

УДК 541.64:532.51:547.458.82

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ

© 1995 г. И. Н. Штеникова, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Колбина,
И. А. Стрелина, В. П. Шибаев

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

Поступила в редакцию 30.08.94 г.

Определены молекулярные массы и характеристические вязкости (в воде и этаноле) ряда образцов и фракций оксипропилцеллюзы со средней мольной степенью замещения (3.35 ± 0.35). Установлены соотношения, связывающие эти характеристики молекул оксипропилцеллюзы. С привлечением теории гидродинамических свойств червеобразных цепей оценены равновесная жесткость и гидродинамический поперечник макромолекул оксипропилцеллюзы в использованных растворителях. Проведено сравнение гидродинамических свойств и конформационных характеристик молекул оксипропилцеллюзы в водных и органических растворителях.

ВВЕДЕНИЕ

Оксипропилцеллюза (ОПЦ) образует ЖК-фазу в концентрированных растворах в воде и в ряде органических растворителей [1], что связано с высокой жесткостью макромолекул ОПЦ [2, 3]. Исследования концентрированных растворов ОПЦ свидетельствуют о том, что поведение растворов ОПЦ в воде и органических растворителях имеет ряд особенностей [1, 4, 5]. Например, в водных растворах ОПЦ проявляет поверхностную активность, возможна и двумерная поверхностная кристаллизация [6]. Образование внутримолекулярных водородных связей объясняет "аномальные" свойства молекул полисахарида в водном растворе [7], тогда как межмолекулярное связывание может быть причиной агрегации молекул ОПЦ в воде [8].

Целесообразно исследовать свойства ОПЦ в разбавленных водных растворах и сопоставить молекулярные и конформационные характеристики молекул ОПЦ в воде и органических растворителях. Были измерены характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии и седиментации в воде и этаноле ряда образцов и фракций ОПЦ, исследованных ранее в ДМАА [9], определены их ММ и конформационные параметры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ОПЦ (те же, что и в работе [9]) имели среднюю мольную степень замещения $\bar{\gamma} = 3.35 \pm 0.35$. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и 96%-ный этанол со следующими характеристиками. Вода: показатель преломления $n_D = 1.333$ (21°C), вязкость $\eta_s = 0.98$ сП

и плотность $\rho = 0.998$ г/мл (26°C). Этanol: $n_D = 1.361$ (21°C), $\eta_s = 1.075$ сП и $\rho = 0.788$ г/мл (26°C). Поскольку опыт показал, что величины характеристических вязкостей $[\eta]$ ОПЦ в дистиллированной и бидистиллированной воде совпадают, в использовании бидистиллированной воды не было необходимости.

Вязкость измеряли в вискозиметре Оствальда со временем истечения воды 93 с и этанола 71 с. Результаты приведены на рис. 1. Зависимости $\eta_{уд}/c$ от концентрации раствора c в широком диапазоне концентраций дали возможность определить величины $[\eta]$ (табл. 1 и 2). Для ряда образцов и фракций ОПЦ измеряли коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации s в воде и этаноле. Получили величину парциального удельного объема в воде $\bar{v} = 0.818$ мл/г, близкую к известным для ОПЦ в воде значениям 0.773 [10], 0.8 [8, 11] и 0.833 мл/г [12]. Диффузию изучали в поляризационном диффузометре [13] в ячейке длиной 3.0 см по ходу светового луча. Дисперсию диффузионной границы σ^2 в момент времени t рассчитывали из максимальной ординаты и площади под интерференционной кривой [13]. Экспериментальные зависимости σ^2 от t (рис. 2) были линейными. Из наклонов прямых получили величины D , приведенные в табл. 1. Концентрации растворов были малыми (от 0.03 до 0.05 г/дл), поэтому измеренные при конечной концентрации раствора величины D практически равны значениям D_0 при $c \rightarrow 0$.

