

УДК 541.64 : 532.72

© 1990 г. О. В. Окатова, П. Н. Лавренко, Х. Даутценберг,
Б. Филипп, В. Н. Цветков

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЯВЛЕНИЯХ ДИФФУЗИИ И ВЯЗКОСТИ ВОДНО-КАДОКСЕНОВЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Методами поступательной диффузии и вискозиметрии изучены полиелектролитные свойства монозамещенной карбоксиметилцеллюлозы в водно-кароксеновых растворах при различном содержании воды. В процессе диффузии зарядовые эффекты подавляются при концентрации кадмия, превышающей значение $c_{Cd}=0,05$ моль/л. Изменение ионной силы раствора (при изменении концентрации макромолекул) на явлении диффузии практически не сказывается при $c_{Cd}>0,05$ моль/л, тогда как в вязкостном поведении карбоксиметилцеллюлозы эти условия достигаются и при меньших значениях c_{Cd} , вплоть до $c_{Cd}=0,001$ моль/л.

Исследование гидродинамических свойств монозамещенной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в кадоксене методами скоростной седиментации и поступательной диффузии [1, 2] показало, что разбавление кадоксено-вого раствора КМЦ водой в соотношении 1 : 1 (по весу) не порождает полиелектролитных эффектов, хотя и приводит к заметному уменьшению степени свернутости молекул КМЦ в растворе. Растворы целлюлозы в комплексном растворителе, как известно [3], допускают и более сильное многократное разбавление водой без фазового разделения раствора. Такое разбавление представляет экспериментальный интерес, поскольку приводит к понижению вязкости, плотности и показателя преломления растворителя, что повышает чувствительность и разрешающую способность гидродинамических методов исследования таких растворов.

Настоящая работа посвящена изучению полиелектролитных эффектов и выявлению возможности разбавления кадоксено-вого раствора КМЦ водой (при сохранении молекулярной дисперсности раствора) до такой степени, когда явные проявления зарядовых эффектов не сделают невозможной количественную обработку экспериментальных данных.

Исследованы образцы КМЦ со средней степенью замещения, равной $0,9 \pm 0,1$. Способ получения и характеристики образцов представлены в работе [1]. Значения ММ определены ранее по седиментационно-диффузионным данным и равны соответственно $M_{SD} \cdot 10^{-3} = 370, 270, 270, 150, 72, 59$ и 39 для образцов 1, 2, 4, 6, 9, 12 и 13. Нумерация образцов та же, что и в работе [1].

В качестве растворителей использовали кадоксен [4] и водно-кароксеновые смеси (K+B) с различным содержанием воды (по весу). Характеристики этих растворителей (плотность ρ , вязкость η и показатель преломления n_D) представлены ниже.

Растворитель	Кадоксен	K+B=1+10	K+B=1+100	K+B=1+500
ρ , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1,059	1,0025	1,000	0,997
$\eta \cdot 10^2$, $\text{г}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	4,02	1,018	0,927	0,874
n_D	1,395	1,339	1,333	1,3325

Измерения выполнены при 26° . Вязкость измеряли на капиллярном вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости 360 (для смеси K+B=1+10) и 393 с^{-1} (для K+B=1+100). Значения характеристических вязкостей $[\eta]$ рассчитаны по зависимости приведенной вязкости раствора η_{sp}/c от концентрации c в соответствии с уравнением Хаггинса.

Поступательная диффузия исследована в кассетном диффузометре ДАК-4 [5], использующем поляризационно-интерферометрическую систему регистрации [6], в тефлоновой кювете [7] толщиной 2,0 см по ходу оптического луча.

Симметричные интерференционные кривые обрабатывали по методу площадей и максимальных ординат, а асимметричные — методом моментов [8]. Дисперсию $\overline{\Delta^2}$ интерференционной кривой $\delta(x)$ рассчитывали согласно выражению

$$\overline{\Delta^2} = (m_2/m_0) - (m_1/m_0)^2$$

Здесь $m_i = \int_{-\infty}^{\infty} |x-x_0|^i \delta(x) dx$ — моменты i -го порядка распределения $\delta(x)$ относительно точки x_0 .

