

УДК 541.64:547.458.82

МОЛЕКУЛЯРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ ПО ДАННЫМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

© 1993 г. О. В. Окатова*, П. Н. Лавренко*, Х. Даутценберг**, Б. Филипп**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт полимерной химии
г. Тельтов, ФРГ

Поступила в редакцию 10.07.92 г.

С помощью фракционирования и скоростного ультрацентрифугирования охарактеризована неоднородность образцов монозамещенной карбоксиметилцеллюлозы по степени замещения и ММ. Неоднородность карбоксиметилцеллюлозы по степени замещения невелика, тогда как по ММ – значительна: параметр неоднородности M_w/M_n для разных образцов получился равным от 1.8 до 3.5. Экспериментальные данные подтверждают предположение о линейном характере зависимости стандартного отклонения распределения смещений при скоростном ультрацентрифугировании от среднего смещения седиментационной границы. Этот результат подтверждает применимость метода моментов с линейными аппроксимациями для надежной характеристики полидисперсности образцов карбоксиметилцеллюлозы. Выполнено сравнение возможностей метода скоростной седиментации в применении к растворам карбоксиметилцеллюлозы в разных растворителях.

Расширение промышленного применения карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) сопровождается развитием методов ее характеристики как в конденсированном состоянии, так и на молекулярном уровне. В частности, развиваются методы определения ММ и полидисперсности КМЦ, т.е. характеристики, которые зависят от условий протекания процесса карбоксиметилирования целлюлозы и могут изменяться во времени в водных растворах КМЦ вследствие биодеградации макромолекул.

В настоящей работе неоднородность нескольких образцов монозамещенной КМЦ по степеням замещения контролируется с помощью данных фракционирования, а задача определения неоднородности по ММ решается с использованием метода скоростной седиментации. Обсуждены также экспериментальные условия и методические приемы наиболее эффективного использования седиментационного анализа в применении к КМЦ и надежного определения параметров полидисперсности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образцы Na-КМЦ со степенью замещения (СЗ), равной 0.9 ± 0.1 . Способ получения образцов описан в работе [1]. Величину СЗ определяли по данным элементного анализа. Растворы КМЦ в разбавленном в 10 раз водном кадоксене готовили как в работе [2], в которой приведены характеристики растворителя,

ММ образцов, коэффициенты диффузии D и седиментации S_0 , (S_0 – средневесовое значение S при $c = 0$), а также параметры концентрационной зависимости $S(c)$.

Скоростная седиментация исследована при 26°C в аналитической ультрацентрифуге модели МОМ 3180 (Венгрия) в односекторной ячейке. Ультрацентрифуга оснащена поляризационно-интерферометрической регистрирующей системой [3] с двоением шпатов $a = 0.020$ см. Опыты продолжали до полного расплывания седиментационной границы (70–120 мин) при скорости вращения ротора $n = 50 \times 10^3$ об/мин. Ширину границы характеризовали дисперсией $\bar{\sigma}^2$ распределения смещений x макромолекул в области границы $(dc/dx)(x)$. Для симметричных кривых, близких по форме к гауссовой функции, значения $\bar{\sigma}^2$ рассчитывали по площади Q и максимальной ординате H интерференционной кривой [3]: $Ha/Q = \Phi(a/\sqrt{8}\sigma)$, где Φ – интеграл вероятности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сравнении с регулярными синтетическими полимерами характеристика молекулярной неоднородности КМЦ как эфира целлюлозы усложняется тем, что неоднородность обусловлена различием макромолекул как по длине, так и по СЗ. В свою очередь неоднородность по СЗ включает в себя как неоднородность распределения кар-