Скоростную седиментацию исследовали в аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия), снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой [13, 14]. Опыты проводили

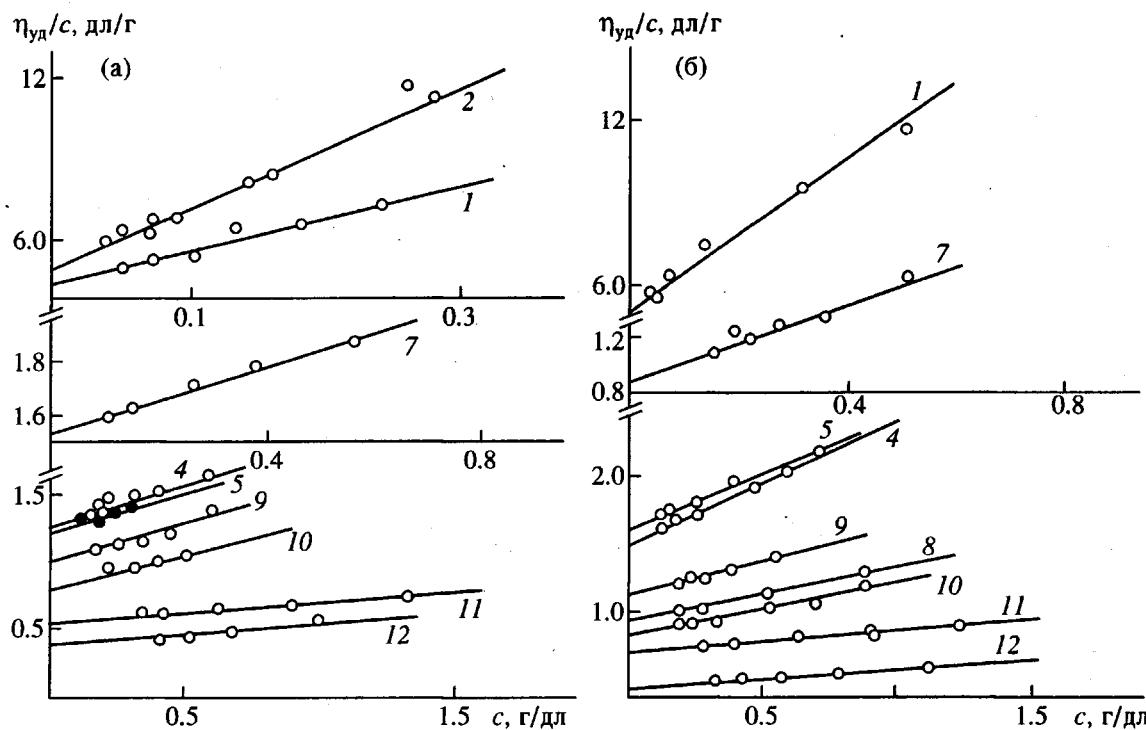


Рис. 1. Зависимость величин η_{sp}/c от концентрации раствора c для образцов и фракций ОПЦ в воде (а) и этаноле (б). Здесь и на рис. 2 номера у кривых соответствуют обозначениям фракций в табл. 1 и 2.

при 26°C в двухсекторной наслаивающей кювете с полиамидным вкладышем толщиной 1.2 см при скорости вращения ротора 50×10^3 об/мин. Коэффициенты седиментации s рассчитывали по методу, описанному ранее [9]. Значения s экстраполировали к нулевой концентрации.

ММ фракций и образцов ОПЦ в воде и этаноле определяли по формуле Сведберга

$$M_{sD} = (RT/1 - \bar{v}\rho)(s/D),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Одновременно рассчи-

тывали величину гидродинамического инварианта A_0 , равного по определению [15]

$$A_0 = (D\eta_s/T)^{2/3} ([\eta] [s\eta_s/(1 - \bar{v}\rho)] R/100)^{1/3},$$

Там, где измерения седиментации были затруднены вследствие малости ММ, значения M рассчитывали по диффузионно-вискозиметрическим или седиментационно-вискозиметрическим данным