Дисперсию $\overline{\sigma^2}$ распределения $\partial c/\partial x$ рассчитывали из $\overline{\Delta^2}$, используя выражение [6]

$$(\overline{\Delta^2})^{-1/2} = (\sqrt{2\pi}/a) \psi[a/\sqrt{8}(\overline{\sigma^2})^{1/2}]$$

Здесь $\psi(a/\sqrt{8}\sigma)$ — интеграл вероятности; a — двоение шпатор, равное 0,10 см. По наклону зависимости $\overline{\sigma^2}$ от времени t рассчитаны коэффициенты диффузии D согласно уравнению $\sigma^2 = 2Dt$. Инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ определен из площади под интерференционной кривой при длине волны света 546 нм.

Растворы КМЦ в кадоксene приготавливали при комнатной температуре и выдерживали при перемешивании при 4–6° в течение 1–2 сут. Образцы Na-КМЦ растворяли в воде при комнатной температуре.

Растворы Na-КМЦ в смеси K+B приготавливали при комнатной температуре тремя различными способами. Способ 1: образец Na-КМЦ растворяли в кадоксene, а затем при непрерывном перемешивании в него медленно добавляли воду до требуемого соотношения K+B=1+1 и 1+10. Способ 2: образец Na-КМЦ растворяли непосредственно в заранее приготовленной смеси K+B. Способ 3: образец Na-КМЦ растворяли в воде, а затем в раствор добавляли кадоксен до требуемого соотношения K+B.

Характеристики приготовленных такими способами растворов Na-КМЦ (образец 1) сравниваются между собой в таблице. Воспроизводимость данных проверяли повторным растворением. Видно, что к одинаковым значениям $[\eta]$ и константы Хаггинса k' приводят способы 1 и 3, тогда как при растворении по способу 2 получаются несколько иные значения $[\eta]$ и завышенные значения k' .

Это значит, что вместо общепринятого способа 1 приготовления водно-кадоксено-вого раствора из исходного раствора КМЦ в кадоксene можно использовать способ 3. Именно таким способом были приготовлены водно-кадоксенные растворы Na-КМЦ с различным содержанием воды. Образцы H-КМЦ растворяли прямо в заранее приготовленной смеси K+B.

Известна склонность молекул КМЦ к агрегированию в водных растворах [9, 10]. Можно ожидать, что и в водно-кадоксенных растворах агрегирование имеет место. Для проверки этого положения были выполнены повторные измерения вязкости во времени одного и того же раствора КМЦ. Через два месяца хранения раствора Na-КМЦ (образец 1) в смеси K+B=1+10 при концентрации $c=8,4 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻³ при введенной вязкость раствора не изменилась в пределах 3%, т. е. в пределах экспериментальной погрешности. В смеси K+B=1+100 приведенная вязкость раствора Na-КМЦ (образец 1) за два месяца хранения при $c=0,224 \cdot 10^{-2}$ г·см⁻³ возросла на 25%, а еще через четыре месяца она упала на 35%. Выяснение причин такого изменения η_{sp}/c требует дальнейших исследований. Однако полученные результаты показывают, что для монозамещенной КМЦ использование смеси K+B=1+10 (концентрация кадмия $c_{Cd}=0,05$ моль/л) в качестве растворителя близко к оптимальному, поскольку приводит (при использовании способа 3 для растворения) к получению стабильных во времени (до двух месяцев) растворов с воспроизводимыми характеристиками.

