

УДК 541.64 : 547.458.82 : 532.72

© 1991 г. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Х. Даутценберг,  
Б. Филипп

### ДИФФУЗИЯ И СЕДИМЕНТАЦИЯ МОНОЗАМЕЩЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДЕКА-РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ КАДОКСЕНЕ

Исследованы поступательная диффузия и скоростная седиментация образцов карбоксиметилцеллюлозы с  $M=28 \cdot 10^3$ – $380 \cdot 10^3$  и степенью замещения  $0,9 \pm 0,1$  в смеси кадоксен :  $H_2O=1 : 10$ . В условиях подавления зарядовых эффектов и отсутствия комплексообразования получены выражения, связывающие значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов седиментации  $S_0$ , диффузии  $D$  и степени полимеризации  $z$ :  $[\eta]=0,95 \cdot z^{0,90 \pm 0,07}$  (см<sup>3</sup>/г),  $S_0=2,8 \cdot 10^{-14} \cdot z^{0,41 \pm 0,02}$  (с),  $D=7,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-8} \cdot z^{-0,63 \pm 0,02}$  (см<sup>2</sup>/с). Экспериментальная зависимость  $S$  от концентрации отвечает выражению  $1/S=(1/S_0)(1+k_s c)$  с параметром  $k_s$ , связанным с  $S_0$  уравнением  $k_s=13(S_0 \cdot 10^{13})^{2,2}$  см<sup>3</sup>/г. С привлечением теорий гидродинамических свойств червеобразных цепей вычислены конформационные характеристики карбоксиметилцеллюлозы: длина сегмента Куна  $A=170 \pm 20$  Å и диаметр цепи  $d=9 \pm 3$  Å. Полученные данные сопоставлены с характеристиками карбоксиметилцеллюлозы в кадоксене.

Исследование седиментации и диффузии монозамещенной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в кадоксене показало [1], что свойства и равновесная жесткость макромолекул КМЦ близки к характеристикам незамещенной целлюлозы в этом же растворителе. Разбавление водой кадоксенового раствора КМЦ приводит к полиэлектролитному набуханию макромолекул, а при более сильном, чем десятикратное разбавление, к заметным зарядовым эффектам [2]. Одновременно по мере разбавления раствора водой ослабевает прочность комплексов, образуемых молекулами КМЦ с компонентами растворителя – кадоксена [3].

В данной работе гидродинамические свойства монозамещенной КМЦ исследуют в дека-разбавленном кадоксене, т. е. в условиях отсутствия заметных зарядовых эффектов и комплексообразования.

Исследованы те же образцы КМЦ, что и ранее [1], со степенью замещения  $0,9 \pm 0,1$ . В качестве растворителя использован дека-разбавленный кадоксен, т. е. смесь кадоксен :  $H_2O=1 : 10$  (по весу), с содержанием кадмия  $0,05$  моль/л, вязкостью  $\eta_0^{26}=1,02 \cdot 10^{-2}$  г·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и плотностью  $\rho_0^{26}=1,003$  г·см<sup>-3</sup>. Растворы приготавливали описанным способом [2] в течение 2–3 сут, т. е. по истечении времени возможной нестабильности свойств раствора [4]. Все исследования выполнены при 26°.

Характеристические вязкости  $[\eta]$  рассчитаны по зависимости приведенной вязкости раствора от концентрации. Использовали вискозиметр Оствальда со средним градиентом скорости  $360$  с<sup>-1</sup>. Константа Хаггинса  $k'=0,45 \pm 0,09$ , что близко к данным в кадоксене и смеси кадоксен :  $H_2O=1 : 1$  [1] (так называемый водный кадоксен).