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_s D)^{3/2} (100 / [\eta]), \quad (1)$$

$$M_{sD} = [R(s\eta_s/1 - \bar{v}\rho)/A_0]^{3/2} ([\eta]/100)^{1/2}. \quad (2)$$

Таблица 1. Гидродинамические свойства ОПЦ в воде и этаноле

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	dn/dc , мл/г	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, эр/моль $^{1/3}$ · град	$M_{sD} \times 10^{-3}$ (в ДМАА [9])
Вода						
2*	5.0	1.05	0.105	299	3.53	296
3*	1.58	2.0	–	137	3.53	124
6	1.10	–	–	70**	–	77
7*	1.0	2.8	0.142	73	3.91	66
8	0.85	3.4	0.105	48	3.76	53
Этанол						
4	1.50	2.2	0.110	104	4.25	99
8	0.98	2.7	0.086	52***	–	53

* Нефракционированные образцы.

** Значения M_{sD} , вычисленные по формуле (2).

*** Значения $M_{D\eta}$, вычисленные по формуле (1).

Таблица 2. Характеристические вязкости образцов и фракций ОПЦ в воде и этаноле, мольная степень замещения γ и степень полимеризации z

Образец, №	γ	$M_{sD} \times 10^{-3}$	z	[η], дл/г	
				вода	этанол
1*	3.80	415	1082	4.5	5.0
2*	2.90	299	1007	5.0	-
3*	3.80	137	357	1.58	-
4	3.02	104	308	1.25	1.5
5	1.46	79	259	1.21	1.62
6	3.17	70	202	1.10	1.15
7	3.38	73	202	1.0	1.06
8	3.58	50	135	0.85	0.98
9	3.26	44	130	1.0	1.10
10	3.43	42	117	0.80	0.85
11	3.61	36	97	0.55	0.73
12	3.76	24	62	0.40	0.47

* Нефракционированные образцы.

Среднее для ОПЦ значение A_0 по ранее полученным экспериментальным данным (с учетом приведенных в табл. 1) было принято равным $A_0 = 3.7 \times 10^{-10}$ эрг/(моль $^{1/3}$ град) [9, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс растворения эфира целлюлозы сложен. Существенную роль, определяющую влияние природы растворителя и строения боковых групп, могут играть такие факторы, как специфическое взаимодействие полимера с растворителем. Это может проявляться в эффектах протонирования, ассоциации макромолекул, в особенности в таком растворителе, как вода. Именно поэтому в первую очередь на рис. 1 приведены полученные зависимости η_{ud}/c в широкой области концентраций, а также зависимость от времени дисперсии диффузионной границы, образуе-

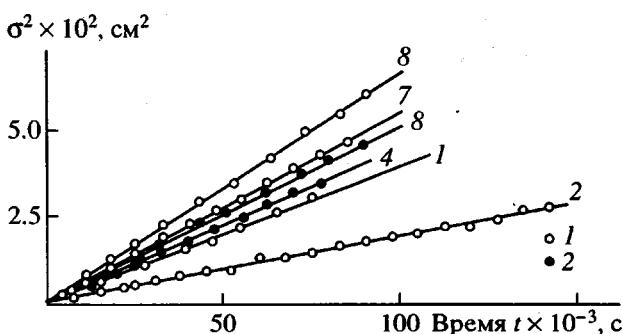


Рис. 2. Зависимость σ^2 от времени процесса постепенной диффузии t в воде (1) и в этаноле (2).

мой в стеклянной диффузионной кювете (рис. 2). Линейный характер этих графиков свидетельствует об отсутствии полиэлектролитных (конформационных и электростатических) эффектов в водных и этаноловых растворах ОПЦ.

