

УДК 541.64:535.5:547.458.82

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ В РАСТВОРЕ

© 1993 г. И. Н. Штеникова, Т. В. Филиппова, Х. Даутценберг

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

Поступила в редакцию 10.09.92 г.

Исследованы двойное лучепреломление в потоке и характеристические вязкости образцов карбоксиметилцеллюзы в кадоксене с разным содержанием воды, в щелочи и NaCl. Установлено, что состав и природа используемого растворителя существенно влияют на конформационные характеристики молекул замещенной целлюлозы. Изменение ионной силы растворителя (или содержания кадмия в смешанном растворителе) вызывает изменение оптической анизотропии макромолекул и степени их равновесной жесткости.

Вопрос о растворимости эфиров целлюлозы и молекулярной дисперсности их растворов имеет существенное значение, поскольку конформационные параметры производных целлюлозы существенно зависят от свойства используемого растворителя [1] и от степени замещения эфира [2]. Оптические и гидродинамические характеристики карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) были исследованы ранее в кадоксене и смеси кадоксена с водой (1 : 1) [1, 3] и показано, что молекулы КМЦ со степенью замещения $\gamma = 0.9 \pm 0.1$ находятся в этих растворителях в конформации проекции гауссова клубка.

В настоящей работе методами ДЛП и вискозиметрии исследовано влияние свойств растворителя на конформационные характеристики молекул КМЦ разной степени замещения. При этом большое внимание при анализе свойств производных целлюлозы в разных растворителях было уделено стабильности растворов во времени и их молекулярной дисперсности [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы КМЦ разной степени замещения, полученные в Институте химии полимера АН ГДР [4]. В качестве растворителей использовали кадоксен, кадоксен с разным содержанием воды, а также водные растворы КМЦ с добавлением NaCl и NaOH. Характеристики растворителей приведены в табл. 1.

Характеристическую вязкость образцов КМЦ $[\eta]$ определяли в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда. ДЛП измеряли визуальным методом, описанным ранее [6], с использованием титанового динамооптиметра высотой 4 см с зазором между ротором и статором 0.029 см. Это позволило проводить измерения величины ДЛП Δn в

области градиентов скорости $g \leq 3500 \text{ с}^{-1}$ и концентраций полимера $c \leq 0.60 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

Выполненные в широком интервале c и g измерения Δn позволили определить оптический коэффициент сдвига $[\eta]/[\eta] = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_s)}$ (η и η_s – вязкости раствора и растворителя соответственно). Полученные значения $[\eta]/[\eta]$, а также величины η/c , $\Delta n/g$ и $(\chi/g)_g \rightarrow 0$, измеренные при конечных концентрациях раствора, представлены в табл. 2 и 3 (η – удельная вязкость раствора, χ – угол ориентации оптической оси макромолекул исследуемого в потоке раствора). ММ образцов КМЦ определены ранее [1].

Таблица 1. Характеристики растворителей ($T = 21^\circ\text{C}$)

Растворители	Вязкость η_s СП	Плотность ρ , г/см^3	Показатель преломления, n_s
Кадоксен	3.90	1.05	1.3940
Кадоксен + вода (1 : 1)	1.80	1.02	1.3630
Кадоксен + вода (1 : 2)	1.49	1.02	1.3510
Кадоксен + вода (1 : 5)	1.25	1.01	1.3430
Кадоксен + вода (1 : 10)	1.16	1.01	1.3380
Вода	1.005	0.998	1.3329
Вода + 2 N NaOH	1.47	1.076	1.3510
Вода + 0.5 N NaOH	1.06	1.017	1.3385
Вода + 2 N NaCl	1.135	1.035	1.3520
Вода + 0.5 N NaCl	1.020	1.017	1.342...

