

УДК 541.64:535.557

**ДИФФУЗИЯ, СЕДИМЕНТАЦИЯ И ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ
В ПОТОКЕ В РАСТВОРАХ МОНОЗАМЕЩЕННОЙ
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАДОКСЕНЕ**

Филипп Б. *, Лавренко П. Н., Окатова О. В., Филиппова Т. В.,
Микрюкова О. И., Петров В. Р., Даутценберг Х. *,
Штениникова И. Н., Цветков В. Н.

Исследованы гидродинамические и динамооптические свойства карбоксиметилцеллюлозы с $M=(39-370)\cdot10^3$ и степенью замещения $0,9\pm0,1$ в кадоксене и кадоксене+ H_2O (1 : 1). Получены уравнения, связывающие характеристическую вязкость, коэффициенты седиментации и диффузии с молекулярной массой. С привлечением теорий гидродинамических свойств червеобразных цепей для карбоксиметилцеллюлозы в кадоксене рассчитали длину сегмента Куна $A=130\pm20$ Å, которая оказалась близкой к значению A для целлюлозы. Для растворов в кадоксене с водой величина A в 1,5–2 раза выше. Оптический коэффициент сдвига и оптическая анизотропия статистического сегмента карбоксиметилцеллюлозы близки к соответствующим величинам для целлюлозной цепи в том же растворителе.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) находит широкое промышленное применение, однако ее молекулярные свойства изучены недостаточно. Это обусловлено, в частности, плохой растворимостью КМЦ [1] и неоднородностью замещения [2]. Гидродинамические свойства КМЦ в Na-форме ($Na\text{-КМЦ}$) в кадоксене + H_2O исследованы лишь вискозиметрически [3], а в водном $NaCl$ — вискозиметрически [4, 5] и методом скоростной седиментации [6, 7]. Однако исследование светорассеяния в водно-солевых растворах КМЦ показало, что эти растворы содержат существенную нерастворимую часть, которая не удаляется центрифугированием, стабильна во времени и сохраняется при изменении pH-среды и при вариации температуры [1]. Оптическую анизотропию молекул КМЦ не изучали.

Молекулы КМЦ содержат оптически малоанизотропную замещающую группу — CH_2COOH , поэтому как оптические, так и конформационные свойства молекул КМЦ при невысокой степени замещения могут быть близки к свойствам самой целлюлозы. Это обстоятельство делает полезным изучение свойств КМЦ также и как аналога целлюлозы.

С целью изучения конформации и оптических свойств молекул КМЦ в настоящей работе методами поступательной диффузии, седиментации, вискозиметрии и ДЛП исследованы монозамещенные образцы КМЦ в Na - и H -формах.

Образцы КМЦ получены в Институте химии полимеров АН ГДР. Для расширения интервала ММ изучаемого полимера пять образцов (8, 9, 10, 11 и 13) получены гидролизом образца 6. Среднее значение степени замещения образцов равно $0,9\pm0,1$. В качестве растворителей использовали кадоксен с вязкостью $\eta_0^{26}=0,0405$ г·см $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$, плотностью $\rho_0^{26}=1,0502$ г·см $^{-3}$ и показателем преломления $n_D=1,394$ и кадоксен+ H_2O (1 : 1 по весу), для которого $\eta_0^{26}=0,0177$ г·см $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$.

Плотность раствора образца 2 КМЦ в кадоксене (рис. 1) измерена в прецизионном измерителе плотности DMA02D (Австрия), а в кадоксене+ H_2O в пикнометре. Растворы КМЦ в кадоксене+ H_2O перед измерениями диализовали против растворителя через целлофановую мембрану в течение 2 сут по методике [8].

* Институт химии полимеров АН ГДР, Тельтов-Зеехоф.

