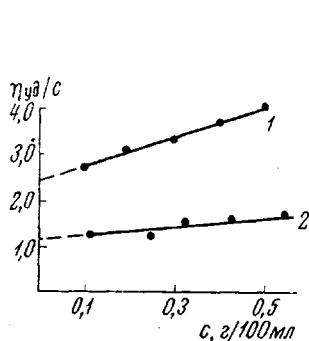


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд} / c$ от c для СЭЦ образца 40 в 2% NaOH (1) и 6% NaOH (2)

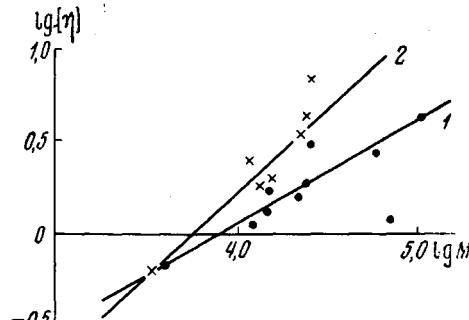


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $lg [\eta]$ от $lg M$ для образцов СЭЦ в 6% NaOH (1) и 2% NaOH (2)

[7]. В качестве мембранны использовали деацетилированную целлюлозную пленку, для которой предварительно определяли проницаемость по формуле, предложенной Элиасом, Ритчером и Патом [8].

Для нашей мембранны проницаемость оказалась равной $1,67 \cdot 10^{-13}$. Согласно закону Вант-Гоффа осмотическое давление незаряженных полимеров подчиняется уравнению

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{p}{c} = RT \cdot \frac{1}{M}. \quad (1)$$

Осмотическое давление заряженных полимеров более сложно и определяется требованием равновесия Доннана. Однако в условиях подавления полиэлектролитного эффекта, как показано работами [9—10], можно считать, с некоторым приближением, что осмотическое давление полиэлектролита подчиняется тому же уравнению (1).

Измерения осмотического давления образцов СЭЦ проводили статическим методом через 30 мин. до установления равновесного уровня в капиллярах. Отсчеты снимали при помощи катетометра КМ-6, с погрешностью $\pm 0,001 \text{ мм}$. Осмометр был погружен в водяной термостат с отклонением температуры $\pm 0,005^\circ$. Равновесную разность уровней (Δh) измеряли для 3—5 концентраций каждого образца, при этом каждый раствор заданной концентрации готовили отдельно из сухой навески СЭЦ. Полученные значения Δh пересчитывали на осмотическое давление. Затем строили зависимость приведенного осмотического давления (p/c) от концентрации (c). Экстраполяцией полученных прямых к нулевой концентрации получены предельные значения приведенного осмотического давления ($\lim_{c \rightarrow 0} \frac{p}{c}$).

Зная эти величины, мы могли рассчитать молекулярный вес по формуле

(1). Из таблицы видно, что молекулярный вес полидисперсных образцов колеблется от 3600 до 116500, что зависит от условий их получения.

Более удобно и быстро молекулярный вес определяется методом вискозиметрии. С целью использования этого метода мы вычислили константы K и α в уравнении Марка — Хаувинка

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha. \quad (2)$$

Для нахождения константы α строили зависимость $\lg[\eta] = f(\lg M)$ (рис. 2), причем для построения прямых был использован метод наименьших квадратов [11].

Из рис. 2 видно, что имеет место разброс точек, который может быть объяснен полидисперсностью исследуемых образцов. Тангенс угла наклона к оси абсцисс соответствует константе α , которая равна 0,56 для растворов СЭЦ в 6% NaOH и 0,95 — в 2% NaOH, что находится в прямом соответствии с ионной силой раствора. Чем больше ионная сила раствора, тем более свернутую конфигурацию имеет макромолекула в растворе и тем меньше значение α . Таким образом, из полученных значений α (в 2 и 6% NaOH) следует, что макромолекулы СЭЦ в растворе 6% NaOH имеют конфигурацию клубка, в то время как в растворе 2% NaOH их форма приближается к более вытянутой.

Константа K , рассчитанная по уравнению (2), соответствовала значению $6,6 \cdot 10^{-3}$ и $2,68 \cdot 10^{-4}$ соответственно для растворов СЭЦ в 6 и 2% NaOH. Таким образом уравнение Марка — Хаувинка имеет вид: $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,56}$ для 6% NaOH и $[\eta] = 2,68 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,95}$ для 2% NaOH. Наши данные по определению констант K и α для растворов СЭЦ в растворах щелочей находятся в соответствии с данными Брауна [12] для растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, где авторами было установлено, что константа α изменяется от 0,60 до 0,95 в зависимости от концентрации простого электролита.

Авторы выражают благодарность Н. П. Дымарчук и Н. П. Корниловской за предоставление осмометра и консультацию при проведении работы.

Выводы

Определены молекулярные веса образцов натриевой соли сульфоэтилцеллюлозы методом осмометрии и установлены константы K и α для растворов этих эфиров в 2 и 6% NaOH.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Karriger, H. Koening, E. Usteri, Helv. chim. acta, 26, 1296, 1943.
2. T. Timmel, Structure and properties of cellulose, Stockholm, 1950, p. 203.
3. Е. А. Плиско, С. Н. Данилов, Ж. прикл. химии, 36, 2060, 1963.
4. E. J. Goethals, G. Natius, Makromolek. chem., 93, 259, 1966.
5. H. Fryita, T. Homma, J. Colloid Sci., 9, 591, 1954.
6. S. Basu, J. Colloid Sci., 7, 53, 1952.
7. И. И. Жуков, И. Л. Поддубный, Л. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 10, 423, 1948.
8. W. Elias, T. Ritscher, F. Patat, Makromolek. Chem., 27, 1, 1958.
9. D. T. F. Palls, J. J. Hermans, Recuel. trav., 71, 458, 1952.
10. J. Schurz, H. Streitzig, E. Wurz, Monatsh. Chem., 87, 4H, 520, 1956.
11. А. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1960, стр. 496.
12. W. Brown, D. Hinley, J. Ohman, Arkiv kemi, 22, 189, 1964.