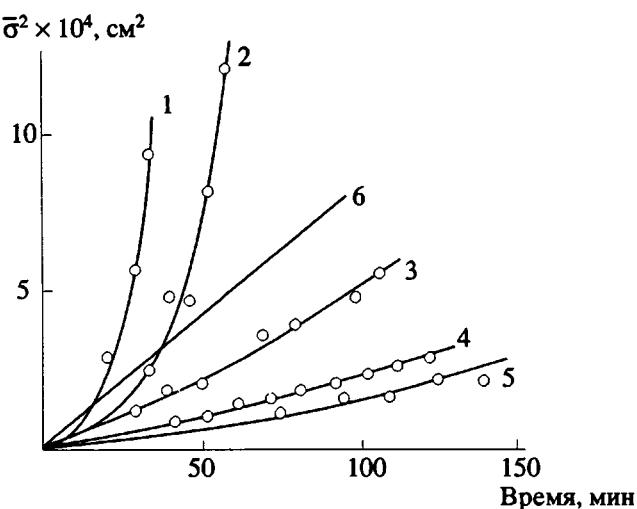


Рис. 1. Зависимость дисперсии седиментационной границы $\bar{\sigma}^2$ от времени для образца КМЦ в разбавленном в 10 раз водном кадоксене при концентрации раствора $c \times 10^2 = 0.025$ (1); 0.050 (2); 0.099 (3); 0.15 (4); 0.199 $\text{г}/\text{см}^3$ (5) и скорости вращения ротора 50×10^3 об/мин; кривая 6 – зависимость $\bar{\sigma}^2 = 2Dt$.

боксиметильных групп вдоль цепи одной молекулы, так и различие в СЗ разных макромолекул.

О неоднородности образцов КМЦ по СЗ судили по данным фракционирования, выполненного методом дробного растворения КМЦ в смеси этанол + вода, используя различную растворимость образцов КМЦ с разной СЗ. В табл. 1 представлены результаты фракционирования трех образцов

Таблица 1. Данные фракционирования образцов КМЦ с различной ММ методом дробного растворения в системе этанол–вода

$M \times 10^{-3}$	СЗ	$\bar{C}\bar{Z}$	СП*
300	1.00		1120
	0.95		1100
	0.98		1110
	0.99	0.99 ± 0.01	1140
	0.99		1150
	0.98		1120
	1.01		990
	0.99		1100
380	0.77		–
	0.71	0.77 ± 0.05	–
	0.82		–
120**	0.88		–
	0.83	0.86 ± 0.02	–
	0.86		–

* Степень полимеризации.

** КМЦ в Н-форме, остальные образцы – Na-КМЦ.

КМЦ в указанной системе с содержанием воды от 15 до 60 об. %. Видно, что не наблюдается систематического изменения величины СЗ от фракции к фракции, но СЗ колеблется около среднего значения. Это значит, что нет оснований предполагать сильную неоднородность исходных образцов по СЗ. Фракционирование практически представляло собой разделение образца на три части, близкие по своим характеристикам.

Можно, однако, предположить, что полученный вывод специфичен для монозамещенной КМЦ, в молекуле которой с наибольшей вероятностью замещены наиболее склонные к этому гидроксильные группы у атома углерода C₆ глюкокопиранозного цикла. Из этого следует, что у образцов КМЦ со степенью замещения, отличной от единицы, этот тип неоднородности может быть более значительным.

Полимолекулярность КМЦ исследовали методом скоростной седиментации, надежность которого, как известно, определяется чувствительностью коэффициента седиментации S_0 к изменению ММ (невысокой для производных целлюлозы) и молекулярной дисперсностью раствора. Оптимальные условия для применения этого метода и определения молекулярных характеристик КМЦ были установлены в работах [4 - 6].

В качестве наиболее подходящего растворителя для КМЦ был выбран разбавленный в 10 раз водный кадоксен. В этом растворителе отсутствуют зарядовые эффекты, не наблюдается агрегирования молекул КМЦ и комплексообразования макромолекул с компонентами растворителя. Отсутствие последнего весьма существенно, так как позволило выполнить седиментационно-диффузионные исследования КМЦ без проведения предварительного диализа растворов. К тому же смесь (1 : 10) характеризуется минимальной вязкостью и максимальным для КМЦ значением инкремента показателя преломления $(dn/dc)_{546} = 0.15 \text{ см}^3/\text{г}$ в сравнении с кадоксеном и водным кадоксеном (смесь 1 : 1). Эти обстоятельства обеспечили достаточную разрешающую способность седиментационного метода.

О распределении по ММ судили по расплыванию во времени седиментационной границы в растворе КМЦ по мере смещения ее в радиальном направлении (направление x). Ширину границы характеризовали дисперсией $\bar{\sigma}^2$, зависимость которой от времени, как известно, описывается уравнением [7]

$$\bar{\sigma}^2 = 2Dt + x_m^2 \omega^4 \sigma_s^2 t^2. \quad (1)$$

Здесь D – коэффициент диффузии, t – время седиментации, $\omega = 2\pi n/60$ – угловая скорость вращения ротора ультрацентрифуги, x_m – абсцисса границы (расстояние от оси вращения до границы), σ_s^2 – дисперсия распределения коэффи-

циентов седиментации. Последняя является искомой величиной, поскольку ее относительное значение σ_0^2/S_0^2 есть абсолютная мера неоднородности образца по коэффициентам седиментации.