Рис. 1. Зависимость плотности раствора КМЦ в кадоксene от концентрации при 20°

Рис. 2. Зависимость дисперсии по смещениям распределения градиента концентрации в диффузионном опыте от времени для КМЦ в кадоксene. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

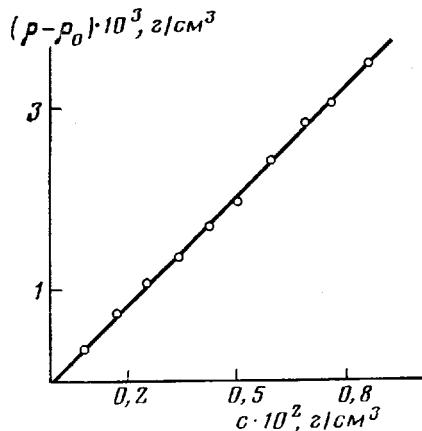


Рис. 1

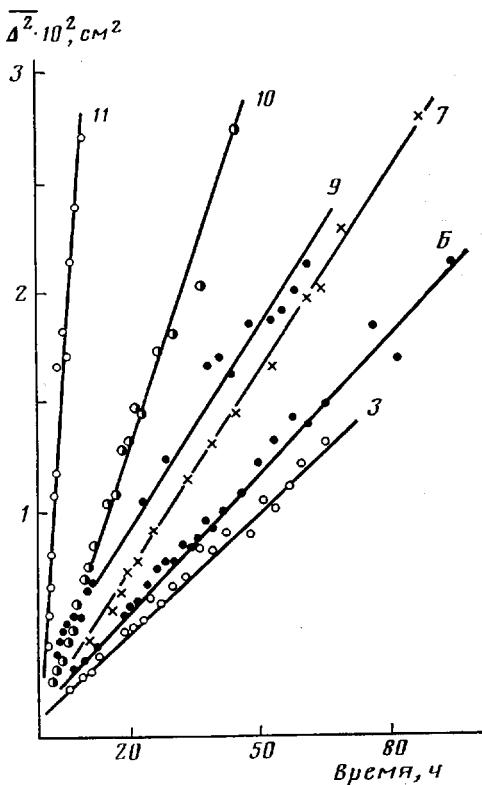


Рис. 2

Характеристические вязкости $[\eta]$ рассчитывали по зависимости приведенной вязкости раствора от концентрации. Измерения проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости 230 с^{-1} (кадоксен). Значения коэффициента Хаггинаса колебались в пределах 0,3–0,8, что обычно для растворов КМЦ [3].

Поступательная диффузия изучена в поляризационном диффузометре Цветко-ва в тefлоновой ячейке толщиной 3,0 см. Методика эксперимента была тождественна описанной ранее [9]. На рис. 2 представлены зависимости дисперсии распределения градиента концентрации от времени, из наклона которых определены коэффициенты диффузии D . Инкремент показателя преломления рассчитан из площади под диффузионной кривой. Его среднее значение равно $(\Delta n / \Delta c) = 0,11 \pm 0,01$ в кадоксene и $0,14 \pm 0,02 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ в кадоксene+ H_2O . Последнее значение совпадает с полученным для КМЦ с подобной степенью замещения в кадоксene+ H_2O рефрактометрически [3].

Скоростная седиментация изучена в ультрацентрифугах моделей 3170 и 3180 (Венгрия) в односекторной кювете и в двухсекторной кювете с наслаживанием при концентрации $0,06 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ при 26° и частоте вращения ротора $4 \cdot 10^4$ и $6,5 \cdot 10^4$ об/мин. Значения коэффициента седиментации S рассчитаны по описанной ранее методике [9]. В изученном интервале частот вращения значение S было постоянным. Зависимость S от концентрации c для образца 1 представлена ниже.

Кадоксен	$c \cdot 10^2, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	0,039	0,079	0,138	0,210
	$S \cdot 10^{13}, \text{ с}$	1,63	1,34	1,18	0,98
Кадоксен + H_2O	$c \cdot 10^2, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	0,066	0,098	0,137	0,197
	$S \cdot 10^{13}, \text{ с}$	2,78	2,30	2,22	1,86

Эти данные отвечают уравнению $S^{-1} = S_0^{-1}(1 + k_s c)$ со значениями параметров $k_s = 500$ и $k_s / [\eta] = 1,0$ в кадоксene и $k_s = 420 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $k_s / [\eta] = 0,6$ в кадоксene+ H_2O . Полученные значения $k_s / [\eta]$ использованы при расчете S_0 остальных образцов. По расплыванию седиментационной кривой в гауссовом приближении [10] выполнена оценка полидисперсности образцов. Для образца 1, например, $M_z / M_w = 1,4$.