Вискозиметрия. В водных растворах КМЦ наблюдаются сильные поликатионные эффекты (рис. 1). В результате линейная аппроксимация

Зависимость гидродинамических свойств Na-КМЦ (образец 1)
в водно-кадоксенных растворах при 26° от способа приготовления раствора

Способ приготовления раствора	Состав растворителя кадоксен + вода	c_{Cd} , моль/л	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ ·г ⁻¹	k'	$D \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹	$\Delta n/\Delta c$, см ² ·г ⁻¹	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг·град ⁻¹ · моль ^{-1/2}
1	1+10	0,05	8,4	0,42	0,71	0,12	3,5
2	1+10	0,05	$7,6 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,01$	3,1
	1+100	0,005	$12,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	0,79	$0,12 \pm 0,01$	4,0
3	1+10	0,05	$8,3 \pm 0,6$	0,40	0,70	0,12	3,6
	1+100	0,005	$11,9 \pm 0,2$	0,64	0,91	0,13	4,6
	1+500	0,001	20	0,52	1,28	0,11	7,3

Примечание. Знак \pm указывает на точность воспроизведения экспериментальных данных.

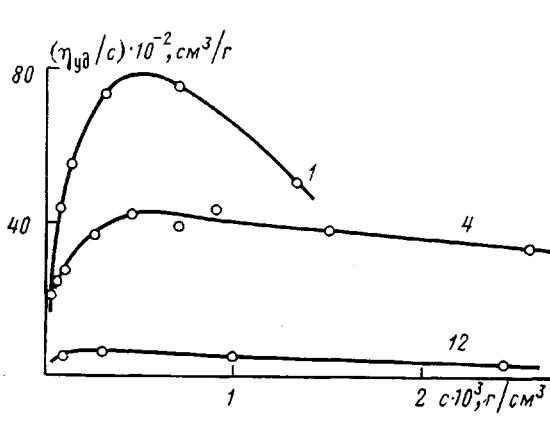


Рис. 1

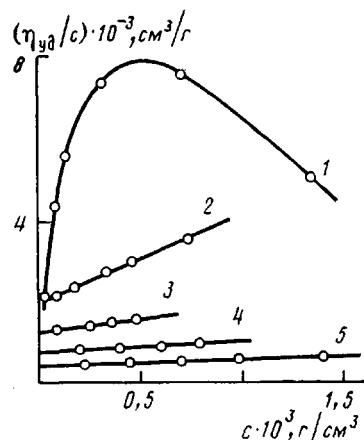


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости водных растворов от концентрации полимера при 26° для образцов КМЦ 1, 4 и 12

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации при 26° для раствора КМЦ (образец 1) в разных растворителях – воде (1), смеси кадоксен+вода в соотношении K+B=1+500 (2), 1+100 (3) и 1+10 (4), кадоксene (5)

экспериментальной зависимости η_{sp}/c от c невозможна и определить значение $[\eta]$ по зависимости η_{sp}/c от c нельзя. Полиэлектролитные эффекты в водном растворе КМЦ чаще всего подавляют путем добавления NaCl [11–14]. Вместе с тем того же эффекта можно добиться добавлением кадоксена, причем для этого достаточна весьма малая его доля (рис. 2). Начиная с состава смеси K+B=1+500 (кривая 2), когда c_{cd} составляет не менее 0,001 моль/л, зависимость η_{sp}/c от c линейна. Ионная сила такого раствора уже достаточно велика и практически не изменяется с уменьшением концентрации макромолекул, разбавление можно считать изоионным. По мере увеличения доли кадоксена зависимость η_{sp}/c от c , продолжая оставаться линейной (кривые 2–5), отсекает на оси ординат все меньший отрезок.

Это значит, что по мере увеличения доли кадоксена значение $[\eta]$ понижается (рис. 3), что может отражать как дальнейшее подавление полиэлектролитных эффектов (уменьшение полиэлектролитного набухания), так и разрушение кадоксеном внутримолекулярных водородных связей, образовавшихся в растворе КМЦ в воде. Исходя из всей совокупности гидродинамических данных, можно заключить, что первый из названных механизмов ответствен за падение $[\eta]$ в области малых ионных сил (малая доля кадоксена; рис. 3, правая часть кривых 1 и 5), а второй играет основную роль в области больших концентраций кадоксена (рис. 3, левая часть кривых 1 и 5).