Второе существенное положение – сопоставление молекулярной массы ОПЦ (образцов и фракций) в этих растворителях. Величины ММ, определенные в воде и этаноле, хорошо совпадают со значениями ММ, определенными в ДМАА (табл. 1). Следовательно, можно с уверенностью полагать, что при растворении ОПЦ в воде и этаноле ММ эфира целлюлозы остается одной и той же. Поскольку значения молекулярной массы ОПЦ в ДМАА, воде и этаноле совпадают, можно использовать их и характеристические вязкости в воде и этаноле для установления констант в формулах Марка–Куна, связывающих [η] с ММ или степенью полимеризации z . Последнее предпочтительнее, так как учитывает некоторое различие фракций и образцов по степени замещения [9]. Величины степеней замещения и z приведены в табл. 2. Значения $z = M_{sD}/M_0$ (где M_0 – масса мономерного звена) рассчитаны по усредненным M_{sD} , полученным в воде и этаноле, или по M_{sD} в ДМАА.

В результате линейной аппроксимации зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg z$ (рис. 3) получены уравнения для растворов в воде

$$[\eta] = (1.3 \pm 0.4) z^{0.83 \pm 0.05} \quad (3)$$

и для растворов в этаноле

$$[\eta] = (2.0 \pm 0.5) z^{0.78 \pm 0.05}. \quad (4)$$

Общий характер уравнений (3) и (4), полученных для растворов ОПЦ в воде и этаноле (близость показателей степени и их высокие абсолютные значения), типичен для подавляющего большинства эфиров целлюлозы (как для полимеров с повышенной равновесной жесткостью цепи) в различных растворителях [9, 16, 17]. Уравнения (3) и (4) хорошо коррелируют и с уравнением Марка–Куна–Хаувинка, связывающим [η] для тех же фракций ОПЦ в ДМАА (данные работы [9]) с приведенными в табл. 2 значениями z ($a = 0.86$ и $K_\eta = 1.3$). Можно отметить только, что для подавляющего большинства фракций ОПЦ значения [η] в воде меньше, чем в ДМАА, ТХЭ и этаноле. Однако эти различия не превышают 15–20% и значительно ниже тех различий, которые наблюдались при изменении характера электростатических взаимодействий в растворах других эфиров целлюлозы.

Значительно большее изменение вязкости наблюдали, например, при разбавлении кадоксено-вого раствора карбоксиметилцеллюлозы разным количеством воды [18, 19] или при изменении ионной силы растворителя в растворах сульфоцеллюлозы [20]. В обоих случаях было установлено, что

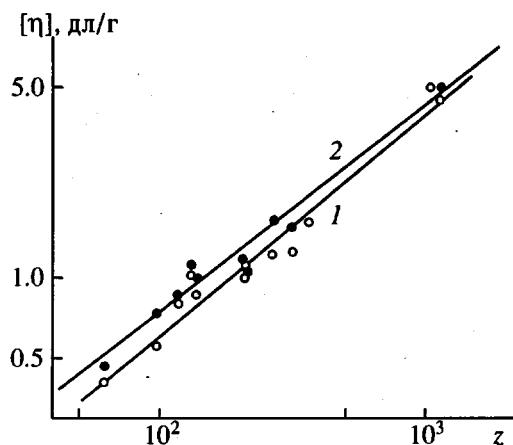


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от z в логарифмических координатах для фракций ОПЦ в воде (1) и этаноле (2) (точки). Прямые – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов; коэффициент линейной корреляции $r = 0.9825$ (1) и 0.9824 (2).

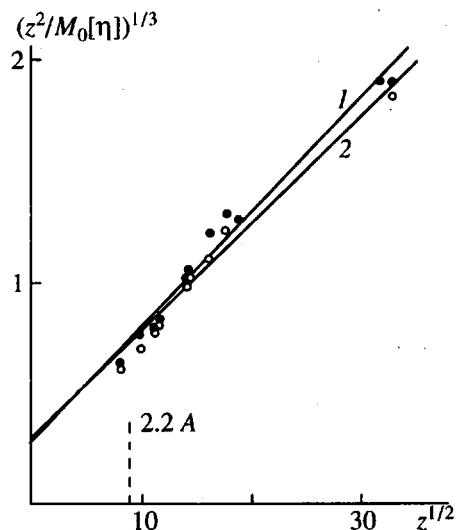


Рис. 4. Зависимость $(z^2/M_0[\eta])^{1/3}$ от $z^{1/2}$ для ОПЦ в воде (1) и этаноле (2) (точки). Прямые – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов данных в области $z\lambda > 2.2 \text{ \AA}$; $r = 0.9871$ (1) и 0.9845 (2).