*КМЦ в смешанном растворителе
кароксен : вода = 1 : 10*

На рис. 1 представлена типичная для изучаемой системы зависимость σ^2 от t , полученная для растворов нескольких концентраций. Видно, что зависимость эта сильно подавляется концентрационными эффектами, так что при $c \geq 0.07$ г/дл кривые не поднимаются выше прямой 6, описывающей диффузионное расплывание границы $\sigma^2 = 2Dt$. Для исключения концентрационных эффектов применили экстраполяцию к нулевой концентрации значения стандартного отклонения σ распределения смещений (рис. 2) в фиксированные моменты времени $t = 20, 30, 40$ и 60 мин [8]. Видно, однако, что в доступной для исследований области концентраций зависимость σ от ΔS ($\Delta S \equiv S_0 - S$, где S – коэффициент седиментации в растворе концентрации c) существенно нелинейна, что приводит к значительной погрешности определения отсекаемого на оси ординат отрезка и соответственно параметра неоднородности. Полученные таким способом параметры полидисперсности для изучаемых образцов [1] следует считать поэтому оценочными.

Обратимся к иному способу обработки седиментационных данных, предложенному недавно в работе [9]. На рис. 3 представлена зависимость σ от x_m для тех же экспериментальных данных, что и на рис. 1 и на рис. 2. Видно, что экспериментальные точки укладываются на более линейные (чем на рис. 2) зависимости, каждую из которых можно охарактеризовать достаточно надежно определенным наклоном $d\sigma/dx_m$ и экстраполировать полученное значение $d\sigma/dx_m$ к условиям бесконечного разбавления. Последняя аппроксимация представляется наиболее линейной в координатах $\lg(d\sigma/dx_m) - \Delta S$ (рис. 4). На оси ординат отсекается невозмущенное концентрационными эффектами значение $(d\sigma/dx_m)_0$, использованное в дальнейших расчетах.

В линейном приближении, принятом выше для зависимости σ от x_m , стандартное отклонение распределения смещений σ_0 , отвечающее условию $c = 0$, связано с x_m выражением [9]

$$\sigma_0 = (d\sigma/dx_m)_0(x_m - x_0),$$

где x_0 – значение x_m при $t = 0$, совпадающее при применении односекторной ячейки с положением мениска. Правомочность применения этого уравнения подтверждается данными рис. 3, из которого видно, что по мере уменьшения концентрации раствора абсцисса начальной точки отсчета x_c приближается к x_0 . Подобную закономерность

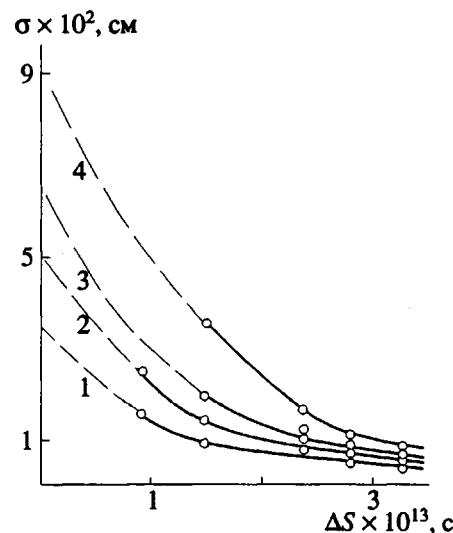


Рис. 2. Зависимость стандартного отклонения σ от величины $\Delta S = S_0 - S$ для образца 1 КМЦ в разбавленном в 10 раз водном кадоксene, время с момента начала эксперимента 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 60 мин (4).

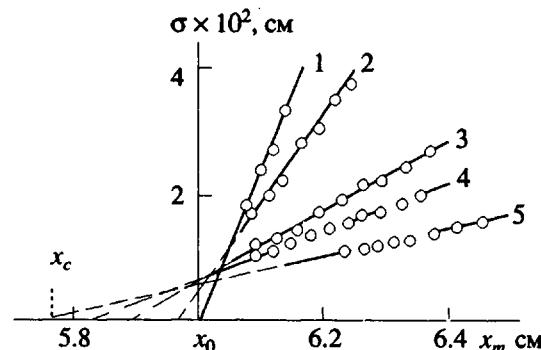


Рис. 3. Зависимость стандартного отклонения σ от положения максимума x_m седиментационной границы для образца 1 КМЦ в разбавленном в 10 раз водном кадоксene при концентрации раствора $c \times 10^2 = 0.025$ (1); 0.050 (2); 0.099 (3); 0.15 (4) и 0.199 г/см³ (5).