Зависимость $[\eta]$ от MM для КМЦ в смеси K+B=1+10, в которой $c_{cd}=0,05$ моль/л, приведена в логарифмических координатах на рис. 4. Эмпирически ее можно описать уравнением

$$[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-3} M_{sp}^{1,00}$$

Поступательная диффузия. Согласно Сведбергу [15], в растворе полизелектролита диффузия макромолекул осложняется зарядовым и конформационным эффектами. Конформационный эффект связан с полизелектролитным набуханием макромолекул и, как следствие этого, уменьшением их трансляционной подвижности. Конформационный эффект проявляется, таким образом, в уменьшении коэффициента диффузии. Этот эффект должен приводить также к асимметрии диффузионной кривой по следующей причине.

В области диффузионной границы концентрация полимера изменяется непрерывно от нуля до значения c . В обратном направлении (в воде – до

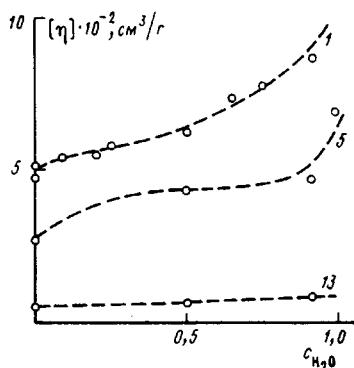


Рис. 3

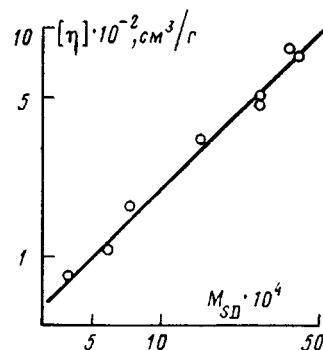


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от весовой доли воды для образцов КМЦ 1, 5 и 13 в водно-кароксеновых растворах

Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ от ММ в логарифмических координатах для КМЦ в смеси $K+B=1+10$

нуля) падает ионная сила раствора, усиливается набухание и тепловая подвижность ослабевает. Поэтому диффузионная кривая должна более круто спадать в сторону растворителя. Именно такой эффект наблюдается в водном растворе КМЦ (рис. 5, кривые 4), причем эффект настолько силен, что приводит к видимому смещению во времени максимума диффузионной кривой в сторону растворителя.

Эффект асимметрии ослабевает при добавлении кадоксена и увеличении его доли в водном растворе КМЦ (рис. 5, кривые 1–3). В смеси $K+B=1+10$ (кривые 1) диффузионные кривые уже практически симметричны, как в кадоксене и в смеси $K+B=1+1$ [1]. Это значит, что при весовой доле кадоксена $>10\%$ ионная сила водно-кароксенового раствора КМЦ уже достаточно велика, чтобы ее изменение в области диффузионной границы не сказывалось на трансляционной подвижности макромолекул.

Зарядовый эффект заключается в том, что более быстрая диффузия малых по размерам противоионов, создавая ускоряющее электростатическое поле, ускоряет диффузию макроионов. В растворе КМЦ такой эффект наблюдается при переходе от кадоксена к смеси кадоксен+вода. Из рис. 6 видно, что скорость возрастания дисперсии диффузионной границы во времени увеличивается по мере увеличения доли воды в растворе КМЦ (кривые 1–3). При переходе от смеси $K+B=1+10$ к смеси $1+500$ величина D возрастает от $0,70 \cdot 10^{-7}$ до $1,28 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (таблица). Этот рост на $\sim 80\%$ во много раз превышает одновременное изменение вязкости растворителя, которое могло бы объяснить лишь 15% -ное увеличение значения D .