Диффузия и седиментация исследованы описанными ранее [1] методами. Инкремент показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  рассчитан по площади под диффузионной кривой. В различных по составу смесях кадоксена с водой он равен  $(\Delta n/\Delta c)_{546} = 0,11 \pm 0,01$  (кадоксен),  $0,14 \pm 0,02$  (водный кадоксен),  $0,16 \pm 0,01$  см<sup>3</sup>/г (кадоксен :  $H_2O=1 : 10$ ). Одновременно падает показатель преломления растворителя:  $n_D = 1,395$ ;  $1,354$  и  $1,339$  соответственно. Рост  $\Delta n/\Delta c$  с увеличением доли воды в растворителе количественно согласуется с понижением  $n_D$ , что свидетельствует об одинаковой растворимости КМЦ в данных трех растворителях.

Скоростную седиментацию исследовали в односекторной кювете при скорости вращения ротора  $5 \cdot 10^4$  об/мин. При расчете коэффициентов седиментации  $S$  эффекты давления были очень малы. Значения  $S$  экстраполировали к  $c=0$ . Нижеследующие линейные аппроксимации выполнены методом наименьших квадратов;  $r$  – коэффициент линейной корреляции.

Гидродинамические характеристики КМЦ в кадоксене:  $H_2O=1:10$  при  $26^\circ$

Образец, №	$z$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , $cm^3/g$	$S_0 \cdot 10^{13}$ , $c$	$k_s$ , $cm^2/g$	$D \cdot 10^7$ , $cm^2/c$	$\Delta n/\Delta c$ , $cm^2/g$	$A_0 \cdot 10^{10}$ , $эрг \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1/2}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_z/M_w$
1	1654	7,7	5,68	686	0,71	—	3,46	382	1,47
2	1060	4,9	4,76	452	0,89	0,16	3,27	256	1,5
4	934	4,65	4,88	415	1,0	0,16	3,50	233	1,4
6	542	3,16	3,28	221	1,36	0,15	3,30	115	2,3
9	258	1,62	2,6	128	2,26	0,18	3,44	55	1,6
12	237	1,06	2,93	112	2,46	0,16	3,29	57	1,5
13	132	0,82	1,96	44	3,37	0,14	3,26	28	—

ММ рассчитывали по уравнению Сведберга  $M_{SD} = (S_0/D)RT/(1-\bar{v}\rho_0)$ , где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $(1-\bar{v}\rho_0)$  — множитель Архимеда, равный 0,52 [3]. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Исследование КМЦ гидродинамическими методами в дека-разбавленном кадоксене отличалось от измерений в кадоксене тем, что десятикратное разбавление кадоксена водой значительно уменьшило  $\eta_0$  и  $n$  растворителя, что в свою очередь повысило разрешающую способность и чувствительность седиментационного анализа. Так, в дека-разбавленном кадоксене значения  $D$  и  $S_0$  были в 3–3,5 раза выше, чем в кадоксене. Соответственно выше точность их определения, что представляло возможность надежного исключения концентрационных эффектов при расчете величин  $S_0$ ,  $M$  и характеристики полидисперсности образцов КМЦ.

Изменение  $S$  с изменением концентрации раствора  $c$  представлено на рис. 1 в виде зависимостей  $1/S$  от  $c$ . Эти зависимости линейны в соответствии с уравнением  $1/S = (1/S_0)(1 + k_s c)$ , где  $S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S$ .

и параметра  $k_s$ , приведенные в таблице, могут быть связаны между собой выражением  $k_s = 13 (S_0 \cdot 10^{13})^{2,2} (cm^2 \cdot g^{-1})$ . Отношение  $k_s/[\eta]$  для различных образцов колеблется около среднего значения  $0,84 \pm 0,13$ , близкого к тому, что наблюдалось для КМЦ в кадоксене, водном кадоксене [1] и для других эфиров целлюлозы [5].

Полидисперсность образцов, очевидно, невелика, что качественно следует из анализа диффузионных данных (рис. 2). Дисперсия  $\bar{\Delta}_D^2$  диффузионной границы для всех образцов КМЦ линейно увеличивается во времени  $t$  в соответствии с уравнением  $\bar{\Delta}_D^2 = const + 2Dt$  без искривления в сторону оси абсцисс, характерного для сильно неоднородных полимеров.