Таблица 2. Зависимость приведенной вязкости η_i/c , величины ДЛП и угла ориентации $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ от времени для растворов КМЦ ($M = 3.7 \times 10^5$) в смешанном растворителе кадоксен : вода = 1 : 1, $c = 0.25 \times 10^{-2}$ г/см³

$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г (в кадоксене)	γ	Время, сут	$\eta_i/c \times 10^{-2}$, см ³ /г	$\frac{\Delta n}{c} \times 10^{12}$, с	$\frac{\Delta n \times 10^{10}}{g(\eta - \eta_s)}$, см с ² /г	$(\chi/g) \times 10^5$, с
5.35	0.86	1	10	104	30.2	7.0
		14	8.9	106	30.0	7.0
		30	8.5	—	—	—
4.04	0.40	1	10.9	145	26	33.0
		7	10.8	133	23.4	33.0
		60	7.3	95	24.8	30.0
5.35	0.86	1	9.5	119	32.8	14.0
		20	9.8	124	33.2	14.0

Таблица 3. Оптические и вискозиметрические характеристики молекул КМЦ в смешанном растворителе при разных способах приготовления раствора ($M = 3.7 \times 10^5$, $\gamma = 0.86$)

Способ приготовления	$\eta_i/c \times 10^{-2}$, см ³ /г	$\frac{\Delta n}{g} \times 10^{12}$, с	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_s)} \times 10^{10}$, см с ² /г	$(\chi/g) \times 10^5$, с
I	10.0	104	30.2	7.0
II	9.5	119	32.8	14.0

Стабильность растворов КМЦ исследована для двух образцов КМЦ, различающихся степенью замещения (табл. 2), в кадоксене с добавлением воды (1 : 1). Были выполнены измерения приведенной вязкости растворов η_i/c , величины ДЛП $\Delta n/g$ и угла ориентации оптической оси

$$\text{раствора } (\chi/g)_{g \rightarrow 0} = \left(\frac{45^\circ - \alpha}{g} \right)_{g \rightarrow 0} \text{ в зависимости}$$

от времени. Из данных табл. 2 видно, что величины η_i/c , $\Delta n/g$ и $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ медленно уменьшаются во времени, однако это уменьшение пренебрежимо мало в первые 1 - 2 недели, т.е. в период времени, достаточный для проведения эксперимента. Это позволяет полагать, что характеристики молекулы, отражающие ее размеры и оптические свойства $[\eta]$, ММ и $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$, которые пропорциональны размерам молекулы, а также измеряемая величина $\Delta n/g$ и оптический коэффициент сдвига $[\eta]/[\eta]$ остаются неизменными. Через 1 - 2 месяца

величины $\Delta n/g$, η_i/c и $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ убывают, по-видимому, в результате постепенной деструкции молекул КМЦ. Однако поскольку в исследованной области ММ величина $[\eta]/[\eta]$ практически не зависит от ММ [1], экспериментальные значения $[\eta]/[\eta]$ не изменяются.

О молекулярности используемых водно-кадоксенных растворов КМЦ судили по зависимости угла ориентации α от градиента скорости потока, так как экспериментально установлено [6], что присутствие небольшой доли агрегированных макромолекул искажает зависимость α от g , резко изменяет начальный наклон $\alpha = f(g)$ и весь характер зависимости $\alpha = f(g)$. Представленные на рис. 1 данные, иллюстрирующие линейный характер $\alpha = f(g)$ в разных растворителях, свидетельствуют об истинной молекулярности растворов. Это подтверждается и количественным соответствием величин

$$[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \left(\frac{45^\circ - \alpha}{g} \right) \text{ молекулярной массе исследованных образцов [1]} \quad [\chi/g] = GM[\eta]\eta_s/RT \text{ при коэффициенте } G = 0.4 \pm 0.04.$$

Измерения углов ориентации в водно-солевых и водно-щелочных растворителях в исследованном интервале градиентов скорости потока приводят к значению угла ориентации α , близкому к 45° , что соответствует небольшим ММ образцов КМЦ и малым (по сравнению с кадоксеном) вязкостям используемых растворителей (табл. 1), в связи с чем определение $[\chi/g]$ в этих растворителях не представлялось возможным. Однако характер зависимости величины Δn от градиента скорости потока g для некоторых растворов КМЦ в водно-щелочных растворителях (рис. 2) свидетельствует о плохой растворимости КМЦ в этих растворителях, особенно при малой ионной силе. Такие растворы подвергались специальной очистке центрифугированием при скорости вращения ротора порядка 3000 об/мин. Подобное проявление немолекулярности растворов КМЦ и образование мицелл и кластеров наблюдалось также методами светорассеяния и вискозиметрии в водных растворах КМЦ с добавлением NaCl [4, 5]. Учитывая невысокую степень замещения образцов КМЦ, используемых в данной работе, следует отметить, что небольшая неоднородность в распределении эфирных замещающих групп по цепи молекулы и между молекулярными цепями может также существенно повлиять на растворимость молекул КМЦ [7].