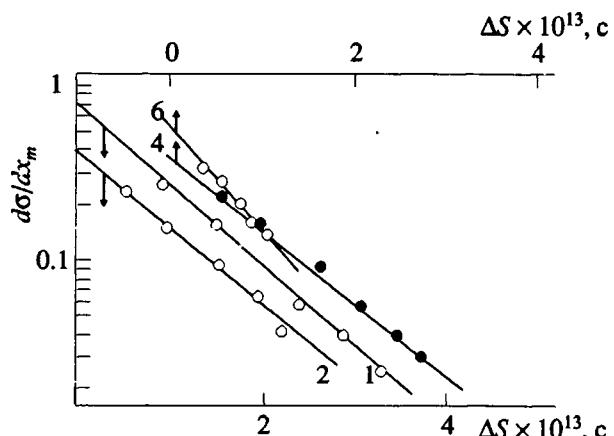


Рис. 4. Зависимость $d\sigma/dx_m$ от величины ΔS для образцов КМЦ в разбавленном в 10 раз водном кадоксene, цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

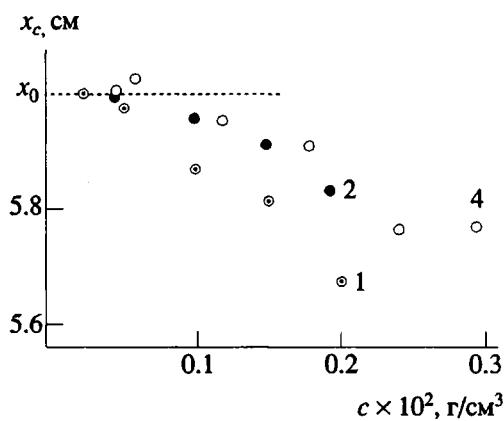


Рис. 5. Абсцисса точки пересечения x_c (на рис. 3) в зависимости от концентрации раствора для образцов 1, 2 и 4 КМЦ.

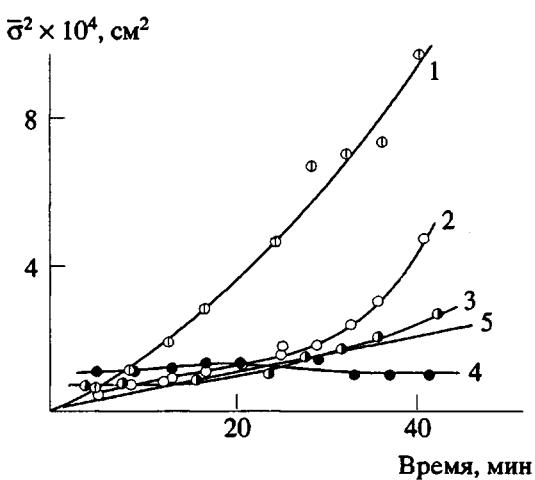


Рис. 6. Зависимость дисперсии седиментационной границы $\bar{\sigma}^2$ от времени для образца 1 КМЦ в водном кадоксене (1 : 1). $c \times 10^2 = 0.066$ (1), 0.098 (2), 0.137 (3) и 0.197 $\text{г}/\text{см}^3$ (4); кривая 5 – зависимость $\bar{\sigma}^2 = 2Dt$.

наблюдали и для других образцов КМЦ (рис. 5), что дало основание принять x_0 в качестве точки отсчета в условиях $c = 0$ для всех образцов КМЦ и

Таблица 2. Характеристики неоднородности образцов КМЦ по коэффициентам седиментации σ_s/S_0 , ММ и параметру полидисперсности M_z/M_w

Образец, №	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$(d\sigma/dx_m)_0$	σ_s/S_0	σ_w/M_w	M_z/M_w
1	380	0.66	0.63	1.58	3.50
2	260	0.39	0.37	0.93	1.86
4	230	0.38	0.36	0.90	1.81
6	120	0.50	0.47	1.18	2.39

использовать приведенное выше уравнение для расчета σ_0 .