Количественно полидисперсность характеризовали по расплыванию седиментационной границы. Дисперсию  $\bar{\Delta}^2$  распределения  $\partial c/\partial x$  по смещениям рассчитывали методом площадей и максимальных ординат в гауссовом приближении и рассматривали в зависимости от  $t$  при разных концентрациях раствора (рис. 3). Видно, что скорость расплывания седиментационной границы очень чувствительна к концентрации раствора, и диффузионное расширение (кривая 7) вносит в  $\bar{\Delta}^2$  значительный вклад, пренебрегать которым нельзя. Кривые 1–4 расположены ниже кривой 7, т. е. при  $c \geq 0,1 \cdot 10^{-2} g/cm^3$  наблюдается  $\bar{\Delta}^2 \leq \bar{\Delta}_D^2$ , следовательно, такие способы исключения диффузии, как предложенный Эрикссоном [6], здесь неприменимы. Поэтому для исключения искажающего влияния как диффузии, так и концентрационных эффектов использовали экстраполяцию величины  $(\bar{\Delta}^2)^{1/2}$  к  $\Delta S \rightarrow 0$  с последующим исключением диффузии, как это предложено в работе [7]. Вычисленные таким способом значения  $M_z/M_w$  лежат в пределах 1,4–2,3 (таблица). Невысокие значения  $M_z/M_w$  позволяют анализировать зависимости полученных экспериментальных данных от ММ без учета неоднородности образцов, который, как можно показать, используя результаты работы [8], в нашем случае лежит в пределах экспериментальной погрешности.

Кроме отмеченной выше выгоды использования в качестве растворителя (при гидродинамических исследованиях) дека-разбавленного

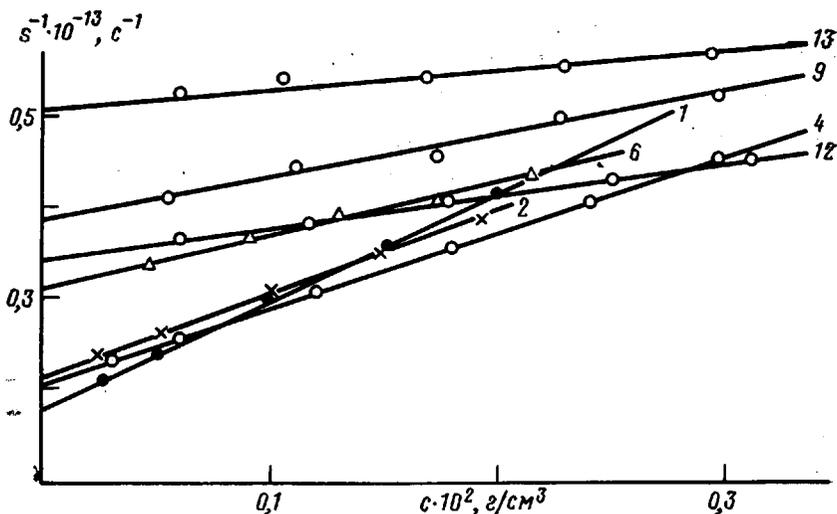


Рис. 1. Зависимость  $1/S$  от концентрации для КМЦ в дека-разбавленном кадоксене. Здесь и на рис. 2 и 4 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