Электропроводимость кадоксенных растворов КМЦ измерена¹ в стеклянной ячейке объемом 7 см³, включенной в компенсационную схему моста емкостей Е8-2. Расстояние между платиновыми электродами 1,0 см. Ячейка характеризовалась

¹ Авторы благодарят В. И. Фролова за консультацию и помошь в измерениях электропроводимости.

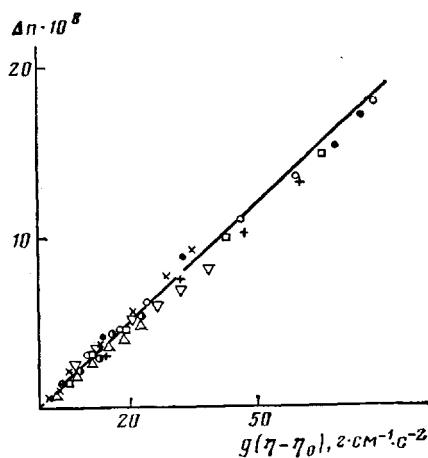


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины ДЛП от сдвигового напряжения потока $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ для образцов КМЦ 1 и 7 в кадоксене. Точки соответствуют различным концентрациям от $0,02 \cdot 10^{-2}$ до $0,55 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$

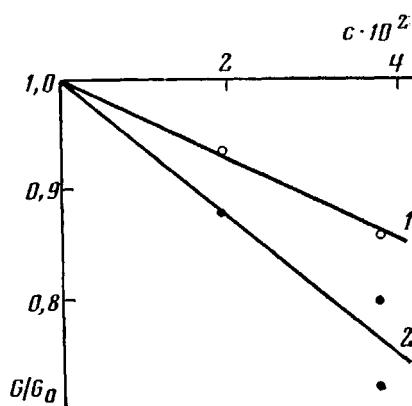


Рис. 4

Рис. 4. Относительная электропроводимость G/G_0 кадоксеноного раствора в зависимости от концентрации для Н-КМЦ (1) и для целлюлозы (2). Концентрация выражена в г полимера/г раствора

проводимостью $G=7,5 \cdot 10^{-6}$ и $1,26 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}$ при заполнении дистиллированной водой и кадоксеном соответственно.

Измерения ДЛП проводили с применением визуальной оптической схемы при разности хода компенсатора $\delta=0,035\lambda$ (длина волны света $\lambda=5460 \text{ \AA}$) в титановом динамооптиметре в интервале градиентов скорости g , не превышающих критическое значение 3300 с^{-1} . Наблюдали положительную величину ДЛП Δn , линейно возрастающую с увеличением g (рис. 3). Измерения проведены в интервале концентраций $c=(0,02-0,55) \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Данные экстраполировали к нулевой концентрации. Полученные значения оптического коэффициента сдвига $\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]}{[n]} =$

$$= \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{gc\eta_0} \quad \text{приведены в таблице.}$$

Гидродинамические и динамооптические характеристики КМЦ при 26°

Образец №	$M \cdot 10^{-3}$	кароксен + H_2O (1 : 1)					кароксен			
		$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{ с}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$A_0 \cdot 10^{10}, \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^6}{\Delta\tau}, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	$[n] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{ с}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} \cdot 10^{10}, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
1	370	7,5	3,4	0,40	3,34	30	5,35	1,8	0,49	22
2	270	4,6	2,85	0,47	2,98	33	3,10	1,55	0,25	25
3	180 **	—	—	—	—	—	2,80	1,2	0,26	25
4	270	4,3	2,8	0,46	2,86	30	2,72	1,6	0,27	24
5	260 **	—	—	—	—	—	2,70	1,6	0,33	22
6	150	3,1	2,3	0,68	3,12	—	2,10	1,3	0,29	25
7	180 **	—	—	—	—	—	2,30	1,3	0,43	23
8 *	—	—	—	—	—	—	1,35	—	—	25
9 *	72	1,8	2,0	1,22	3,65	31	1,30	0,97	0,48	25
10 *	85 **	—	—	—	—	—	1,08	1,02	0,69	23
11 *	60 **	—	—	—	—	—	0,83	0,86	0,83	25
12	59	1,2	1,8	1,35	3,28	35	0,80	0,79	0,62	21
13 *	39	0,65	1,5	1,63	2,84	—	0,48	0,59	0,96	22