изменение величины $[\eta]$ обусловлено изменением характера электростатических взаимодействий на молекулярном уровне.

В соответствии с теорией трения червеобразных цепей [21, 22], хорошо оправдавшей себя для макромолекул эфиров целлюлозы, на рис. 4 выполнено предложенное в работе [23] построение зависимости $(z^2/M_0[\eta])^{1/3}$ от $z^{1/2}$

$$(z^2/M_0[\eta])^{1/3} = \Phi^{-1/3} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2} + k(3\pi A_0 \lambda 100^{1/3})^{-1} [\ln(A/d) - Q]. \quad (5)$$

Здесь Φ – параметр Флори, равный 2.87×10^{23} [22];

λ – длина проекции мономерного звена на ось молекулы, равная для эфиров целлюлозы 5.15 \AA ; k – постоянная Больцмана; A – длина статистического сегмента Куна, характеризующая равновесную жесткость макромолекулы; d – ее гидродинамический диаметр; Q – численный параметр, принимаемый равным 1.43 [21] или 1.056 [22].

Использование теоретической зависимости (5) и экспериментальных величин $[\eta]$, z и A_0 в области длин молекул L , превышающих 2.3 \AA (L – полная гидродинамическая длина цепи молекулы, $L = \lambda z$), позволяет оценить величины A и d . Такое построение выполнено на рис. 4, где соответствующая допустимая область z отмечена вертикальной штриховой прямой. Из наклона, равного для растворов в воде (0.050 ± 0.003) , получили $A = (180 \pm 20) \text{ \AA}$, а из отсекаемого на оси ординат отрезка, равного (0.30 ± 0.06) – диаметр цепи $d = (8 \pm 3) \text{ \AA}$ (при $Q = 1.43$) или $d = (10 \pm 5) \text{ \AA}$ (при $Q = 1.056$). Для растворов в этаноле (рис. 4, прямая 2) подобный расчет приводит к длине сегмента Куна $A = (190 \pm 20) \text{ \AA}$ и поперечнику $d = (9 \pm 3)$ или $(12 \pm 5) \text{ \AA}$. Заметим, что значения d , вычисленные с использованием $Q = 1.056$, совпадают с величиной $d = 12.8 \text{ \AA}$, следующей для ОПЦ из рентгеновских данных [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенной оценки жесткости молекул ОПЦ следует, что величина A , измеренная для растворов в воде и этаноле, как и величина гидродинамического диаметра, почти одинаковы и совпадают с конформационными параметрами молекулы ОПЦ, полученными ранее для растворов в ДМАА: $A = (210 \pm 5) \text{ \AA}$ и $d = (12 \pm 3) \text{ \AA}$ [9].

Экспериментальные данные свидетельствуют о близких молекулярных свойствах ОПЦ в разбавленных растворах в воде и органических растворителях, а практическое совпадение значений $[\eta]$ для ОПЦ в этаноле и ДМАА полностью согласуется с данными работы [12]. Оценка жесткости и эквивалентного гидродинамического поперечника цепи свидетельствует также о сохранении особенностей молекулярной структуры ОПЦ в столь различных растворителях. Сказанное позволяет сделать вывод о том, что специфическое влияние воды как растворителя на формирование конформации макромолекулы ОПЦ в разбавленном растворе отсутствует. Это не исключает, однако, возможного влияния внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей в полимерном растворе повышенной концентрации на образование надмолекулярной структуры [4–6] и на процессы агрегирования [8].