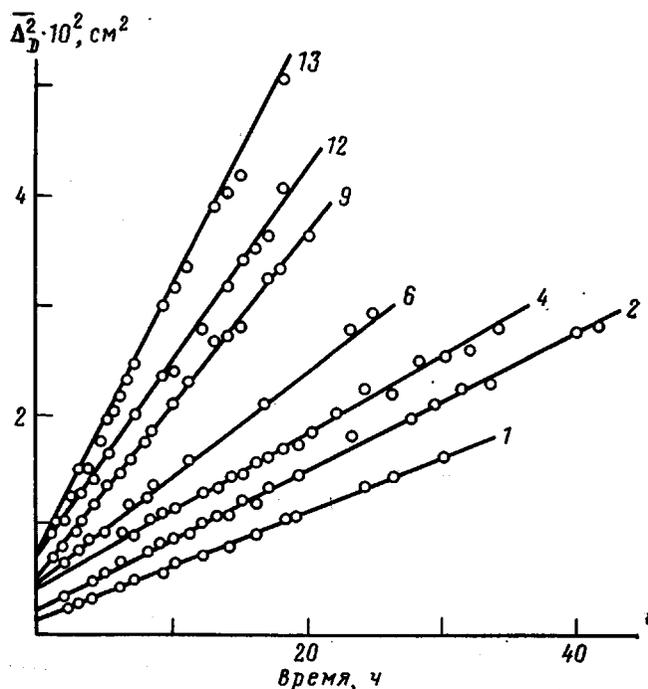


Рис. 2. Зависимость дисперсии по смещениям диффузионной границы  $\bar{\Delta}_D^2$  от времени для КМЦ в дека-разбавленном кадоксене

кадоксена, существенным преимуществом является отсутствие в этом растворителе заметного комплексобразования [3]. На этом основании непосредственно по экспериментальным значениям  $S_0$ ,  $D$  и  $(1-\bar{v}\rho_0)$ , полученным для недиффузионных растворов КМЦ, были рассчитаны ММ, приведенные в таблице ( $M_{SD}^{1:10}$ ). Ранее для этих же образцов КМЦ были определены ММ по седиментационно-диффузионным характеристикам растворов КМЦ в водном кадоксене ( $M_{SD}^{1:1}$ ), полученным при обязательном проведении диализа растворов [1]. Сопоставление  $M_{SD}^{1:1}$  и  $M_{SD}^{1:10}$  показывает, что значения  $M_{SD}^{1:10}$  не превышают значений  $M_{SD}^{1:1}$  (в среднем

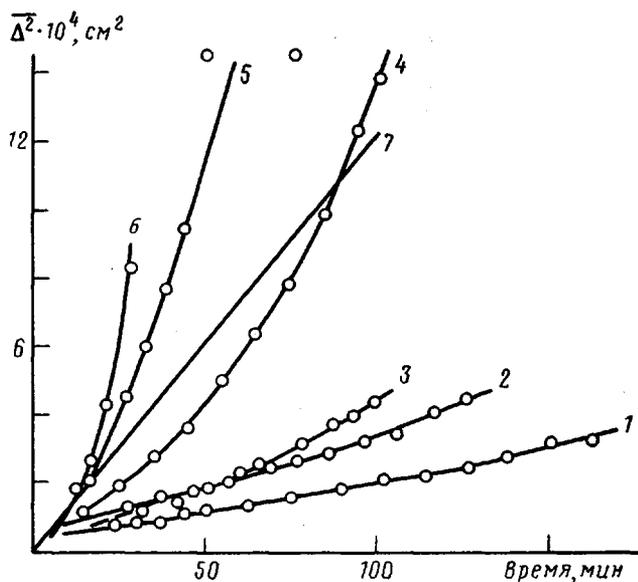


Рис. 3. Зависимость дисперсии  $\overline{\Delta^2}$  седиментационной границы по смещениям от времени для образца 4 КМЦ при концентрациях раствора 0,295 (1); 0,24 (2); 0,179 (3); 0,12 (4); 0,06 (5) и  $0,0298 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  (6); 7 – зависимость  $\overline{\Delta_D^2}$  от времени

