

УДК 678.01:53:661.728.87

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ СУЛЬФОЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, М. М. Брунчак

Изучение эффекта Максвелла в растворах полиэлектролитов позволяет судить о влиянии электростатического взаимодействия между заряженными группами молекулярной цепи на размеры, форму и гибкость последней.

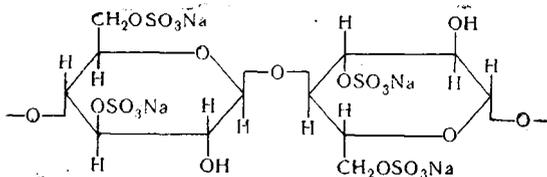
В предыдущих работах [1—3] в качестве объектов исследования были использованы полиэлектролиты с гибкими цепными молекулами поливинилового ряда.

При этом было показано, что возрастание внутримолекулярного электростатического взаимодействия при достаточно малых ионных силах раствора вызывает увеличение равновесной жесткости цепи полииона. Однако более подробное количественное обсуждение этого факта оказывается затруднительным, поскольку наблюдаемое двойное лучепреломление является суммой трех эффектов: собственной анизотропии, макро- и микроформы, различным образом меняющихся при разворачивании гибкого цепного полииона. В частности, осложняющее влияние эффекта макроформы может приводить к тому, что в области умеренных ионных сил электролитическое разбухание молекулярных клубков сопровождается уменьшением приведенной анизотропии раствора [1]. Указанных затруднений можно избежать, используя в качестве объекта исследования растворы полиэлектролитов с жесткими цепными молекулами, например производных целлюлозы, для которых эффект макроформы пренебрежимо мал. При этом, поскольку остальные два эффекта (собственной анизотропии и микроформы) одинаковым образом зависят от размеров сегмента, можно с большей количественной достоверностью судить об изменении термодинамической жесткости цепи при полиэлектролитном набухании.

В настоящей работе проведено изучение двойного лучепреломления и вязкости растворов сульфэфира целлюлозы при разных ионных силах, т. е. в условиях различного электростатического взаимодействия заряженных групп молекулярной цепи.

Образец и методика исследования

Исследовали натриевую соль сульфэфира целлюлозы (Na-ЦЦ) со степенью замещения $\gamma = 40$ (мол. вес мономерного звена 405,6), имеющую структурную формулу мономерного звена ($\gamma = 40$).



Средний молекулярный вес ($M = 1 \cdot 10^5$) использованного нефракционированного образца был определен по измеренным константам седиментации S и диффузии D_0 в солевом растворе $0,1 M NaCl$ с использованием величины парциального удельного объема полимера $\bar{v} = 0,46$ [4].

Вязкость растворов Na-СЦ измеряли в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 200 сек. Измерение динамического двойного лучепреломления проводили по методу и на установке, описанным ранее [5, 6]. Использовали дюралевый динамооптиметр, рабочая поверхность которого была покрыта фторопластом. Инкремент показателя преломления dn/dc растворов Na-СЦ в $0,1 M NaCl$ для зеленой ртутной линии определяли на рефрактометре ИРФ-23. Все измерения проводили при 21° .

Полученные результаты

Были исследованы концентрационные зависимости вязкости и динамического двойного лучепреломления растворов Na-СЦ в водных растворах NaCl различной ионной силы I (значения I даны в 1-м столбце таблицы)