Ранее было установлено, что равновесная жесткость и оптическая анизотропия молекул КМЦ в кадоксене с водой (1 : 1) в 1.5 - 2 раза выше, чем в чистом кадоксене [1]. Но при этом следует отметить, что наблюдаемые характеристики молекул КМЦ в смешанном растворителе (кадоксен + вода в соотношении 1 : 1) зависят не только от используемого растворителя [1], но и от способа приготовления раствора. В табл. 3 представлены

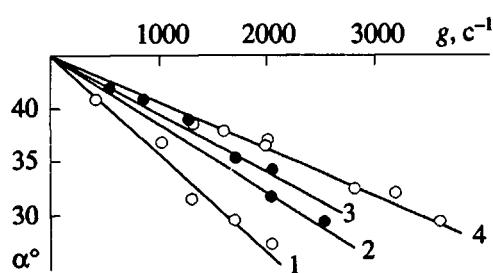


Рис. 1. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости потока g для образца КМЦ в кадоксене ($M = 3.7 \times 10^5$, $\gamma = 1.05$). Концентрация используемых растворов $c \times 10^2$: 0.25 (1); 0.1 (2); 0.05 г/см^3 (3). 4 – КМЦ ($M = 1.8 \times 10^5$, $\gamma = 0.86$) в системе кадоксен-вода (1:1). $c = 0.25 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

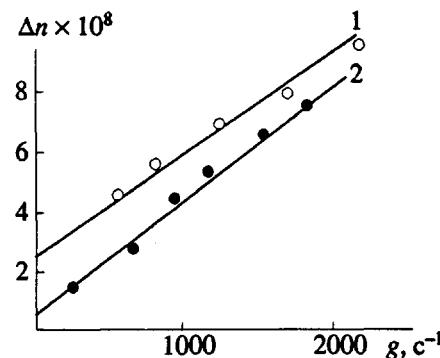


Рис. 2. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g образца КМЦ с $M = 0.6 \times 10^5$, $\gamma = 0.99$ в $2 N NaOH$ (1) и с $M = 1.5 \times 10^5$, $\gamma = 0.87$ в $0.5 N NaOH$ (2).

результаты измерения величин $\Delta n/g$, η_i/c и $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ для двух способов приготовления раствора: предварительном растворении КМЦ в кадоксене и последующем разбавлении полученного раствора водой (способ I) и растворении КМЦ непосредственно в смеси кадоксена с водой (способ II). Из данных табл. 3 видно, что величины $\Delta n/g$ и $[\eta]/[\eta]$ увеличиваются при втором способе приготовления на 10 - 15% по сравнению с первым способом; более существенное изменение наблюдается в величине $[\chi/g]$: при втором способе приготовления она в 2 раза выше. Характеристический угол ориентации $[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \left(\frac{45^\circ - \alpha}{g} \right)$ однозначно

связан с коэффициентом вращательной диффузии D , исследуемых молекул соотношением

$$[\chi/g] = (12D_r)^{-1}. \quad (1)$$

Опыт показывает, что в этой области концентраций раствора величина $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ мало отличается от $[\chi/g]$, поэтому можно полагать, что изменение $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ отражает пропорциональное изменение коэффициента вращательной диффузии молекулы D_r .

Поскольку процесс растворения некоторых производных целлюлозы связан помимо разрыва межмолекулярных связей еще и с разрушением внутримолекулярных водородных связей, то, по-видимому, в смешанном растворителе процесс разрыва водородных связей протекает неполностью. Это может приводить к большим размерам молекулы, большей ее протекаемости, что и находит отражение в изменении коэффициента вращательной диффузии макромолекулы D_r . Но изменение D_r может означать и некоторое агрегирование молекул в процессе растворения в смешанном растворителе, которое проявляется в увеличении наклона зависимости $\alpha = fg$. Известно, что именно кадоксен является тем растворителем для КМЦ, в котором в полной мере проис-

ходит разрушение системы внутримолекулярных водородных связей.

Однако в силу образования внутримолекулярных комплексов КМЦ с компонентами кадоксена для изучения молекулярных характеристик КМЦ нередко используются водно-солевые и водно-щелочные растворители. При этом и в чисто водных растворах происходит растворение КМЦ, но эти растворы, по-видимому, не являются молекулярно-дисперсными.