* Продукты гидролиза образца 6 в течение 10(8), 30(9), 45(10), 60(11) и 120 мин (13).

** Значения M рассчитаны по уравнению $M = ([\eta]/100)^{1/2} (R[S]/A_0)^{1/2}$ при $A_0 = 3,1 \cdot 10^{-10}$ и $M_x/M = (1 - v_x p_0) = 0,589$.

Примечание. Образцы 6, 8–11 и 13 — Н-КМЦ, остальные — Na-КМЦ.

Преимущество использования кадоксена в качестве растворителя заключается в том, что в нем полиэлектролитные эффекты подавлены в большей степени, чем в водно-солевых растворителях, в которых наблюдается сильное влияние ионной силы раствора на молекулярные характеристики КМЦ [4, 5].

В сравнении с целлюлозой исследование кадоксеновых растворов КМЦ имело некоторые особенности. В диффузии и седиментации КМЦ в течение всего опыта интерференционные кривые оставались симметричными, что явилось прямым указанием на отсутствие полиэлектролитных (зарядовых) эффектов как в кадоксene, так и в кадоксene+H₂O. Кроме того, концентрационная граница раствор — растворитель практически образовывалась и без предварительного диализа раствора против растворителя, тогда как для целлюлозы такой диализ (или выравнивание концентрации свободных ионов кадмия в растворе и растворителе путем добавления в растворитель 2–3% H₂O) необходим [11, 12]. Это обусловлено, очевидно, меньшей степенью сольватации компонентов комплексного растворителя кадоксена — молекулами КМЦ в сравнении с целлюлозой.

Об этом свидетельствует меньшее понижение электропроводности кадоксенового раствора при добавлении в него КМЦ, чем при добавлении целлюлозы (рис. 4). Понижение проводимости кадоксенового раствора целлюлозы вызвано, как известно, сольватацией ионов кадмия целлюлозной цепью с образованием устойчивых незаряженных комплексов, в которых на каждый глюкозидный цикл приходится один ион кадмия [3, 13]. В результате ММ комплекса (M_x) в M_x/M раз больше ММ макромолекулы [11].

Поскольку все же и в растворе КМЦ сольватация имеет место, т. е. $M_x/M \neq 1$, ММ рассчитывали по седиментационно-диффузионным данным, полученным в кадоксene+H₂O. В этом растворителе был осуществлен диализ и в результате пикнометрического определения плотности диализованных растворов КМЦ и диализата рассчитано значение выражения $(M_x/M)(1-\bar{v}_x\rho_0) = 0,565$, входящего в уравнение Сведберга $M_{SD} = [RT/(M_x/M)(1-\bar{v}_x\rho_0)](s_0/D)$. Здесь \bar{v}_x — удельный парциальный объем комплекса, R — газовая постоянная, T — температура.