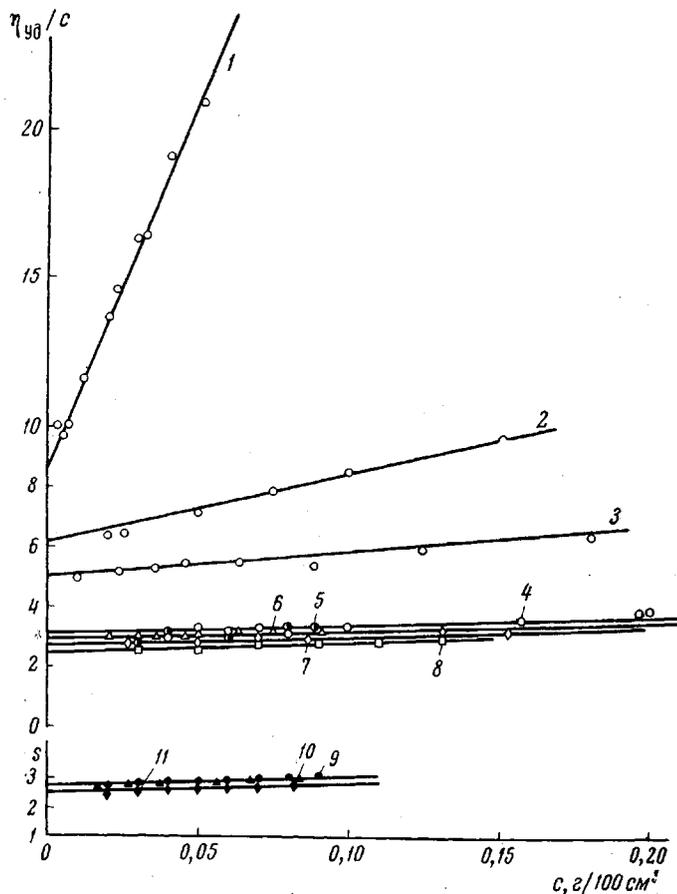


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов Na-СЦ при разных ионных силах I (моль/л)

1 — 0,001; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,1; 5 — 0,15; 6 — 0,2; 7 — 0,5; 8 — 1,0;
9 — 0,25; 10 — 0,3; 11 — 0,4

в области I от 1,0 до 0,001 моль/л. При I , равных 0,001; 0,005 и 0,01 моль/л, применялся метод изоонного разбавления [7]. Значение параметра γ в уравнении изоонного разбавления

$$I = I_0 + I_{пэ} = I_0 + \gamma ic_m$$

(где I — общая ионная сила раствора, I_0 — ионная сила низкомолекулярного электролита, $I_{пэ}$ — ионная сила полиэлектролита, i — степень иониза-

ции полиэлектролита, c_m — концентрация полиэлектролита, *моль/л*) оказалась равной единице.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов Na-СЦ при различных ионных силах. Полученные значения характеристической вязко-

сти $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}$ приведены во 2-м

столбце таблицы. Из таблицы видно, что $[\eta]$ зависит от I , уменьшаясь с увеличением последней. Для растворов Na-СЦ при всех исследованных концентрациях величина двойного лучепреломления Δn положительна и возрастает пропорционально градиенту скорости потока g при всех ионных силах, кроме $I = 0,001$ *моль/л*, где при больших g в зависимости $\Delta n = f(g)$ проявляется отклонение от линейности (рис. 2). Углы ориентации для всех исследуемых растворов близки к 45° .

На рис. 3 представлена зависи-

мость величины $\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0}$

от концентрации c , полученная изоионным разбавлением растворов Na-СЦ при различных I . Как видно

из рисунков, величина $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ практически не меняется с концен-

трацией раствора и, следовательно, равна отношению характеристических значений двойного лучепреломления $[\eta]$ и вязкости $[\eta]$:

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{[\eta]}{[\eta]}$$

Найденные таким образом значения $[\eta] / [\eta]$ представлены в 3-м столбце таблицы. На рис. 4 представлена зависимость величин $[\eta]$ и $[\eta] / [\eta]$ от ионной силы растворов. Видно, что в области ионных сил от 0,001 до 0,2 *моль/л* изменение $[\eta] / [\eta]$ симбатно изменению $[\eta]$. В области же

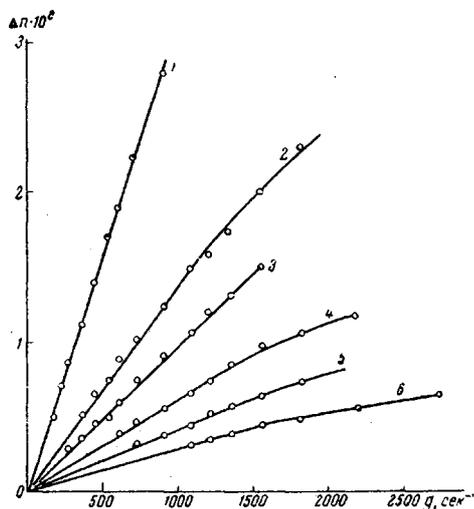


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g для растворов Na-СЦ при $I = 0,001$ *моль/л*

