

УДК 541.64 : 539.199

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ НАТРИЕВОЙ СОЛИ СУЛЬФОЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ В ВОДЕ

*Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямщиков В. М.,  
Стрелина И. А., Плиско Е. А., Нудыга Л. А.*

Изучена концентрационная зависимость седиментации и диффузии натриевой соли сульфоэтилцеллюзы (Na-СЭЦ) в растворах различной ионной силы. Показано, что концентрационная зависимость  $s$  и  $D$  определяется главным образом влиянием зарядных эффектов. Экстраполированные на нулевую концентрацию значения  $s_0$  и  $D_0$  оказались не зависящими от ионной силы, что свидетельствует о большой протекаемости молекул Na-СЭЦ. Сравнение с ранее полученными данными по концентрационной зависимости  $s$  и  $D$  для ПАК показало, что влияние зарядных эффектов на поступательное движение ПАК (гибкоцепной полион) и Na-СЭЦ (жесткоцепная макромолекула) примерно одинаково как по характеру, так и по величине.

Систематическое исследование вязкости, диффузии и седиментации растворов полиэлектролитов позволило установить ряд отличий в гидродинамическом поведении растворов полионов по сравнению с незаряженными макромолекулами [1–12]. Теоретически [1, 3, 5] и экспериментально была определена роль зарядных эффектов в движении макромолекул, несущих электрический заряд. Было показано, что кажущееся изменение коэффициента трения макроиона в растворе определяется именно зарядными эффектами [4–7], а не изменением его конформации при изменении ионной силы раствора [8–11]. Измерения концентрационной зависимости коэффициентов диффузии  $D$  и седиментации  $s$ , проведенные в работах [6, 7] для полиакриловой кислоты (ПАК), показали, что экстраполяционные значения  $D_0$  и  $s_0$  при  $c=0$  не изменяются в пределах погрешности эксперимента при изменении ионной силы раствора на несколько порядков. Это обстоятельство явилось прямым доказательством того, что гидродинамические свойства гибкоцепных полионов в поступательном движении соответствуют гидродинамическим свойствам статистического клубка со слабым гидродинамическим взаимодействием.

В данной работе изучение гидродинамических свойств макроионов в растворе проведено на примере натриевой соли сульфоэтилцеллюзы (Na-СЭЦ) — полимера, обладающего повышенной жесткостью макромолекулярной цепи.

Образцы Na-СЭЦ получали путем обработки хлопковой ваты  $\beta$ -хлорэтансульфонатом натрия в суспензии NaOH в изопропиловом спирте при температуре 80° в течение 3 час. в токе азота. Содержание серы в образцах составляло 5,8%, что соответствовало степени замещения на одно глюкозное звено, равной 0,39. Фракционирование Na-СЭЦ осуществляли методом дробного осаждения из 0,5%-ного водного раствора ацетоном. В качестве добавляемой нейтральной соли использовали NaCl.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  фракций Na-СЭЦ измеряли при постоянной ионной силе раствора 1 по обычной методике с помощью вискозиметра Оствальда при 21°. Разбавление растворов во всех случаях было изотоничным.

Седиментационные измерения проводили на воздушной ультрацентрифуге УЦА-4, оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [13], при скорости вращения ротора  $\omega=45\,000\text{ об}/\text{мин}$  и температуре 21°.

Таблица 1

Экспериментальные данные для фракций Na-СЭЦ при различных ионных силах растворов

Фракция, №	$D_0 \cdot 10^7$	$s_0$ , ед. Сведенберга	$M \cdot 10^{-5}$	[η] · 10⁻², дж/г			$K_s \cdot 10^{-2}$	
				1,5 н.	0,1 н.	0,01 н.	0,1 н.	0,01 н.
1	0,62	3,8	3,1	4,0	10,6	15,0	4,7	12,5
2	0,95	3,2	1,7	—	10,4	12,4	3,6	11,2
3	1,30	3,0	1,2	2,6	5,6	7,7	3,3	—
4	1,63	2,5	0,8	—	3,1	—	1,4	—

Таблица 1 (окончание)

Фракция, №	γ		$K_D \cdot 10^{-2}$			$K_D/M \cdot 10^4$		
	0,1 н.	0,01 н.	0,1 н.	0,01 н.	0,005 н.	0,1 н.	0,01 н.	0,005 н.
1	0,44	0,83	0,61	7,1	11,7	2,0	23	38
2	0,35	0,90	0,32	3,52	7,54	1,9	21	27
3	0,59	—	0,22	6,24	8,25	1,8	51	69
4	0,45	—	—	—	—	—	—	—

Диффузию растворов фракций Na-СЭЦ изучали на поляризационном диффузометре [13] при 21°. Применили диффузионные ячейки толщиной 1, 3 и 5 см по ходу луча света.