Поскольку в условиях $c = 0$, когда $\sigma = \sigma_0$, выполняется уравнение (1), дальнейший расчет параметра неоднородности проводили с использованием следующего из (1) уравнения [9]

$$\sigma_s^2 = \left[\left(\frac{d\sigma}{dx_m} \right)_0^2 (x_m - x_0)^2 - 2(\omega^2 S_0)^{-1} \times D \ln \left(\frac{x_m}{x_0} \right) \right] / \left[x_m^2 S_0^{-2} \ln^2 \left(\frac{x_m}{x_0} \right) \right]. \quad (2)$$

Подставляя в выражение (2) в качестве x_m среднюю величину абсциссы границы в эксперименте, экспериментальные значения ω , S_0 , D и определенное из рис. 4 $(d\sigma/dx_m)_0$, получили значения σ_s/S_0 . Их использовали для расчета относительной дисперсии ММР:

$$\sigma_w^2/M_w^2 = (1-b)^{-2} \sigma_s^2/S_0^2,$$

где b – коэффициент уравнения $S_0 = K_s M^{1-b}$, равный для изучаемой системы $b = 0.59 \pm 0.02$ [2]. Соответствующие значения параметра полидисперсности M_z/M_w , рассчитанные [10] как $M_z/M_w = (\sigma_w^2/M_w^2) + 1$, приведены в табл. 2.

КМЦ в кадоксене и в смешанном растворителе кадоксен : вода = 1 : 1

Седиментационные диаграммы, внешне похожие на приведенные выше, были получены также для КМЦ в растворах в кадоксене и в водном кадоксене (т.е. кадоксене, наполовину разбавленном водой). В кадоксене зависимости $\bar{\sigma}^2$ от t были подобны приведенным на рис. 1, однако из-за большей вязкости растворителя значения S_0 в нем почти втрое ниже и соответственно значительно ниже точность определения S_0 и разрешающая способность метода в применении к задачам характеристики полидисперсности образцов КМЦ. Поэтому использование кадоксена в качестве растворителя при седиментационном анализе неоднородности КМЦ представляется менее желательным, но возможным.

Иная ситуация наблюдается при исследовании седиментационного поведения КМЦ в водном кадоксене, иллюстрируемая рис. 6–8. В отличие от рис. 1 зависимости $\bar{\sigma}^2(t)$ на рис. 6 представляются немонотонными кривыми, идущими (при больших концентрациях) с уменьшением t не в нуль. Соответственно этому зависимости σ от ΔS на рис. 7 представляются необычными, поскольку на них существует экстремум и они еще менее пригодны для экстраполяции в область нулевой концентрации, чем кривые на рис. 2, а на зависимостях σ от x_m (рис. 8) наблюдается кривизна,

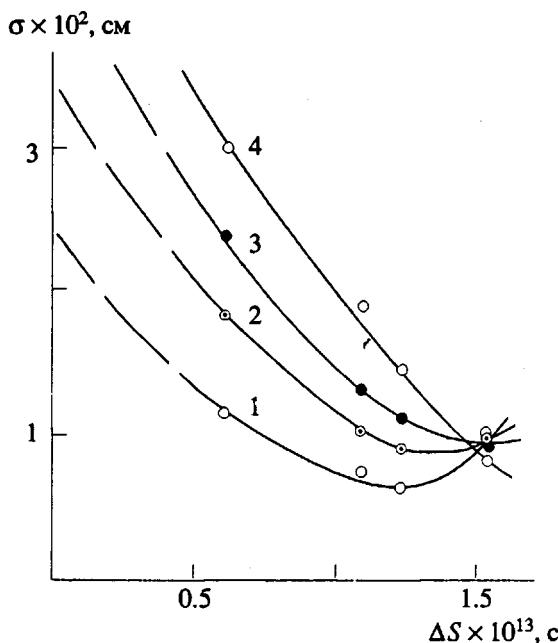


Рис. 7. Зависимость стандартного отклонения σ от величины ΔS для образца 1 КМЦ в водном кадоксене (1 : 1). Время с момента начала эксперимента 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 мин (4).

даже качественно противоречащая естественному предельному условию $\sigma \rightarrow 0$ при $x_m \rightarrow x_0$.

Такие аномальные зависимости для КМЦ в водном кадоксене, на наш взгляд, могут быть отражением нестабильности раствора во времени, различием состава комплексов, образуемых макромолекулой с компонентами растворителя, в растворах разных концентраций и, следовательно, изменением массы полимерных частиц в растворе. В такой системе количественная характеристика неоднородности образца КМЦ невозможна, и использование данного растворителя для решения обсуждаемой задачи вряд ли целесообразно.