Обсуждавшийся выше конформационный эффект должен был бы привести к обратной зависимости, так что из представленных на рис. 6 данных следует, что он подавлен более сильным зарядовым эффектом. Последний приводит к получению завышенных значений коэффициента диффузии.

Из сказанного следует, что в явлении диффузии молекул КМЦ в водно-кароксеновом растворе с большим содержанием воды проявляются сильные зарядовые эффекты, тогда как в вязкостном поведении зарядовых эффектов нет. Эта неравномерность зарядовым эффектам должна сказываться на результатах вычислений, использующих комбинацию вискозиметрических и диффузионных данных, например при расчете гидродинамического параметра A_0 , равного по определению [16]

$$A_0 = (D\eta/T)(M[\eta]/100)^{1/2}$$

Вычисленные по диффузионно-вискозиметрическим данным значения A_0 приведены в таблице. Видно, что если для КМЦ в смеси $K+B=1+10$

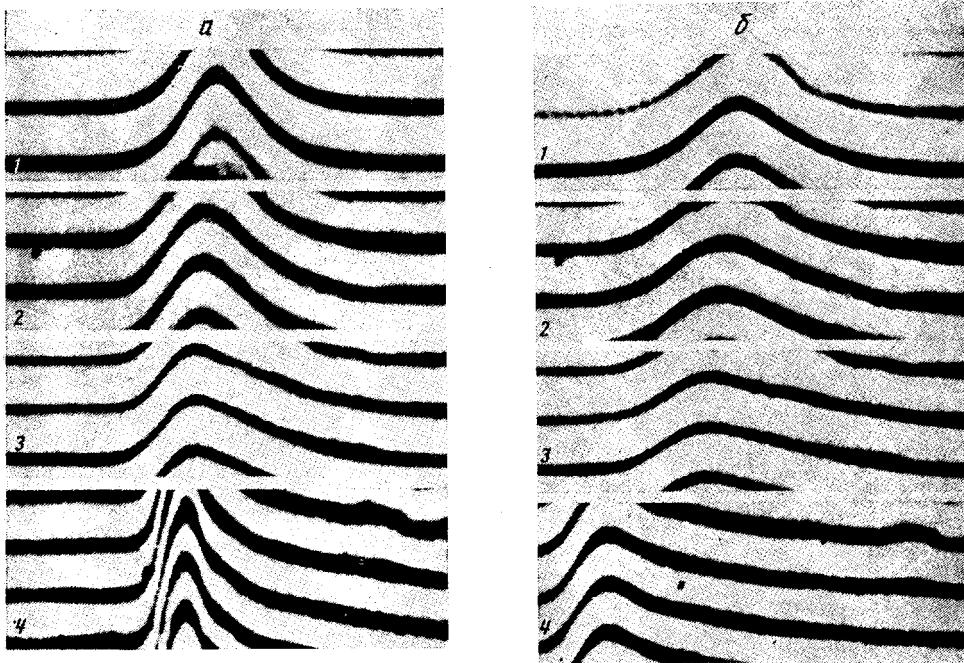


Рис. 5

Рис. 5. Диффузионные интерферограммы для КМЦ (образец 1) в смесях $K+B=1+10$ (1), $1+100$ (2), $1+500$ (3) и в воде (4). Кривые получены по истечении 20 (а) и 40 ч (б) после начала эксперимента; концентрация раствора $0,06 \cdot 10^{-2}$ (1-3) и $0,16 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (4)

Рис. 6. Зависимость дисперсии диффузионной границы по смещениям от времени для КМЦ (образец 1) в смеси $K+B=1+10$ (1), $1+100$ (2) и $1+500$ (3)

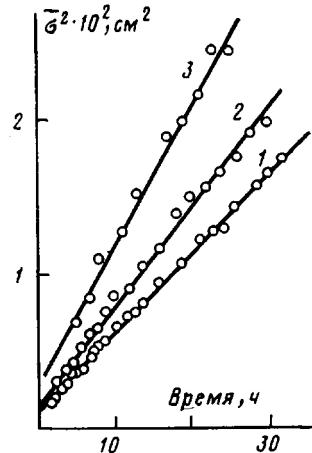


Рис. 6

величина A_0 имеет разумное значение, близкое к таковому для КМЦ в кадоксене [1], то для КМЦ в смесях $K+B=1+100$ и $1+500$ значения A_0 неразумно велики.