Использование поляризационно-интерферометрической методики для исследования седиментации и диффузии дает возможность проводить измерения при очень малых концентрациях раствора  $c$ , что обуславливает надежность экстраполяции данных к  $c=0$ . Это позволяет практически при любой ионной силе раствора  $I$  устранять влияние зарядных эффектов, величина которых пропорциональна отношению  $c/I$  [3].

Молекулярные массы фракций Na-СЭЦ определяли из значений  $s_0$  и  $D_0$  по формуле Сведенberga

$$M_{SD} = \frac{RT}{1-\nu\rho_0} \cdot \frac{s_0}{D_0}, \quad (1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\rho_0$  — плотность растворителя (практически воды) и  $\nu=0,51$  см³/г — парциальный удельный объем Na-СЭЦ при  $\alpha=0,8$ . Значение  $\nu$  определяли пикнометрически.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

На рис. 1 и 2 представлены примеры построения концентрационной зависимости величин  $s$  и  $D$  соответственно, полученные для растворов различной ионной силы. Экспериментальные данные с достаточной точностью могут быть описаны обычными уравнениями

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} (1 + K_s c) \quad (2)$$

$$D = D_0 (1 + K_D c), \quad (3)$$

где  $K_s$  и  $K_D$  — постоянные коэффициенты, значения которых для различных ионных сил приведены в табл. 2.

Из рис. 1 и 2 видно, что в пределах погрешностей эксперимента значения  $s_0$  и  $D_0$ , полученные экстраполяцией данных к нулевой концентрации раствора  $c$ , не зависят от ионной силы раствора.

Величина ионной силы раствора  $I$  оказывает заметное влияние на размеры молекулы Na-СЭЦ в растворе. Об этом свидетельствует возрастание в 2–3 раза характеристической вязкости растворов при уменьшении  $I$  от 1,5 до 0,01 н. Молекулы производных целлюлозы, как правило, имеют большую скелетную жесткость. Для различных производных целлюлоз величина сегмента Куна  $A$  достигает значений 200–300 Å [14, 15]. Тем

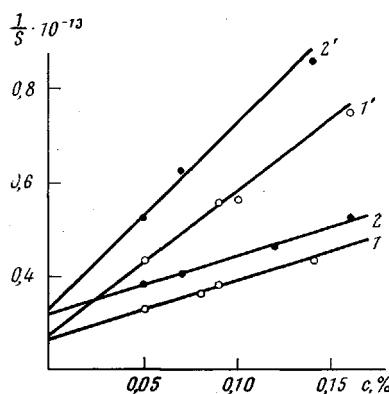


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины  $1/s$  от концентрации раствора  $c$  для фракций 1 и 2 Na-СЭЦ при  $I=0,1$  н. (1, 2) и  $0,01$  н. NaCl (1', 2')

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии  $D$  растворов фракций 1 (а), 2 (б), 3 (в) Na-СЭЦ при ионных силах: 1—0,1; 2—0,04; 3—0,005 н. NaCl