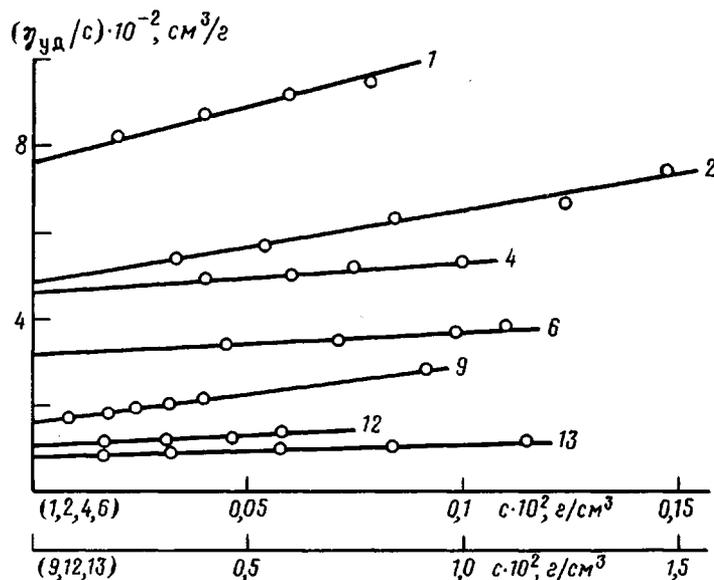


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости раствора  $\eta_{уд}/\text{с}$  от концентрации  $c$  для КМЦ в дека-разбавленном кадоксене

$M_{SD}^{1:10} : M_{SD}^{1:1} = 0,9 \pm 0,1$ ). Недоучтенное комплексобразование или агрегирование в растворе КМЦ в кадоксене:  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 10) привело бы к противоположному соотношению. Полученный результат подтверждает, таким образом, достоверность значений  $M_{SD}^{1:10}$  и предпочтительность их использования в качестве ММ как более надежно и точно определенных.

В то же время существенно, что десятикратное разбавление водой кадоксеновых растворов КМЦ не порождает заметных зарядовых эффектов. Об этом свидетельствуют форма диффузионных и седиментационных кривых [2] и нормальный, линейный характер зависимости приведенной вязкости растворов КМЦ от концентрации (рис. 4) в отличие от криволиней-

ных зависимостей, которые наблюдаются при больших разбавлениях кадоксена и в водно-солевых растворителях малой ионной силы [2, 9].

В результате представляется оправданным вычисление гидродинамического инварианта  $A_0$  с использованием выражения [10]

$$A_0 = \eta_0 (R/100T^2)^{1/2} ([\eta] S_0 D^2 / (1 - \bar{v} \rho_0))^{1/2}$$

и с использованием данных, полученных в дека-разбавленном кадоксене. Его среднее значение равно  $A_0^{1:10} = (3,36 \pm 0,09) \cdot 10^{-10}$  эрг·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>, что согласуется с данными для других производных целлюлозы [10].

Для кадоксеновых растворов КМЦ  $A_0$  вычислено по формуле

$$A_0 = (D \eta_0 / T) (M [\eta] / 100)^{1/2}$$

с использованием  $M_{SD}^{1:10}$  в качестве ММ и значений  $D$  и  $[\eta]$  в кадоксене, приведенных в работе [1]. Полученное значение  $A_0^k = 2,96 \cdot 10^{-10}$  эрг·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup> меньше, чем  $A_0^{1:10}$  по причине комплексообразования в системе КМЦ — кадоксен. Согласно работе [11], механизм этого комплексообразования заключается в селективной адсорбции целлюлозной цепью ионов  $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$ .

Использование полученного значения  $A_0^k$  позволяет рассчитать истинную величину  $M$  по данным  $D$  и  $[\eta]$ , определенным в кадоксене, тогда как отношение  $(A_0^k / A_0^{1:10})^3 = 1,46$  характеризует комплексообразование, показывая, что масса частиц, обеспечивающих массоперенос, в кадоксене в 1,46 раза выше, чем в дека-разбавленном кадоксене. Этот результат может быть отражением того, что в кадоксене один комплекс КМЦ — кадмий — этилендиамин приходится в среднем на 2–3 глюкозидных цикла цепи КМЦ.

С использованием значений  $M_{SD}^{1:10}$  рассчитаны выражения, связывающие гидродинамические характеристики КМЦ в дека-разбавленном кадоксене и в кадоксене (по ранее полученным данным работы [1]), со степенью полимеризации  $z = M/M_0$ . Здесь  $M_0$  — масса мономерного звена. Использование  $z$  вместо ММ, как известно, несколько нивелирует различие образцов по степени замещения и по форме (Н- или Na-форма КМЦ). Получены уравнения Марка — Куна — Хаувинка.