Концентрация раствора ($g/100$ cm^3): 1 — 0,02; 2 — 0,01; 3 — 0,008; 4 — 0,005; 5 — 0,004; 6 — 0,002

Гидродинамические, оптические и конформационные характеристики молекул натривой соли сульфозфира целлюлозы при разных ионных силах раствора

I <i>моль/л</i>	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$[\eta]/[\eta]$ $\cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2)$ $\cdot 10^{25}$, cm^3	$(\bar{n}^2)^{1/2} \text{Å}$	S	$\left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S} \right)$ $\cdot 10^{25}$, cm^3	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp})$ $\cdot 10^{25}$, cm^3
0,001	8,70	127,0	1730	1150	56	31	14
0,005	6,10	96,7	1320	950	40	33	17
0,010	5,00	72,0	980	870	32	31	14
0,100	3,10	50,0	680	680	21	32	16
0,150	2,90	47,4	645	660	19	34	18
0,200	2,90	46,6	634	660	19	33	18
0,25	2,70	50,0				средняя 32	средняя 16
0,30	2,65	58,5					
0,40	2,55	62,7					
0,50	2,65	71,7					
1,00	2,45	71,4					

нонных сил от 0,2 до 1,0 моль/л с увеличением I значения $[\eta]$ уменьшаются очень мало, а величина $[n] / [\eta]$ возрастает и достигает насыщения.

Вязкость каждого раствора, исследуемого в динамооптиметре, определялась до и после измерений в приборе. При I от 0,001 до 0,2 моль/л вяз-

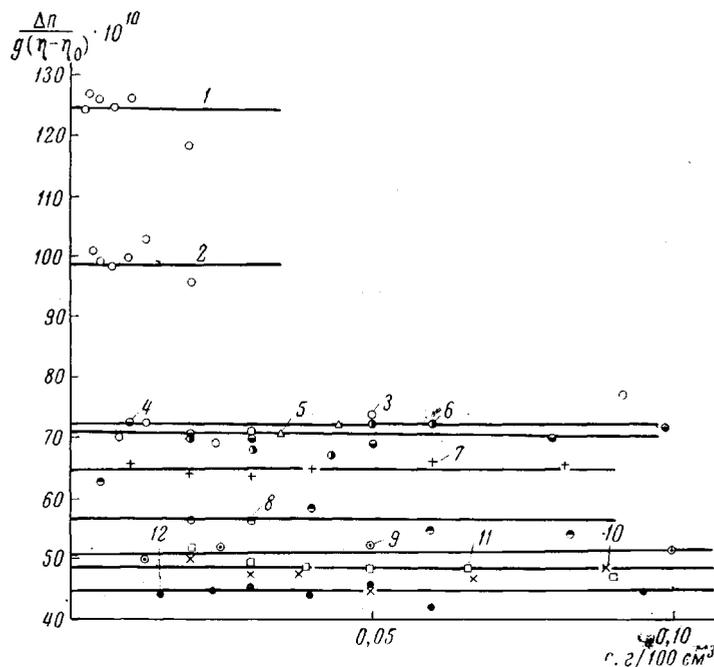


Рис. 3. Концентрационная зависимость величины $\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0}$ в потоке растворов Na-Ц при разных значениях I (моль/л):
 1 — 0,001; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,5; 5 — 0,78; 6 — 1,0; 7 — 0,4; 8 — 0,3;
 9 — 0,1; 10 — 0,15; 11 — 0,25; 12 — 0,2

кость исходных растворов совпадала с вязкостью растворов, измеренных в приборе.