Гидродинамические характеристики КМЦ в кадоксene+H₂O. Значения M_{SD} , $[\eta]$, S_0 и D приведены в таблице. По этим значениям рассчитали гидродинамический инвариант $A_0 = (D\eta_0/T)(M[\eta]/100)^{1/2}$, среднее значение которого равно $(3,15 \pm 0,23) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль^{-1/2}. Оно попадает в интервал значений $A_0 = (3,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$, полученных для производных целлюлозы в водных и буферных растворителях [14]. В сравнении с этими величинами A_0 значение $4,9 \cdot 10^{-10}$, полученное для КМЦ в 0,1 М NaCl [6], представляется завышенным. Зависимости $[\eta]$, S_0 и D от M_{SD} для КМЦ в кадоксene+H₂O, обработанные методом наименьших квадратов, описываются уравнениями: $[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-3} M_{SD}^{1,0} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $S_0 = 6,0 \cdot 10^{-15} M_{SD}^{0,31} \text{ c}$, $D = 2,6 \cdot 10^{-4} M_{SD}^{-0,69} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Гидродинамические характеристики КМЦ в кадоксene. Значения $[\eta]$, S_0 и D для КМЦ в кадоксene приведены в таблице. Использовать эти значения S_0 и D для расчета ММ не представляется возможным, поскольку экспериментальное определение выражения $(M_x/M)(1-\bar{v}_x\rho_0)$ для КМЦ в кадоксene наталкивается на трудности проведения диализа этого раствора. Поэтому для образцов КМЦ с неизвестными M_{SD} значения ММ рассчитывали по уравнению $M = ([\eta]/100)^{1/2} [R[S]/(A_0)_{\text{кад}}]^{1/2}$, где $[S] = S_0\eta_0 / [(M_x/M)(1-\bar{v}_x\rho_0)]_{\text{кад}}$. При этом использовали значения $(M_x/M) \times (1-\bar{v}_x\rho_0)_{\text{кад}}$ и $(A_0)_{\text{кад}}$, полученные следующим образом.

Значение $(M_x/M)(1-\bar{v}_x\rho_0)_{\text{кад}}$ в кадоксеновом растворе КМЦ получено подстановкой в уравнение $(M_x/M)(1-\bar{v}_x\rho_0)_{\text{кад}} = (RT/M_{SD})(S_0/D)$ коэффициентов S_0 и D в кадоксene и рассчитанных в кадоксene+H₂O значений M_{SD} . Среднее значение $(M_x/M)(1-\bar{v}_x\rho_0)_{\text{кад}} = 0,589 \pm 0,088$ существенно отличается от кажущегося значения $(1-\bar{v}_x\rho_0)_{\text{каж}} = 0,402$, которое может быть рассчитано по данным рис. 1 в пренебрежении сольватацией, что указывает на неправомочность последнего.