Соединение	Кадоксен : H <sub>2</sub> O = 1 : 10	Кадоксен
$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$0,95 \cdot z^{0,90 \pm 0,07}$	$0,73 \cdot z^{0,88}$
$S_0$ , с	$2,8 \cdot 10^{-14} \cdot z^{0,41 \pm 0,02}$	$7,6 \cdot 10^{-15} \cdot z^{0,44}$
$D$ , см <sup>2</sup> /с	$7,5 \cdot 10^{-8} \cdot z^{-0,63 \pm 0,02}$	$1,62 \cdot 10^{-8} \cdot z^{-0,61}$

Для представленных уравнений в логарифмических координатах  $r$  равны 0,990, 0,981, 0,999 (для дека-разбавленного кадоксена) и 0,982, 0,980, 0,976 (для кадоксена) соответственно.

Повышенные показатели степени  $a$  и  $b$  в уравнениях  $[\eta] \sim z^a$  и  $D \sim z^{-b}$  свидетельствуют о протекаемости молекул КМЦ, что подтверждается также температурными измерениями вязкости. Для образца 1 в кадоксене при 10, 26 и 40° значения  $[\eta] \cdot 10^{-2}$  (и  $k'$ ) равны соответственно 5,6 (0,35); 5,0 (0,36) и 4,2 см<sup>3</sup>/г (0,49). В дека-разбавленном кадоксене при 10, 26 и 80° получены значения  $[\eta] \cdot 10^{-2} = 8,8$  (0,51), 7,7 (0,63) и 5,8 см<sup>3</sup>/г (0,62) соответственно. В обоих растворителях температурный коэффициент вязкости отрицателен,  $\Delta \ln [\eta] / \Delta T = -0,010$  и  $-0,006$  К<sup>-1</sup>, что является характерным свойством как производных целлюлозы, так и других полимеров с повышенной жесткостью молекулярной цепи.

Поэтому при расчете конформационных характеристик молекул КМЦ использовали теории гидродинамических свойств червеобразных цепей [12–14], учитывающие протекаемость макромолекул. В соответствии с теориями [12, 13]  $S_0$  может быть представлена функцией от  $M^{1/2}$  или  $L^{1/2}$ , где  $L$  — контурная длина макромолекулы:

$$S_0 = \frac{M_L (1 - \bar{v} \rho_0)}{N_A \eta_0 P_\infty A^{1/2}} L^{1/2} + \frac{M_L (1 - \bar{v} \rho_0)}{3 \pi \eta_0 N_A} \left[ \ln \frac{A}{d} - \gamma \right] \quad (1)$$