не менее, уменьшение  $I$  приводит к существенному полиэлектролитному набуханию и, следовательно, к заметному увеличению размеров макромолекулы Na-СЭЦ. Оценить изменение размеров можно исходя из того, что среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и величина  $[\eta]$  связаны друг с другом соотношениями  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim [\eta]^{1/2}$  для непротекаемых и  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim [\eta]^{1/2}$  — для протекаемых макромолекулярных клубков [13]. Отсюда следует, что  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  при  $I=0,01$  н. возрастает по сравнению с величиной  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  при  $I=1,5$  н. не менее чем в 1,5 раза, если считать молекулу Na-СЭЦ непротекаемым клубком, и в 1,7 раза в предположении полной протекаемости. В то же время экстраполированные к  $c=0$  значения коэффициентов  $s_0$  и  $D_0$  в пределах погрешности эксперимента не зависят от ионной силы раствора. Это свидетельствует о том, что в поступательном движении коэффициент трения макромолекулы Na-СЭЦ  $f_0$  не изменяется при изменении  $I$ . Полученный результат можно объяснить, если предположить, что, как и для гибкого цепного полимера ПАК [6], гидродинамическое взаимодействие в цепях Na-СЭЦ мало, т. е. свойства макромолекулярных клубков Na-СЭЦ при любой ионной силе раствора соответствуют свойствам протекаемых клубков.

Вывод о значительной протекаемости молекул Na-СЭЦ подтверждается также экспериментами по изучению концентрационной зависимости коэффициента седиментации. Известно [13], что концентрационная зависимость  $s$  определяется величиной  $K_s$ , согласно уравнению (1), которая связана с характеристической вязкостью раствора  $[\eta]$  соотношением

$$K_s = \gamma [\eta], \quad (4)$$

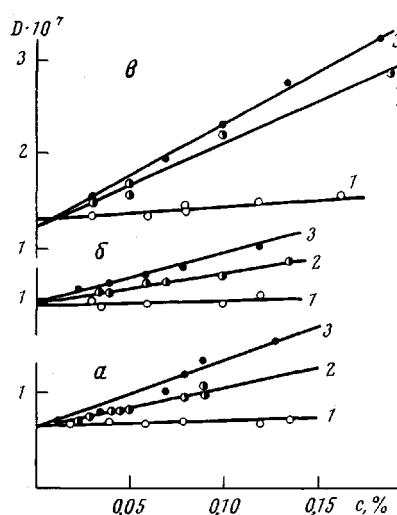


Рис. 2

Сравнительная оценка влияния ионной силы раствора на концентрационную зависимость диффузий молекул Na-СЭЦ и ПАК

$I$ , н.	Na-СЭЦ (фракция 1, $M=3,1 \cdot 10^5$ )		ПАК (фракция 2, $M=4,2 \cdot 10^5$ )	
	$K_D/M \cdot 10^4$	$I$ , н.	$K_D/M \cdot 10^4$	$I$ , н.
0,1	2	0,2	2,4	
0,01	21	0,012	23,8	
0,005	38	0,006	65,0	

где  $\gamma$  – параметр концентрационной зависимости седиментации. Для большого числа гибких незаряженных полимеров в конформации непротекающего гауссова клубка значение  $\gamma \sim 1,6$  и не зависит от  $M$  в достаточно широких пределах изменения молекулярной массы. С увеличением жесткости макромолекулы значения  $\gamma$  уменьшаются. В работе [16] было высказано предположение, что уменьшение параметра  $\gamma$  связано с возрастанием протекаемости макромолекулярного клубка. Для растворов Na-СЭЦ значение  $\gamma < 1$ , что подтверждает сделанное выше заключение о большой протекаемости молекул Na-СЭЦ. В то же время с уменьшением ионной силы раствора  $I$  величина  $\gamma$  возрастает. Это означает, что концентрационные эффекты в растворе Na-СЭЦ в седиментационном движении вызываются, в первую очередь, зарядными эффектами, а не изменением гидродинамического взаимодействия в макромолекулярном клубке при уменьшении  $I$ .

Рассмотрим роль зарядных эффектов в диффузии молекул Na-СЭЦ. При малых концентрациях полимера в растворе концентрационная зависимость  $D$  определяется уравнением (3). Для незаряженных макромолекул концентрационная зависимость  $D$  связана главным образом с неидеальностью раствора. Величина  $K_D$  в этом случае непосредственно определяется величиной второго вириального коэффициента  $A_2$  и может быть записана следующим образом:

$$K_D \approx 2A_2 M \quad (5)$$

Иными словами, отношение  $K_D/M$  по порядку величины должно соответствовать значению  $A_2$ , что и наблюдается для многих незаряженных полимеров в хороших растворителях, для которых  $K_D/M$  находится в пределах  $0,3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$  [17, 18]. Для незаряженных производных целлюлозы величина  $A_2$  составляет  $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$  и весьма мало меняется с изменением молекулярной массы [14].