При $I > 0,2$ моль/л растворы после измерений в динамооптиметре слабо опалесцировали, вязкость их несколько падала (на 2—5%). Исходные растворы при всех ионных силах были прозрачными.

Обсуждение результатов

Возрастание $[\eta]$ с уменьшением I является типичным проявлением полиэлектролитного набухания макроионов, наблюдаемого обычно как в случае гибких, так и у полужестких цепных молекул. Этим же объясняется параллельное увеличение анизотропии растворов $[n] / [\eta]$ с уменьшением ионной силы в области $I < 0,2$ моль/л. Возрастание $[n] / [\eta]$ при $I > 0,2$ моль/л (рис. 4) имеет совсем другую природу, будучи связано с тем, что при увеличении ионной силы ухудшается качество растворителя. Это приводит к глобулизации и агрегации молекул, предшествующим выпадению полимера в осадок. Об этом же говорит появление опалесценции в растворе при больших I . При этом образование небольшого количества агрегированных частиц практически не сказывается на вязкости раствора, однако приводит к заметному увеличению его анизотропии за счет возрастания эффекта макроформы. Подобное явление наблюдалось уже ранее при исследовании эффекта Максвелла в растворах карбоцепных полимеров вблизи температуры их высаживания [8]. Поэтому в дальнейшем количественному обсуждению будут подвергнуты лишь данные, полученные при $I < 0,2$ моль/л, поскольку лишь в этих условиях изучавшиеся растворы были молекулярно дисперсны.

Как известно, характеристическая величина двойного лучепреломления является суммой трех слагаемых: эффекта собственной анизотропии $[n]_e$ и эффектов макро- и микроформы $[n]_f$ и $[n]_{fs}$.

Для нейонных производных целлюлозы $[n]_f$ пренебрежимо мал по сравнению с $[n]_{fs}$ [9]. Для нашего образца, как и для других эфиров целлюлозы в незаряженном состоянии, $[n]_f$ составляет не более 3% от экспериментально определяемой величины $[n]$. При полиэлектролитном набухании эта доля становится еще меньше. В частности, об этом говорит отсутствие концентрационной зависимости величины

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \quad (\text{рис. 3}).$$

В этих условиях наблюдаемая анизотропия раствора $[n]/[\eta]$ является суммой двух слагаемых:

$$\begin{aligned} \frac{[n]}{[\eta]} &= \frac{[n]_e}{[\eta]} + \frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \\ &= \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (a_{\parallel} - a_{\perp}), \end{aligned} \quad (1)$$

где $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ — полная разность поляризуемостей сегмента;

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = S \left[(a_{\parallel} - a_{\perp}) + \frac{M_0 \rho}{2\pi N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Здесь S — число мономерных звеньев в сегменте, $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ — собственная анизотропия мономерного звена. Инкремент показателя преломления dn/dc , молекулярный вес мономерного звена M_0 и плотность сухого полимера ρ определяют величину анизотропии формы мономерного звена, представленную вторым членом в правой части формулы (2).

Значения сегментной анизотропии $a_{\parallel} - a_{\perp}$ молекулярной цепи Na-СЦ, вычисленные при разных ионных силах по экспериментальным величинам $[n]/[\eta]$ по формуле (1), приведены в 4-м столбце таблицы и, как функция I представлены на графике рис. 5. Из приведенных данных следует, что при уменьшении ионной силы раствора от 0,2 до 0,001 моль/л анизотропия сегмента возрастает в 2,75 раза. Очевидно, это возрастание является следствием разворачивания молекулярной цепи с соответствующим увеличением длины ее сегмента при полиэлектролитном набухании. Для молекулярных цепей с сильным гидродинамическим взаимодействием (непротекаемый клубок) длина сегмента A может быть определена по характеристической вязкости с использованием формул:

$$\bar{h}^2 = \left([\eta] \frac{M}{\Phi} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

$$A = \frac{\bar{h}^2}{L}, \quad S = \frac{A}{10,3 \cdot 10^{-8}}, \quad (4)$$

где \bar{h}^2 — средний квадрат расстояний между концами макромолекулярной цепи, L — ее контурная длина, $10,3 \cdot 10^{-8}$ см — длина мономерного звена сульфифора целлюлозы, Φ — коэффициент Флори. Молекулы производных целлюлозы частично протекаемы, даже если они не содержат ионоген-