Вместе с тем представленное объяснение согласуется со сделанными ранее выводами [5, 6] о метастабильном состоянии полимерных частиц в растворе КМЦ в водном кадоксене: разбавление кадоксенового раствора монозамещенной КМЦ водой приводит к постепенному восстановлению внутримолекулярных водородных связей и ослаблению комплексообразования, которое становится практически незаметным при 10-кратном разбавлении раствора КМЦ. Между двумя крайними состояниями (кадоксен, образование стабильных комплексов и разбавленный в 10 раз водный кадоксен, отсутствие комплексообразования) представляется естественным наличие метастабильного состояния раствора КМЦ, чем и могут объясняться отмеченные выше особенности седиментограмм.

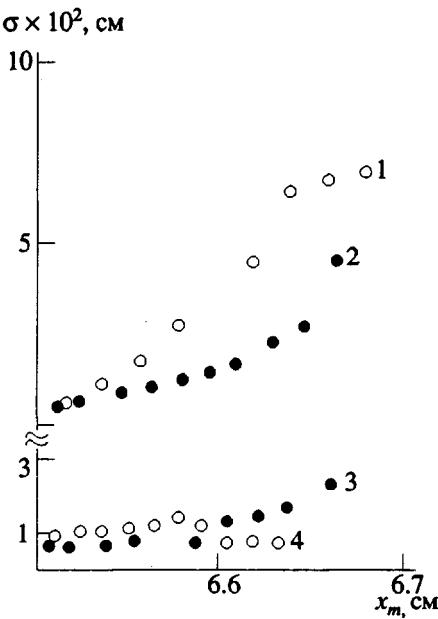


Рис. 8. Зависимость стандартного отклонения σ от положения максимума x_m седиментационной границы для образца 1 КМЦ в водном кадоксене (1 : 1) при $c \times 10^2 = 0.0664$ (1); 0.098 (2); 0.137 (3) и 0.197 г/см³ (4).

Из сказанного следует, что определение полидисперсности образца КМЦ методом скоростного ультрацентрифугирования обеспечивается наибольшей надежностью и разрешающей способностью метода при использовании в качестве растворителя разбавленного в 10 раз кадоксена, в меньшей степени – кадоксена, тогда как применение водного кадоксена (смесь кадоксен : вода = 1 : 1) приводит к наибольшему разбросу экспериментальных точек и, следовательно, к наибольшей погрешности определения кривой MMP и параметров неоднородности полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lavrenko P.N., Okatova O.V., Tsvetkov V.N., Dautzenberg H., Philipp B. // Polymer. 1990. V. 31. N. 2. P. 348.
2. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Даутценберг Х., Филипп Б. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1026.
3. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 76, 84.
4. Okatova O.V., Lavrenko P.N., Tsvetkov V.N., Dautzenberg H., Philipp B. // Acta Polymerica. 1989. B. 40. N. 5. P. 297.
5. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Даутценберг Х., Филипп Б., Цветков В.Н. // Химия древесины. 1990. № 2. С. 23.
6. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Даутценберг Х., Филипп Б., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 591.

7. Baldwin R.L., Williams J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. N. 9. P. 4325.
8. Лавренко П.Н., Горбунов А.А., Уринов Э.У. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 244.
9. Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 151.
10. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. С. 103, 113.

Molecular Inhomogeneity of Carboxymethyl Cellulose as Measured by High-Speed Sedimentation and Fractionation

O. V. Okatova*, P. N. Lavrenko*, H. Dautzenberg**, and B. Philipp**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Institute of Polymer Chemistry, Teltow, Germany

Abstract – The inhomogeneity of monosubstituted carboxymethyl cellulose with respect to substitution degree and molecular mass was determined using fractionation and high-speed centrifugation. The inhomogeneity of the degree of substitution was low, whereas the inhomogeneity of molecular masses was considerable: parameter M_z/M_w ranged from 1.8 to 3.5. The experimental data supports a linear relationship between the standard deviation of the displacement distribution and the mean displacement of the sedimentation boundary in high-speed sedimentation experiments. Thus, the polydispersity of carboxymethyl cellulose specimens can be adequately described using the method of moments with linear approximations. The method of high-speed sedimentation was used for obtaining characteristics of carboxymethyl cellulose in different solvents; the results were compared.