Совершенно иная картина наблюдается при диффузии Na-СЭЦ (табл. 1). Величина  $K_D/M$  лежит в пределах, указанных выше, лишь для растворов большой ионной силы. С уменьшением  $I$  значения  $K_D/M$  резко возрастают. Особенно это заметно для низкомолекулярной фракции Na-СЭЦ, т. е. в той области молекулярных масс, в которой величина  $K_D$  для незаряженных полимеров вообще практически равна нулю. Из этого следует, что резкое возрастание скорости диффузии Na-СЭЦ при уменьшении ионной силы раствора, так же как и уменьшение скорости седиментации, является в первую очередь следствием увеличения роли зарядных эффектов, а не изменения гидродинамических свойств макромолекулярного клубка. Следует добавить, что, вообще говоря, развертывание макромолекулярной цепи должно было бы приводить к увеличению коэффициента трения макроиона, т. е. к уменьшению коэффициента диффузии (эффект, обратный наблюдаемому).

Полученные результаты можно сравнить с данными для гибкоцепного полииона – ПАК [6]. В табл. 2 представлены данные по величине  $K_D/M$  для фракций Na-СЭЦ и ПАК близкой молекулярной массы при близких ионных силах. Из приведенных данных видно, что роль зарядных эффектов в диффузионном движении жесткоцепного полимера Na-СЭЦ и гибкоцепной молекулы ПАК примерно одинакова как по характеру, так и по величине. В работе [19] была изучена концентрационная зависимость коэффициента диффузии уретанцеллюлозы – заряженного полимера, имеющего в качестве заместителей при глюкозном звене фосфорсодержащие уретановые группы. Для фракции уретанцеллюлозы с  $M = 2,4 \cdot 10^5$  при  $I = 0,2$  н. NaCl  $K_D/M = 2,4 \cdot 10^{-4}$ . Это значение по порядку величины совпадает со значением  $K_D/M$  для фракции 1 Na-СЭЦ при  $I = 0,1$  н. Таким образом, независимо от строения боковых заместителей в цепи ионогенного эфира целлюлозы влияние зарядных эффектов на концентрационную зависимость  $D$  для близких молекулярных масс и ионных сил раствора оказывает-

ется одинаковым. Более того, это влияние по порядку величины и характеру зависимости от молекулярной массы совпадает для жесткоцепных (Na-СЭЦ, уретанцеллюлоза) и гибкоцепных полимеров (ПАК). Можно полагать, что это является следствием большой протекаемости молекулярных клубков всех изученных полимеров.

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Svedberg, K. O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford, 1940.
2. A. Katchalsky, H. Eisenberg, *J. Polymer Sci.*, **6**, 145, 1951.
3. Z. Alexandrovicz, E. Daniel, *Biopolymers*, **1**, 447, 1963.
4. E. Daniel, Z. Alexandrovicz, *Biopolymers*, **1**, 473, 1963.
5. K. O. Pedersen, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1283, 1958.
6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., **A10**, 74, 1968.
7. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, С. Я. Любина, Г. В. Тарасова, Н. А. Никитин, Г. А. Отрадина, Укр. физич. ж., **12**, 290, 1967.
8. O. Kedem, A. Katchalsky, *J. Polymer Sci.*, **15**, 321, 1955.
9. G. J. Howard, D. O. Jordan, *J. Polymer Sci.*, **12**, 209, 1954.
10. G. Sitaramajah, J. Goring, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1107, 1962.
11. W. Brown, D. Henley, *Makromolek. Chem.*, **79**, 68, 1964.
12. A. Takahashi, M. Nagasawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 543, 1964.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
14. В. С. Сказка, С. Я. Любина, Т. В. Тарасова, С. И. Кленин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A18**, 1381, 1976.
15. В. Н. Цветков, Успехи химии, **28**, 1674, 1969.
16. В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Высокомолек. соед., **A15**, 213, 1973.
17. В. Н. Цветков, С. П. Кроэр, Докл. АН СССР, **81**, 383, 1951; **85**, 313, 1952.
18. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, **29**, 640, 1959.
19. Э. Н. Захарова, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков, Вестник ЛГУ, **16**, 54, 1970.