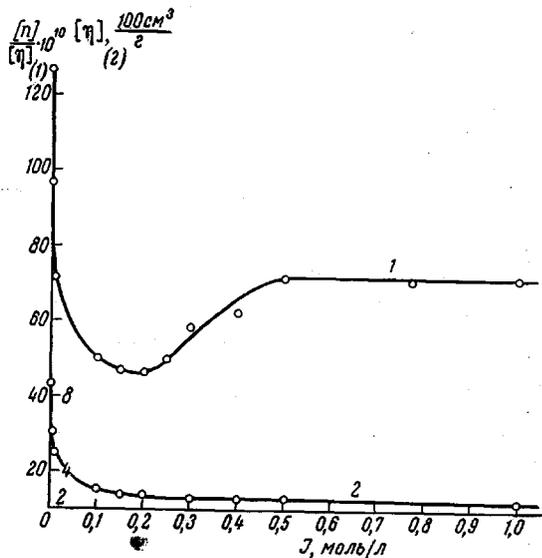


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и оптической анизотропии $[n]/[\eta]$ растворов Na-СЦ от ионной силы I

ных групп, что проявляется в заниженной величине коэффициента Φ для их растворов. Наиболее вероятное значение Φ для неионизированных молекул эфиров целлюлозы близко к $1 \cdot 10^{23}$ [9, 10]. С использованием этого значения Φ для растворов Na-СЦ при большой ионной силе ($I = 0,2$), когда полиэлектролитные эффекты подавлены, по формулам (3) и (4) были вычислены значения $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и S , приведенные в 5–6 столбцах таблицы.

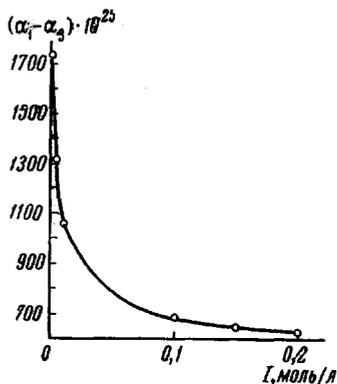


Рис. 5. Оптическая анизотропия сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ молекул Na-СЦ при разных ионных силах I

Опыт показывает [10], что для ионных производных целлюлозы с уменьшением ионной силы и соответствующим разворачиванием цепи, коэффициент Φ в уравнении (3) резко уменьшается. Это обстоятельство указывает на значительную протекаемость молекулярных клубков, несущих ионогенные группы, при средних и малых ионных силах [11], поэтому для определения размеров ионизированных молекул представляется оправданным использовать соотношение [5], справедливое для гауссовых цепей со слабым гидродинамическим взаимодействием [12]:

$$\frac{\bar{h}_2^2}{\bar{h}_1^2} = \frac{[\eta]_2}{[\eta]_1}, \quad (5)$$

где значки 1 и 2 показывают, что размеры молекул и вязкость измерены в растворах при ионных силах I_1 и I_2 соответственно. Приняв $I_1 = 0,2$ и соответственно $(\bar{h}_1^2)^{1/2} = 660 \text{ \AA}$, находим по формуле (5) значения $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и S для всех других ионных сил, представленные в 5 и 6 столбцах таблицы. Сопоставление данных столбцов 4 и 6 приводит к заключению, что возрастание сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ цепи сульфэфира целлюлозы при ее полиэлектролитном разворачивании сопровождается пропорциональным увеличением длины сегмента A или числа мономерных звеньев S в сегменте, определенного из вискозиметрических данных. Это наглядно иллюстрируют данные 7-го столбца таблицы, показывающие, что отношение $(\alpha_1 - \alpha_2) / S$ при изменении ионной силы практически не меняется. Следует заметить, что вычисление \bar{h}^2 и S по формуле (3) с постоянным значением Φ при разных ионных силах приводит к возрастанию отношения $(\alpha_1 - \alpha_2) / S$ с уменьшением I , что иллюстрирует значительную протекаемость молекулярных клубков.