Сопоставление оптических свойств макромолекул КМЦ в водно-солевых и водно-щелочных растворах с соответствующими характеристиками молекул КМЦ в кадоксене позволяет судить о процессе растворения в водных растворителях, о молекулярной дисперсности этих растворов, а также о возможном проявлении полиэлектролитных эффектов, приводящих к проявлению полиэлектролитных свойств исследуемых растворов.

В табл. 4 и на рис. 3 приведены результаты измерения ДЛП и характеристических вязкостей $[\eta]$ пяти образцов КМЦ в водно-щелочных и водно-солевых растворителях разной ионной силы. Для сравнения представлены оптические коэффициенты сдвига $[\eta]/[\eta]$ и $[\eta]$ этих же образцов в кадоксене. Из данных видно, что во всех водно-солевых и водно-щелочных растворах величины образцов КМЦ разной степени замещения выше, чем $[\eta]$ в кадоксене. При этом опыт показывает, что значения характеристических вязкостей существенно зависят от ионной силы раствора: с увеличением количества щелочи или соли в растворителе величина $[\eta]$ убывает (рис. 4), приближаясь к значению в чистом кадоксене. Это свидетельствует о том, что влияние полиэлектролитных эффектов на вязкость становится существенным при концентрации щелочи порядка $4 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ или соли $5 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ [5, 8].

Изменение ионной силы раствора влияет и на величину оптического коэффициента сдвига $[\eta]/[\eta]$.

Таблица 4. Оптические и вискозиметрические характеристики образцов КМЦ в водно-щелочных растворителях и кадоксене (для сравнения)

Образец, №	$\gamma \times 10^5$	Растворитель	$[\eta] \times 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$[\eta] \times 10^{10}, \text{ см}^2/\text{г}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}, \text{ см}^3$	$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{[\eta]} \times 10^{26}, \text{ г}$
1	1.05	Кадоксен	5.13	22	290	5.6
		$\text{H}_2\text{O} + 2\text{N NaOH}$	6.15	34	456	7.4
2	0.55	Кадоксен	7.80	42	570	7.3
		$\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N NaOH}$	0.81	25	330	4.0
3	0.86	Кадоксен	2.33	23	300	1.3
		$\text{H}_2\text{O} + 2\text{N NaOH}$	2.60	30	400	1.55
		$\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N NaOH}$	3.04	42	560	1.85
4	1.36	Кадоксен	2.90	27	350	1.2
		$\text{H}_2\text{O} + 2\text{N NaOH}$	3.00	35	470	1.6
		$\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N NaOH}$	3.70	41	550	1.5
5	0.59	Кадоксен	1.60	22	290	1.8
		$\text{H}_2\text{O} + 2\text{N NaOH}$	1.80	35	470	2.60
		$\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N NaOH}$	1.74	43	586	3.4

Из табл. 4 следует, что величина $[\eta]/[\eta]$ образцов КМЦ разной степени замещения при изменении концентрации щелочи от 0.5 N ($2 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$) до 2 N ($8 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$) в воде уменьшается в 1.5 - 2 раза. Это изменение может быть вызвано и влиянием