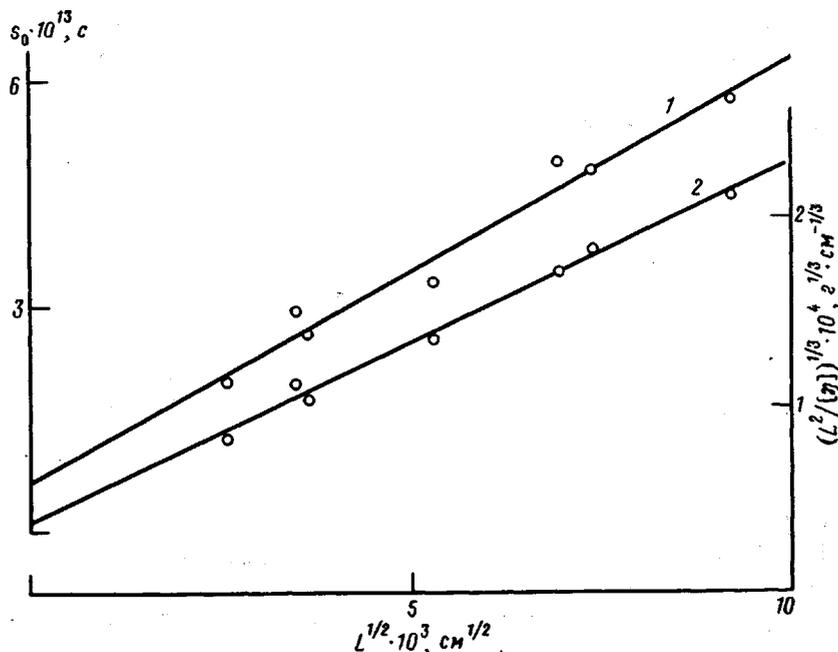


Рис. 5. Зависимости  $S_0$  (1) и  $(L^2/[\eta])^{1/2}$  (2) от  $L^{1/2}$  для КМЦ при 26° в дека-разбавленном кадоксене

Здесь  $P_\infty=5,11$ ;  $N_A$  — число Авогадро;  $A$  — длина сегмента Куна;  $d$  — диаметр цепи;  $L=M/M_L$ ;  $M_L$  — масса единицы длины цепи. Для КМЦ со средним значением степени замещения 0,93,  $M_L$  равна  $44,4 \cdot 10^8$  см<sup>-1</sup>. В области  $L/A \geq 2,278$  и  $d/A < 0,4$  постоянная  $\gamma=1,056$  и зависимость  $S_0$  от  $L^{1/2}$  должна быть линейной [13]. Из рис. 5 (кривая 1) следует, что для КМЦ зависимость  $S_0$  от  $L^{1/2}$  аппроксимируется прямой

$$S_0 \cdot 10^{13} = 0,650 + 0,558 \cdot 10^3 L^{1/2} \quad (r=0,983)$$

Из наклона и отсекаемого отрезка, согласно уравнению (1), получаем  $A_r=174$  Å и  $d_r=12$  Å.

Равновесная жесткость макромолекул была охарактеризована также по вискозиметрическим данным из зависимости  $(L^2/[\eta])^{1/2}$  от  $L^{1/2}$ , описываемой уравнением [10]

$$\left(\frac{L^2}{[\eta]}\right)^{1/2} = \left(\frac{M_L}{\Phi_\infty}\right)^{1/2} \frac{1}{A^{1/2}} L^{1/2} + \frac{kM_L^{1/2}}{3\pi \cdot 100^{1/2} A_0} \left[ \ln \frac{A}{d} - \gamma \right] \quad (2)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана;  $\Phi_\infty=2,87 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> [14]. Экспериментальные точки на рис. 5 (кривая 2) хорошо аппроксимируются линейным уравнением<sup>1</sup>

$$(L^2/[\eta])^{1/2} = 3,62 \cdot 10^{-5} + 1,926 \cdot 10^{-2} L^{1/2} \quad (r=0,995)$$

Отсюда, используя  $M_L=44,4 \cdot 10^8$  см<sup>-1</sup>,  $\gamma=1,056$  и экспериментальное значение  $A_0=3,36 \cdot 10^{-10}$  эрг·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>, согласно уравнению (2), получаем  $A_\eta=168$  Å и  $d_\eta=6$  Å.

С учетом экспериментальной погрешности для всей совокупности гидродинамических данных, вискозиметрических и седиментационных, в качестве средних для КМЦ в дека-разбавленном кадоксене следует принять значения  $A=170 \pm 20$  и  $d=9 \pm 3$  Å. Полученное значение разумно коррелирует с химической структурой цепи, а тот факт, что гидродинамические

<sup>1</sup> Линейность экспериментальных зависимостей  $(L^2/[\eta])^{1/2}$  и  $S_0$  от  $L^{1/2}$  ( $r \approx 1$ ) указывает на дополнительную возможность описания зависимостей  $[\eta]$  и  $S_0$  от  $M$  с помощью выражений  $[\eta]=M^2(88,7 \pm 0,809 M^{1/2})^{-3}$  (см<sup>3</sup>/г) и  $S_0=0,65 \cdot 10^{-13} + 0,837 \cdot 10^{-15} M^{1/2}$  (с).