Полученный результат является прямым количественным доказательством правильности высказанного выше положения о том, что полиэлектролитное разворачивание молекулярной цепи, в отличие от ее осмотического набухания в хорошем растворителе [13], следует рассматривать как увеличение скелетной жесткости цепной молекулы в результате электростатического отталкивания ее ионогенных групп.

Используя приведенные в таблице значения $(\alpha_1 - \alpha_2) / S$ и полагая $dn/dc = 0,103$, $\rho = 1,47$, по формуле (2) находим разность главных поляризуемостей $a_{\parallel} - a_{\perp}$ мономерного звена Na-СЦ в отсутствие эффекта формы.

Полученные значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$, приведенные в 8-м столбце таблицы, совпадают в пределах погрешности опыта для разных ионных сил, колеблясь около средней величины $16 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Эта величина близка к значению анизотропии мономерного звена этилцеллюлозы [9] в соответствии с тем фактом, что оба сопоставляемых эфира не содержат в боковых радикалах сильно анизотропных атомных групп.

В заключение благодарим В. С. Сказку, Г. В. Тарасову, В. М. Ямщикова за определение молекулярного веса образца.

Выводы

1. Исследованы динамическое двойное лучепреломление и вязкость водных растворов Na-СЦ в широкой области ионных сил от 0,001 до 1,0 моль/л.

2. Обнаружено, что с уменьшением ионной силы от 0,2 до 0,001 моль/л характеристическая вязкость $[\eta]$ и оптическая анизотропия молекул Na-СЦ возрастают. С увеличением ионной силы от 0,2 до 1,0 моль/л $[\eta]$ несколько уменьшается, тогда как оптическая анизотропия молекул Na-СЦ возрастает.

3. Возрастание оптической анизотропии молекул Na-СЦ в области больших ионных сил может быть приписано агрегации молекул Na-СЦ вследствие ухудшения качества растворителя при увеличении ионной силы.

4. Возрастание оптической анизотропии молекул Na-СЦ при $I < 0,2$ моль/л является следствием разворачивания молекулярной цепи с соответствующим увеличением длины ее сегмента при полиэлектролитном набухании.

5. Увеличение сегментной анизотропии цепи ($\alpha_1 - \alpha_2$) при полиэлектролитном набухании сопровождается пропорциональным увеличением длины сегмента A , вычисленной по вискозиметрическим данным.

6. Применение модели гауссовых цепей со слабым гидродинамическим взаимодействием (протекаемые клубки) приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными, нежели использование модели непротекаемых клубков.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 26, 33.
2. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Т. В. Барская, Высокомолек. соед., 6, 806, 1964.
3. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, В. Е. Бычкова, И. А. Стрелина, Высокомолек. соед., 8, 846, 1966.
4. Г. А. Петропавловский, М. М. Крунчак, Ж. прикл. химии, 39, 2347, 1966.
5. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 23, 690, 1952.
6. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физики, 25, 447, 1955.
7. D. T. F. Pals, I. I. Hermans, J. Polymer Sci., 5, 733, 1950.
8. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 2, 75, 1960.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 747, 1963.
10. W. Brown, D. Henley, Macromolek. Chem., 79, 68, 1964.
11. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 10, 74, 1968.
12. P. Debye, J. Chem. Phys., 14, 636, 1946.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 407, 1959.

OPTICAL ANISOTROPY AND MOLECULAR RIGIDITY OF SULPHOESTER OF CELLULOSE IN SALT SOLUTIONS

V. N. Tsvetkov, E. N. Zakharova, M. M. Krunchak

Summary

Dynamic birefringence and viscosity of aqueous solutions of cellulose sulphoester has been studied in wide range of ionic strength from 0,001 to 1,0 mol/l. At polyelectrolytic uncoiling of the chains in difference with swelling of macromolecules in nonideal solvents increase of skeleton rigidity of the chains owing to electrostatic repulsions of ionogenic groups occurs.