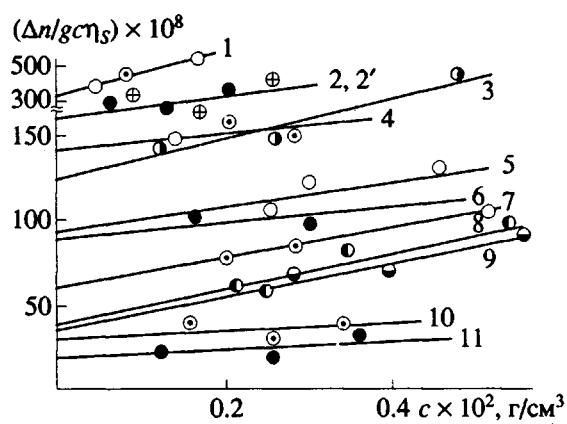


Рис. 3. Зависимость величины $\frac{\Delta n}{gc\eta_s}$ от концентрации КМЦ в водно-щелочных растворителях: $M = 3.6 \times 10^5, \gamma = 0.95$ в 0.5 N NaOH (1), в 2 N NaOH (2); $M = 2.5 \times 10^5, \gamma = 1.36$ в 0.5 N NaOH (2), в 2 N NaOH (3); $M = 1.8 \times 10^5, \gamma = 0.87$ в 0.5 N NaOH (4), в 2 N NaOH (7); $M = 0.6 \times 10^5, \gamma = 0.99$ в 0.5 N NaOH (5), в 2 N NaOH (8); $M = 1.3 \times 10^5, \gamma = 0.59$ в 0.5 N NaOH (6), в 2 N NaOH (9); $M = 0.6 \times 10^5, \gamma = 0.55$ в 2 N NaOH (10), в 0.5 N NaOH (11).

центрации КМЦ в водно-щелочных растворителях: $M = 3.6 \times 10^5, \gamma = 0.95$ в 0.5 N NaOH (1), в 2 N NaOH (2); $M = 2.5 \times 10^5, \gamma = 1.36$ в 0.5 N NaOH (2), в 2 N NaOH (3); $M = 1.8 \times 10^5, \gamma = 0.87$ в 0.5 N NaOH (4), в 2 N NaOH (7); $M = 0.6 \times 10^5, \gamma = 0.99$ в 0.5 N NaOH (5), в 2 N NaOH (8); $M = 1.3 \times 10^5, \gamma = 0.59$ в 0.5 N NaOH (6), в 2 N NaOH (9); $M = 0.6 \times 10^5, \gamma = 0.55$ в 2 N NaOH (10), в 0.5 N NaOH (11).

оптического эффекта формы [6], поскольку не постоянен показатель преломления системы полимер-растворитель (табл. 1). Однако, как уже отмечалось ранее [1], величина эффекта макроформы для жесткоцепных молекул эфиров целлюлозы составляет небольшой процент от измеряемой величины ДЛП, а оценить вклад, вносимый в величину $[\eta]/[\eta]$ эффектом макроформы для КМЦ практически невозможно. Это связано с тем, что растворение КМЦ в сложных многокомпонентных растворителях сопровождается сольватацией компонентов растворителя, что не позволяет определить показатель преломления полимерной молекулы. При уменьшении ионной силы раствора и соответствующем разворачивании молекулярной цепи увеличивается как характеристическая вязкость, так и отношение $[\eta]/[\eta]$. Это означает, что разворачивание молекулярной цепи сопровождается увеличением суммарной сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ КМЦ, т.е. собственной анизотропии и анизотропии микроформы, так как обе они положительны. Величина $\alpha_1 - \alpha_2$ может быть оценена в данном случае по формуле Куна [6] для гауссовых цепей, поскольку, как было экспериментально установлено [1], в этой области ММ величина $[\eta]/[\eta]$ не зависит от ММ

$$\alpha_1 - \alpha_2 = ([\eta]/[\eta]) [45kT/4\pi(n^2 + 2)^2], \quad (2)$$

где n – показатель преломления растворителя, k – константа Больцмана.

Из табл. 4 видно, что величина $\alpha_1 - \alpha_2$ действительно учитывается при уменьшении ионной силы растворителя. Если предположить, что величина оптической анизотропии мономерного звена Δa остается при этом неизменной, то увеличение суммарной сегментной оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$, определяемой произведением $\Delta a S$ (S – число мономерных звеньев в сегменте Куна), при уменьшении ионной силы растворителя может быть обусловлено некоторым повышением жесткости макромолекул КМЦ за счет электростатического взаимодействия ионогенных групп. Длина сегмента Куна A молекул КМЦ в кадоксene, как установлено из анализа гидродинамических свойств КМЦ [1], составляет $130 \pm 20 \text{ \AA}$; возрастанию в 1.5 раза величин $[\eta]/[\eta]$ при переходе от кадоксена к щелочному раствору 2 N NaOH соответствует величина $A = (200 \pm 20) \text{ \AA}$. Соответственно в водно-щелочном растворителе 0.5 N NaOH можно полагать еще большее увеличение жесткости молекул КМЦ.

Теоретически и экспериментально влияние электростатического взаимодействия на равновесную жесткость заряженных молекул рассмотрено для ряда гибкоцепных макромолекул [9, 10].