Для КМЦ в смеси $K+B=1+500$ величина A_0 равна $7 \cdot 10^{-10}$, что в 2 раза превышает значение A_0 для неполиэлектролитных систем. Если учесть, что, согласно приведенному выше определению, значение M пропорционально A_0^3 , то становится ясным, что решение обратной задачи (расчет значения M по гидродинамическим данным с использованием параметра A_0) приведет в данном случае к восьмикратной ошибке в определении M . Это обстоятельство еще раз подчеркивает важность заключения работы [16], что для полиэлектролитов гидродинамический параметр A_0 является инвариантом лишь в случае полного подавления зарядовых эффектов. Для системы КМЦ (степень замещения равна 1)+ +кадоксен+вода эти условия достигаются, очевидно, при весовой доле кадоксена $\geq 10\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lavrenko P. N., Okatova O. V., Filippova T. V., Shtennikova I. N., Tsvetkov V. N., Dautzenberg H., Philipp B. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 11/12. S. 663.
2. Lavrenko P. N., Okatova O. V., Tsvetkov V. N., Dautzenberg H., Philipp B. // 31st IUPAC Macromolec. Symp. V. 3. Merseburg, 1987. P. 235.
3. Vink H. // Arkiv Kemi. 1957. B. 11. S. 29.
4. Jaume G., Neuschäffer K. // Naturwiss. 1957. B. 44. S. 62.
5. Лавренко П. Н., Раглис В. В. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 2. С. 213; 1986. № 5. С. 5.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 76.
7. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Хохлов К. С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
8. Лавренко П. Н., Окатова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1332.
9. Dautzenberg H., Dautzenberg H., Linow K.-J. // Faserforsch. und Textiltechn. 1978. B. 29. S. 538, 593.
10. Yamamoto T., Mori Y., Ookubo N., Hayakawa R., Wada Y. // Colloid and Polymer Sci. 1982. V. 260. P. 20.
11. Schneider N. S. Doty P. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 762.
12. Sitaramaiah G., Goring D. A. J. // J. Polymer Sci. 1962. V. 58. P. 1107.
13. Brown W., Henley D., Ohman J. // Arkiv Kemi. 1964. B. 22. S. 189.
14. Brown W., Henley D. // Makromolek. Chem. 1964. B. 75. S. 179; 1964. B. 79. S. 68.
15. Svedberg T., Pedersen K. O. The Ultracentrifuge. L., 1940. 433 Р.
16. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.11.88

Институт полимерной химии
АН ГДР, Тельтов, ГДР

O. V. Okatova, P. N. Lavrenko, H. Dautzenberg, B. Filipp,
V. N. Tsvetkov

POLYELECTROLYTE EFFECTS IN DIFFUSION AND VISCOSITY PHENOMENA OF WATER-CADOXENE SOLUTIONS OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE

Summary

Polyelectrolyte properties of monosubstituted carboxymethylcellulose in water-cadoxene solutions with various content of water have been studied by translational diffusion and viscometry methods. In the process of diffusion the charge effects are depressed for cadmium concentrations $c_{Cd} > 0.05 \text{ mol/l}$. The change of the ionic strength of the solution (with change of macromolecules concentration) practically does not affect the diffusion phenomenon for $c_{Cd} > 0.05 \text{ mol/l}$, while for viscosity these conditions are attained for lower c_{Cd} down to 0.001 mol/l.