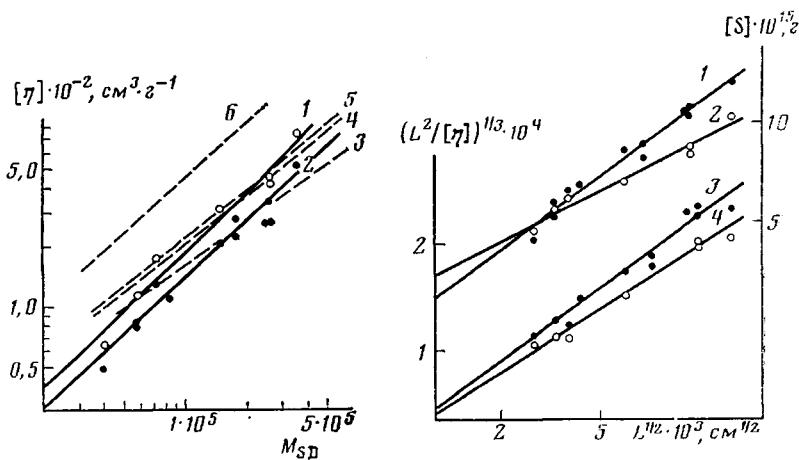


Рис. 5

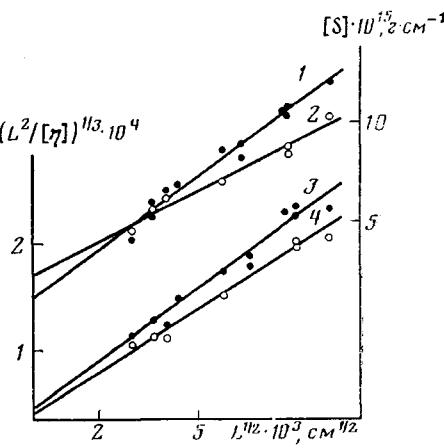


Рис. 6

Рис. 5. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ от M для КМЦ в кадоксene+H₂O (1) и в кадоксene (2); 3–6 – литературные данные для КМЦ в кадоксene+H₂O (3) [3] и в 0,1 м. NaCl (4) [5], (5) [15], 6 [6]Рис. 6. Зависимость $[S]$ (1, 2) и $(L^2/[\eta])^{1/2}$ (3, 4) от $L^{1/2}$ для КМЦ при 26° в кадоксene (1, 3) и в кадоксene+H₂O (2, 4)

Значение $(A_0)_{\text{кад}}$ рассчитано подстановкой в уравнение $A_0=R[S] \times ([\eta]/100 M)^{1/2}$ значений $[\eta]$ и S_0 в кадоксene, значений M_{SD} и определенного выше значения $(M_s/M)(1-\bar{v}_{\alpha} \rho_0)_{\text{кад}}$. Среднее значение $(A_0)_{\text{кад}}=(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль^{-1/2}.

Зависимость $[\eta]$ для КМЦ в кадоксene от ММ (рис. 5, кривая 2) описывается уравнением $[\eta]=2,14 \cdot 10^{-3} M^{0,96} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. При одинаковых ММ абсолютные значения $[\eta]$ КМЦ в кадоксene меньше, чем в кадоксene+H₂O (рис. 5, кривая 1) и в 0,1 М NaCl (кривые 4–6). С повышением T вязкость растворов КМЦ в кадоксene уменьшается. Температурный коэффициент вязкости для образца 2 имеет значение $d \ln [\eta]/dT=-0,007$, характерное для производных целлюлозы [9], для которых объемные эффекты не играют определяющей (для конформации макромолекулы) роли.

Значения S_0 и D образцов КМЦ в кадоксene связаны с ММ соотношениями $S_0=1,1 \cdot 10^{-15} M^{0,4}$ с, $D=0,9 \cdot 10^{-4} M^{-0,65}$ см²·с⁻¹. Отличие показателей степени от 0,5 объясняется, как и в случае вязкости, протекаемостью макромолекул. Поэтому для определения молекулярных размеров КМЦ в растворе были привлечены теории гидродинамических свойств червеобразных цепей [16, 17], учитывающие протекаемость полимерных молекул. В соответствии с этими теориями на рис. 6 выполнено построение зависимостей $[S]$ и $(L^2/[\eta])^{1/2}$ [18] от $L^{1/2}$, описываемых уравнениями $[S]=(M_L/N_A P) A_f^{1/2} + M_L/3\pi N_A [\ln A_f/d_f - 1,056]$, $(L^2/[\eta])^{1/2} = (M_L/\Phi)^{1/3} A_\eta^{-1/2} L^{1/2} + (k M_L^{1/2}/3\pi A_0) [\ln A_\eta/d_\eta - 1,056]$. Здесь A_f и A_η – длина сегмента Куна, d_f и d_η – диаметр цепи, $P=5,11$, $\Phi=2,87 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, k – постоянная Больцмана, M_L – масса единицы длины цепи. Для Na-КМЦ со степенью замещения 0,9 последняя равна $M_L=45,4$ е.а.м./Å. Из наклонов и отсекаемых этими зависимостями на оси ординат отрезков рассчитаны приведенные ниже значения A , d и коэффициента заторможенности внутреннего вращения в цепи КМЦ $\sigma=(A/A_{cb})^{1/2}$. Здесь A_{cb} – значение A для целлюлозной цепи при свободном вращении вокруг связей C–O, равное $A_{cb}=12,1$ Å [19].