Изменение оптической анизотропии молекулы при изменении ионной силы раствора наблюдалось для молекул натриевой соли сульфоэфира целлюлозы [11]. Для этого эфира при посто-

янной ММ было отмечено постоянство величины $(\alpha_1 - \alpha_2)/[\eta]$ при изменении ионной силы раствора. Для КМЦ можно отметить близость величин $(\alpha_1 - \alpha_2)/[\eta]$ в водно-щелочных растворах для образцов сравнимой ММ. Это значит, что поскольку для гауссовой цепи при постоянной ММ (постоянной длине молекулы L) величина $\alpha_1 - \alpha_2$ пропорциональна среднеквадратичному расстоянию между концами молекулы $\langle r^2 \rangle$, то, следовательно, и величина $[\eta]$ при полиэлектролитном разворачивании молекулы тоже растет пропорционально $\langle r^2 \rangle$. Это характерно для гидродинамически протекаемых гауссовых клубков [6].

Методами поступательной диффузии и вискозиметрии ранее было показано, что в водно-кароксеновых растворах КМЦ полиэлектролитные эффекты могут быть ослаблены в смешанном растворителе кадоксен–вода (1 : 500). Это означает, что начиная с такого содержания воды в нем наблюдается линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора [3]. В этих смешанных растворителях также изменяются экспериментальные величины оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$, что показано на рис. 5 и 6.

Вискозиметрические и оптические измерения, выполненные в смесях кадоксен–вода различного состава, свидетельствуют о том, что возрастание $[\eta]$ и оптического коэффициента сдвига (рис. 6), как и при изменении содержания щелочи в воде, обусловлено увеличением полиэлектролитного "набухания" макромолекул. Возможно также, что возрастание доли кадоксена в смешанном растворителе способствует разрушению внутримолекулярных водородных связей. Обе причины – электростатическое разворачивание ("набухание") и внутримолекулярные водородные связи приводят к увеличению равновесной жесткости макромолекул и, как следствие, к повышению характеристической вязкости и ДЛП [7, 8].

Что касается растворов КМЦ в чистой воде, то характер зависимости η_i/c и $\frac{\Delta n}{gc\eta_s}$ от концентрации раствора, разброс экспериментальных точек и плохая воспроизводимость результатов указывают на молекулярную неоднородность растворов (рис. 5). В литературе есть также указания на то, что величина $[\eta]$ КМЦ в чистой воде много выше, чем соответствующие величины, рассчитанные для незаряженных палочкообразных молекул равных размеров [10, 12].

Представленные исследования позволяют считать кадоксен тем растворителем, в котором имеет место истинная молекулярная растворимость низкозамещенных образцов КМЦ. Среди водно-щелочных и водно-солевых растворителей для КМЦ предпочтение следует отдать растворителям с большей ионной силой. Растворы в разбавленном водой кадоксене также могут быть использованы для определения молекулярных и конформа-

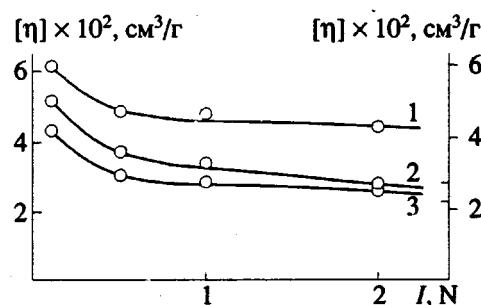


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от ионной силы раствора I для образцов КМЦ с $M = 3.6 \times 10^5$, $\gamma = 0.95$ в водно-солевых (1) и водно-щелочных (2) растворах и с $M = 1.8 \times 10^5$, $\gamma = 1.36$ в водно-щелочных растворах (3). На правой оси ординат рисками слева отмечены соответствующие данному образцу величины $[\eta]$ в кадоксене.

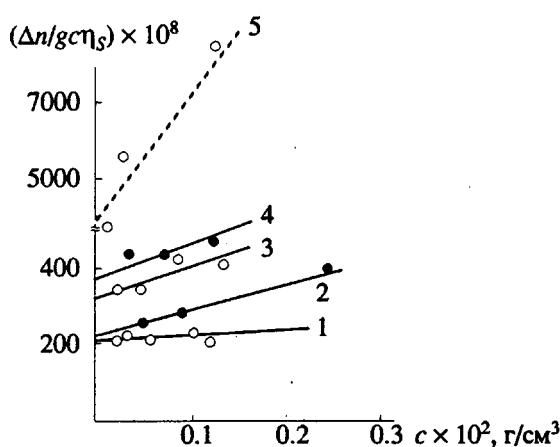


Рис. 5. Зависимость величины $\frac{\Delta n}{gc\eta_s}$ от концентрации раствора c для образца КМЦ ($M = 3.7 \times 10^5$, $\gamma = 1.05$) в кадоксене с содержанием воды 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 5 (3) и 1 : 10 (4); 5 – вода.