Следовательно, доступный растворитель (вода) может быть обоснованно использован в исследованиях таких свойств молекул ОПЦ, как характеристическая вязкость, ММ и равновесная

жесткость макромолекулы. До настоящего времени такие исследования были редки [8, 10, 24 - 26], а полученные данные заметно отличались друг от друга. Так, значения $[\eta]$ для ОПЦ (с близкими ММ и степенями замещения) в воде были как больше [10, 25], так и меньше [26] значений, полученных в настоящей работе. Неудивительно поэтому рекомендация использовать для молекулярных исследований ОПЦ безводный этанол (в качестве одного из лучших растворителей) [27]. Однако обсуждаемая неоднозначность, по нашему мнению, связана не столько с особенностями воды как растворителя ОПЦ и с неоднородностью различных образцов ОПЦ по степени замещения, сколько с различными методами определения ММ и трудностями обесцвечивания водных растворов ОПЦ, возникающими при определении ММ методом светорассеяния и отсутствующими в седиментационно-диффузионном методе. Подобной проблемой определения ММ (использованием образцов с ММ, определенными неабсолютным методом) может быть объяснена и заниженная (по нашему мнению) оценка равновесной жесткости молекулы ОПЦ в ДМАА ($A = 130 \text{ \AA}$), выполненная в работе [12], в сравнении с результатами седиментационно-диффузионного анализа ОПЦ в ДМАА ($A = 210 \text{ \AA}$) [9].

Авторы благодарны О.В. Окатовой за участие в экспериментальной части работы и С.И. Кленину за предоставление одного из образцов ОПЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
2. Fried F., Gilli J.M., Sioux P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 98. № 1 - 4. P. 209.
3. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 11. P. 1722.
4. Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. Гл. 7. С. 258.
5. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. Т. 3. № 5/6. С. 9.
6. Chang S.A., Gray D.G. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 67. P. 255.
7. Brown W., Henley D., Ohman J. // Makromol. Chem. 1963. B. 64. S. 49; 1967. B. 108. S. 153.
8. Mustafa M.B., Tipton D.L., Barkley M.D., Russo P.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 2. P. 370.
9. Корнеева Е.В., Штенникова И.Н., Шибаев В.П., Кленин С.И., Колбина Г.Ф., Екаева И.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 43.
10. Nystrom B., Bergman R. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 6. P. 431.
11. Samuels R.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1969. V. 7. № 7. P. 1197.
12. Conio G., Bianchi E., Ciferri A., Tealdi A., Aden M.A. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1264.
13. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
14. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249; А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2251.
15. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
16. 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. 29. № 1. С. 32.
17. Штенникова И.Н., Корнеева Е.В., Колбина Г.Ф., Стрелина И.А., Лавренко П.Н., Екаева И.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 109.
18. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Даутценберг Х., Филипп Б., Цветков В.Н. // Химия делигнификации и целлюлозы. Рига: Зинатне, 1991. С. 151.
19. Штенникова И.Н., Филиппова Т.В., Даутценберг Х. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1459.
20. Цветков В.Н., Захарова Э.Н., Крунчак М.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 685.
21. Hearst J.E., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
22. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
23. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
24. Bergman R., Sundelof L.-O. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. № 11. P. 881.
25. Sundelof L.-O., Nystrom B. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. № 6. P. 377.
26. Phillips G.D.J., Richardson C., Quinlan C.A. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 6849.
27. Wirick M.G., Waldman M.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. № 3. P. 579.

Hydrodynamic Properties of Hydroxypropyl Cellulose in Water and Ethanol

I. N. Shtennikova, P. N. Lavrenko, E. V. Korneeva, G. F. Kolbina, I. A. Strelina, and V. P. Shibaev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The molecular masses and intrinsic viscosities of various samples and fractions of hydroxypropyl cellulose (HPC) with the average molar degree of substitution 3.35 ± 0.35 were determined in water and ethanol, and relations between these characteristics were established. The theory of the hydrodynamic properties of wormlike chains is used to estimate the equilibrium rigidity and hydrodynamic cross-section diameter of HPC macromolecules in water and ethanol. A comparative analysis of the hydrodynamic properties and conformation parameters of HPC molecules in aqueous and organic solvents is given.