Параметр	A_f , Å	A_η , Å	d_f , Å	d_η , Å	σ
Кадоксен, 26°	140	120	12	24	$3,2 \pm 0,2$
Кадоксен + H ₂ O, 26°	280	170	5,5	34	$4,3 \pm 0,5$

Значение A для молекул КМЦ в кадоксene+H₂O больше, чем в кадоксene, очевидно, вследствие восстановления внутримолекулярных водород-

ных связей (нарушенных кадоксеноом) при добавлении H_2O . В то же время полученное в кадоксене значение $A=130 \pm 20 \text{ \AA}$ соответствует седиментационным данным в 0,1 М. NaCl [6] и близко к значению $A=95 \text{ \AA}$, рассчитанному по данным светорассеяния в водном NaCl при бесконечно большой ионной силе [7]. Значение $A=480 \text{ \AA}$, полученное для КМЦ в работе [7] из вискозиметрических данных в этих же условиях полного давления полиэлектролитных эффектов, следует признать неразумно большим. И наоборот, недооценка протекаемости макромолекул и переоценка роли объемных эффектов в растворе КМЦ приводят к заниженным размерам молекул Na-КМЦ в кадоксене+ H_2O ($A=60 \text{ \AA}$ [3]).

Полученное для КМЦ в кадоксене значение $A=130 \text{ \AA}$ близко к величине $A=100 \text{ \AA}$, определенной для молекул целлюлозы [11, 12]. Это свидетельствует о том, что для молекул КМЦ со степенью замещения 0,9 в кадоксене (как и для самой целлюлозы) в исследованном диапазоне ММ характерна конформация протекаемого гауссова клубка, содержащего в цепи от 7 до 60 сегментов.

Оптические свойства молекул КМЦ. Для растворов КМЦ в кадоксене и кадоксене+ H_2O ДЛП положительно, а его величина в этих растворителях оказывается несколько различной (таблица). При этом из характера зависимости величины ДЛП (рис. 3) и угла ориентации молекул в потоке от градиента скорости g следует вывод о молекулярной дисперсности растворов КМЦ в обоих растворителях, что имеет принципиальное значение, поскольку исследования в водно-солевых растворах свидетельствуют о плохой растворимости молекул КМЦ.

Оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta t$ отражают суммарное ДЛП: ДЛП, обусловленное собственной оптической анизотропией молекул, и ДЛП формы [20], поскольку измерения выполнены в растворителях, в которых $\Delta n/\Delta c \neq 0$.

Оценить вклад, вносимый в измеряемую величину $\Delta n/\Delta t$ ДЛП макро- и микроформы для КМЦ практически невозможно, так как растворение КМЦ в многокомпонентном растворителе сопровождается сольватацией компонентов такого растворителя, что делает практически невозможной оценку показателя преломления полимерной молекулы. Приведенные в таблице значения $\Delta n/\Delta t$ в исследованном диапазоне ММ не зависят от M . Постоянство $\Delta n/\Delta t$ при изменении числа сегментов в молекуле КМЦ почти в 10 раз (от 7 до 60) указывает, что и оптические характеристики молекул КМЦ свидетельствуют о конформации гауссова клубка. Это позволяет рассчитать разность поляризуемостей статистического сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ по формуле Куна для гауссовых цепей [20]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{[n]}{[\eta]} \cdot \frac{45kT}{4\pi} \cdot \frac{n_s}{(n_s^2 + 2)^2},$$

где n_s – показатель преломления растворителя. Для КМЦ в кадоксене $\alpha_1 - \alpha_2 = (310 \pm 30) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Указанная величина оптической анизотропии, как и экспериментальные значения $\Delta n/\Delta t$, близки к величине $\alpha_1 - \alpha_2$ целлюлозы в том же растворителе [12]. Это обусловлено и небольшой степенью замещения исследуемой КМЦ, и малой оптической анизотропией замещающих групп. Последнее подтверждается также хорошим совпадением величин $\Delta n/\Delta t$ и соответственно $\alpha_1 - \alpha_2$ КМЦ в Na- и H-форме.

Из рис. 5 и таблицы видно, что при разбавлении кадоксеноового раствора водой увеличиваются значения $[\eta]$ и $[n]$. При этом возрастает и величина оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$. Это увеличение измеряемого ДЛП для КМЦ в кадоксене+ H_2O отражает влияние двух факторов: рост равновесной жесткости макромолекул и увеличение эффекта формы в ДЛП вследствие возрастания $\Delta n/\Delta c$.