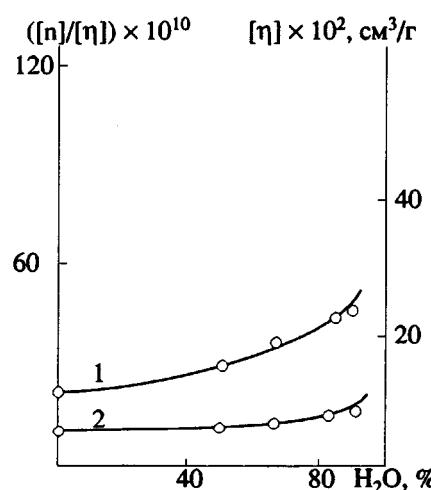


Рис. 6. Зависимость ДЛП $[n]/[\eta]$ (1) и характеристической вязкости $[\eta]$ (2) КМЦ ($M = 3.7 \times 10^5$, $\gamma = 1.05$) от состава растворителя кадоксен–вода.

ционных характеристик образцов КМЦ. Растворители, природа которых способствует увеличению электростатического отталкивания на молекулярном уровне или в них неполностью разрушаются внутримолекулярные водородные связи (например, кадоксен с водой), приводят к увеличению как размеров макромолекул (величины $[\eta]$), так и их сегментной оптической анизотропии. Причина этих изменений – повышение степени протекаемости молекулярного клубка, его равновесной жесткости. Это наблюдается для образцов КМЦ разной ММ и разной степени замещения (табл. 4).

В заключение отметим, что конформация молекул КМЦ, как и ряда других эфиров целлюлозы, представляет собой протекаемый гауссов клубок, характеризуемый повышенной равновесной жесткостью ($A \geq 130 \text{ \AA}$); при этом природа используемого растворителя может существенно влиять на степень жесткости молекулы КМЦ и ее оптическую анизотропию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Филипп Б., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Филиппова Т.В., Микрюкова О.И., Петров В.Р., Даутценберг Х., Штенникова И.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 28. № 1. С. 32.
- Бушин С.В., Лысенко Е.Б., Черкасов В.А., Смирнов К.П., Диденко С.А., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1895.
- Окатова О.В., Лавренко П.Н., Даутценберг Х., Филипп Б., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 591.
- Dautzenberg H., Linow K.-I. // Faserforsch. und Textiltechn. 1978. B. 29. S. 538, 593.
- Jamamoto T., Nori J., Ookubo N., Hayakawa R., Wada J. // Colloid and Polym. Sci. 1982. V. 260. No. 1. P. 20.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 379.
- Dautzenberg H., Lukanoff B., Hicke H.-G. // Acta Polymerica, 1990. B. 41. No. 4. S. 233.
- Lavrenko P.N., Okatova O.V., Filippova T.V., Shtennikova I.N., Tsvetkov V.N., Dautzenberg H., Philipp B. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. No. 11/12. S. 663.
- Schmidt M. // Macromolecules. 1991. V. 24. No. 19. P. 5361.
- Tricot M. // Macromolecules. 1984. V. 17. No. 9. P. 1698.
- Цветков В.Н., Захарова Э.Н., Крунчак М.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 685.
- Vink H. // Makromol. Chem. 1969. B. 122. S. 271.

The Influence of Solvent Nature on Dynamooptical Properties of Carboxymethyl Cellulose Molecules in Solution

I. N. Shtennikova, T. V. Filippova, and H. Dautzenberg

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

Abstract – Flow birefringence and intrinsic viscosity of carboxymethyl cellulose in cadoxene solutions with different water, alkali, and NaCl content were studied. It was found that the constitution and nature of the solvent used significantly affect the conformational characteristics of molecules of substituted cellulose. Variations in the ionic strength of the solvent (or in the cadmium content in the mixed solvent) change the optical anisotropy of macromolecules and the extent of their equilibrium rigidity.