свойства КМЦ адекватно описываются теорией червеобразной цепи, свидетельствует о том, что для молекул КМЦ в исследованной области ММ характерна конформация протаскаемого гауссова клубка с достаточным большим ( $L/A=4-49$ ) числом статистических сегментов в эквивалентной цепи.

Можно заключить, что десятикратное разбавление кадоксенового раствора КМЦ водой приводит к радикальному изменению характера комплексообразования и к такому изменению гидродинамических свойств, которое эквивалентно увеличению на треть равновесной жесткости молекул КМЦ. Увеличение длины сегмента Куна от  $A=130 \text{ \AA}$  в кадоксене [1] до  $170 \text{ \AA}$  в дека-разбавленном кадоксене (уменьшение степени свернутости макромолекулы) эквивалентно увеличению фактора заторможенности внутримолекулярного вращения в цепи КМЦ  $\sigma$  со значения 3,3 до  $\sigma=3,7$ , что может быть следствием восстановления внутримолекулярных водородных связей, разрушенных кадоксеном, по мере увеличения в растворе КМЦ доли воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филипп Б., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Филиппова Т. В., Микрюкова О. И., Петров В. Р., Даугценберг Х., Штенникова И. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 32.
2. Окатова О. В., Лавренко П. Н., Даугценберг Х., Филипп Б., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 591.
3. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Даугценберг Х., Филипп Б., Цветков В. Н. // Химия древесины. 1990. № 2. С. 23.
4. Saita T. // J. Appl. Phys. Japan. 1984. V. 23. № 1. P. 87.
5. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 859.
6. Eriksson A. F. V. // Acta chem. scand. 1953. V. 7. № 4. P. 623.
7. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. У. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 231.
8. Барейс Р. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 171.
9. Pals D. T. F., Hermans J. J. // Recueil. trav. chim. 1952. V. 71. № 4. P. 433.
10. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1962. Т. 51. № 10. С. 1698.
11. Huglin M. B., O'Donohue S. J., Sasia P. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1988. V. 26. № 5. P. 1067.
12. Hearst J., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
13. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
14. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11.06.90

Институт полимерной химии  
АН ГДР, Тельтов

#### P. N. Lavrenko, O. V. Okatova, H. Dautzenberg, B. Philipp DIFFUSION AND SEDIMENTATION OF MONOSUBSTITUTED CARBOXYMETHYL CELLULOSE IN DECA-DILUTED AQUEOUS CADOXEN

#### Summary

Translational diffusion and velocity sedimentation of carboxymethyl cellulose (CMC) samples with  $M$  ranging from  $28 \cdot 10^3$  to  $380 \cdot 10^3$  and with the degree of substitution being equal to  $0.9 \pm 0.1$  in the mixed solvent - cadoxen : water (1 : 10) have been studied. In conditions of suppressed charge effects and absence of visible complex formation the following relations for intrinsic viscosity  $[\eta]$ , sedimentation coefficient  $s_0$  and diffusion coefficient  $D$  as functions of the degree of substitution  $z$  are obtained:  $[\eta] = 0.95 \cdot z^{0.95 \pm 0.07} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $s_0 = 2.8 \cdot 10^{-4} \cdot z^{0.41 \pm 0.02} \text{ s}$ ,  $D = 7.5 \cdot 10^{-6} \cdot z^{-0.83 \pm 0.02} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The experimental dependence of  $s$  on concentration  $c$  is described by the expression  $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$  with a parameter  $k_s$  related with  $s_0$  by the equation  $k_s = 13(s_0 \cdot 10^{13})^{2.2} \text{ cm}^3/\text{g}$ . Applying the theories of hydrodynamic properties of worm-like chains the conformational characteristics of CMC (the Kuhn segment length  $A = 170 \pm 20 \text{ \AA}$  and the chain diameter  $d = 9 \pm 3 \text{ \AA}$ ) have been calculated. The data obtained are compared with the characteristics of CMC in cadoxen.