Среднему значению $\Delta n/\Delta t = (32 \pm 2) \cdot 10^{-10}$ в кадоксене+ H_2O соответствует значение $\alpha_1 - \alpha_2 = (400 \pm 25) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Выше отмечалось, что молекулы КМЦ в этом растворителе характеризуются большей равновесной жесткостью, чем в кадоксене. Можно отделить влияние равновесной жесткости цепи и сопоставить между собой не сегментную анизотропию молекул КМЦ, а их анизотропию, рассчитанную на одно мономерное звено

$\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$, где S – число мономерных звеньев в сегменте Кунга. Значения Δa для КМЦ в двух растворителях лежат в пределах $(12-8) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Совокупность оптических и гидродинамических свойств молекул КМЦ в кадоксene и в кадоксene+ H_2O позволяет заключить, что молекулы КМЦ в этих растворителях находятся в конформации протекаемого гауссова клубка. Равновесная жесткость молекул КМЦ близка к жесткости молекул целлюлозы, значительно превышает жесткость молекул гибкоцепных полимеров и существенно зависит от используемого растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dautzenberg H., Dautzenberg H., Linow K.-J. Faserforsch. und Textiltechn., 1978, B. 29, № 8, S. 538; № 9, S. 593.
2. Gelman R. A. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 8, p. 2957.
3. Brown W., Henley D., Öhman J., Makromolek. Chem., 1963, B. 62, S. 164.
4. Schneider N. S., Doty P. J. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, № 9, p. 762.
5. Brown W., Henley D., Öhman J. Arkiv Kemi, 1964, B. 22, H 3/4, S. 189.
6. Sitaramiah G., Gorling D. A. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 2, p. 1107.
7. Brown W., Henley D. Makromolek. Chem., 1964, B. 75, S. 179; 1964, B. 79, S. 68.
8. Vink H. Arkiv Kemi, 1957, B. 11, № 1, S. 29.
9. Tsvetkov V. N., Lavrenko P. N., Andreeva L. N., Mashoshin A. I., Okatova O. V., Mikryukova O. I., Kutsenko L. I. Europ. Polymer J., 1984, v. 20, № 8, p. 823.
10. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. Ю. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 231.
11. Henley D. Arkiv Kemi, 1962, B. 18, № 4, S. 327.
12. Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов А. К., Уринов Э. Ю. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 244.
13. Lindberg B., Swan B. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, № 4, p. 913.
14. Tsvetkov V. N., Lavrenko P. N., Bushin S. V. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1984, v. 22, p. 3447.
15. Wirick M. G. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 7, p. 1965.
16. Hearst J., Stockmayer W. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 6, p. 1425.
17. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 63, № 3, p. 407.
18. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
19. Benoit H. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 376.
20. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 128.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24.V.1985

DIFFUSION, SEDIMENTATION AND FLOW BIREFRINGENCE IN SOLUTIONS OF MONOSUBSTITUTED CARBOXYMETHYLCELLULOSE IN CADOXENE

Filipp B., Lavrenko P. N., Okatova O. V., Filippova T. V.,
Mikryukova O. I., Petrov V. R., Dautzenberg H.,
Shtennikova I. N., Tsvetkov V. N.

Summary

The hydrodynamic and dynamooptical properties of carboxymethylcellulose having $M = (39-370) \cdot 10^3$ and degree of substitution being equal to 0.9 ± 0.1 in cadoxene and cadoxene+ H_2O (1 : 1) have been studied. The equations relating intrinsic viscosity and coefficients of sedimentation and diffusion with MM were derived. Using the theory of hydrodynamic properties of persistent chains the value of the Kuhn segment for the polymer in cadoxene was calculated – $A = 130 \pm 20 \text{ \AA}$ being close to the A value for cellulose. In the mixed solvent the A value is 1.5-2 times higher. The optical shear coefficient and optical anisotropy of the statistic segment of carboxymethylcellulose are close to corresponding values for cellulose in the same solvent.