

УДК 541.64:547.458.82

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДРАСТВОРИМНОЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 1996 г. Г. М. Павлов*, Н. А. Михайлова*, Е. В. Корнеева**, Г. Н. Смирнова***

* Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

*** Акционерное общество "Полимерсинтез"
600016 Владимир, ул. Фрунзе, 77

Поступила в редакцию 15.05.95 г.

Исследованы гидродинамические характеристики образцов метилцеллюлозы со средней степенью замещения 1.68 в разбавленных водных растворах. В диапазоне M от 1×10^4 до 4.08×10^5 при 25°C коэффициенты седиментации, диффузии и характеристической вязкости связаны с ММ соотношениями $S = 2.21 \times 10^{-15} M^{0.39}$ с, $D_0 = 1.91 \times 10^{-4} M^{-0.61}$ см²/с и $[\eta] = 2.08 \times 10^{-2} M^{0.83}$ см³/г. На основе теорий, описывающих гидродинамическое поведение цепных молекул в отсутствие объемных эффектов, были проведены оценки равновесной жесткости и гидродинамического диаметра молекул метилцеллюлозы. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными для других водорастворимых полисахаридов.

Метилцеллюлоза (МЦ) – первый член ряда О-алкильных производных целлюлозы, которая в определенном интервале степеней замещения является водорастворимым полимером. Метилцеллюлоза имеет большое техническое применение [1–3]. Изучение МЦ представляет интерес в плане сравнения ее равновесных свойств со свойствами водорастворимых полисахаридов, различающихся способом включения глюкопиранозных циклов в основную цепь, а также положением групп OH в моносахаридном кольце. Вариации структуры линейных полисахаридов приводят к существенным изменениям равновесных свойств их макромолекул [4–6].

Однако сведения о молекулярных характеристиках водорастворимой МЦ немногочисленны и противоречивы [7–10]. Так, величина экспоненты в уравнении Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = KM^b$, которая приводится разными авторами для МЦ близких степеней замещения в воде и в сопоставимых интервалах M , колебается от 0.55 до 0.86 [7–10].

В настоящем сообщении представлены результаты, полученные при исследовании ряда образцов МЦ в воде методами молекулярной гидродинамики.

¹ Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5791).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водорастворимую МЦ получали алкилированием щелочной целлюлозы хлористым метилом в автоклаве при 60°C в течение 6 ч и давлении 11–13 атм. Для количественного определения содержания метоксильных групп в МЦ применяли модифицированный метод Цейзеля [1]. Анализ показал, что содержание групп OHC_3 во всех исследованных образцах практически одно и то же, среднее значение равно $28.4 \pm 1.2\%$. Этому соответствует степень замещения, равная 1.68 ± 0.08 .

Для расширения интервала ММ один из образцов (табл. 1, образец 5) подвергали ультразвуковой деструкции на установке УЗМ-1.5. Проводили также ультразвуковую обработку исходного раствора концентрации $c = 0.5 \times 10^{-2}$ г/см³ в режиме кавитации. Через определенные промежутки времени часть раствора отбирали (рис. 1), фильтровали и лиофильно высушивали. Предполагалось, что степень замещения при этом остается неизменной. Таким образом, было дополнительно получено пять образцов (табл. 1, образцы 8–12).

Скоростную седиментацию изучали на аналитической ультракентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при частоте вращения ротора 40×10^3 об/мин в двухсекторной ячейке с образованием искусственной границы (рис. 2). Для шести образцов была изучена концентрационная зависимость S (рис. 3), которую аппроксимировали линейным уравнением $S^{-1} = S_0^{-1} (1 + K_S c + \dots)$. Между определенными таким образом величинами S_0 и K_S установлена

Таблица 1. Гидродинамические и молекулярные характеристики метилцеллюлозы в воде

Образец, №	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	k'	$S_0 \times 10^{13}$, с	$K_S \times 10^{-2}$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$\Delta n/\Delta c$, см ³ /г	$A_0 \times 10^{10}$	$\beta_S \times 10^{-7}$, моль ^{1/3}	$M \times 10^{-3}$
1	8.3	1.12	3.44	7.37	0.73	0.106	3.29	1.06	408
2	7.6	0.9	2.62	6.23	0.90	0.105	3.35	1.05	252
3	5.0	1.0	2.57	—	1.17	0.105	3.45	—	190
4	4.5	1.35	2.50	5.37	1.33	0.118	3.60	1.28	163
5	3.1	0.35	2.07	—	1.75	0.102	3.58	—	102
6	2.7	0.64	1.90	—	—	—	—	—	87*
7	2.6	0.74	1.80	2.67	1.75	0.111	3.22	1.09	89
8	2.38	0.65	1.71	—	1.63	0.111	2.93	—	91
9	2.42	0.64	1.62	—	2.44	0.117	3.79	—	58
10	1.38	0.94	1.40	1.41	3.12	0.115	3.53	1.19	39
11	1.10	0.80	1.36	—	3.80	0.116	3.70	—	31
12	0.67	0.82	0.94	0.78	4.34	0.105	3.03	1.07	19

* Рассчитано с использованием $A_0 = 3.47 \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3}.

корреляция, удовлетворяющая уравнению $K_S = 85.6 S_0^{1.87}$, которое также было использовано для исключения концентрационных эффектов во всех остальных случаях. Единичные эксперименты проводили при $c < 0.09 \times 10^{-2}$ г/см³. Оптической системой регистрации границы как при исследовании седиментации, так и при исследовании поступательной диффузии являлся поляризационный интерферометр [11].

Фактор плавучести $1 - \bar{v} \rho_0 = 0.286 \pm 0.003$ системы МЦ–вода определяли пикнометрически.

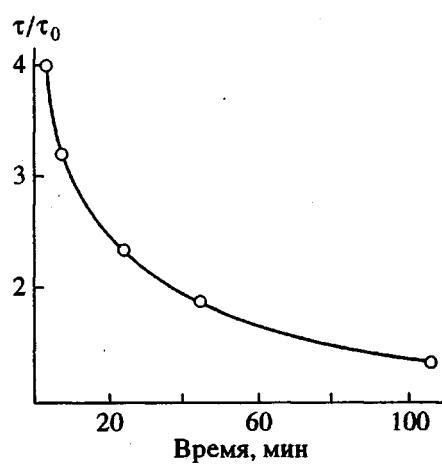


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости τ/τ_0 растворов МЦ в воде от времени облучения ультразвуком.

Изотермическую поступательную диффузию изучали классическим методом образования границы между раствором и растворителем. Дисперсию диффузационной границы рассчитывали методом максимальной ординаты и площади [11]. По зависимости дисперсии от времени определяли коэффициент поступательной диффузии D : $\sigma^2 = \sigma_0^2 + 2Dt$, где σ_0^2 – начальная дисперсия, характеризующая качество образования границы. Диффузионные опыты проводили при средней концентрации $c = 0.036 \times 10^{-2}$ г/см³. Полагали, что

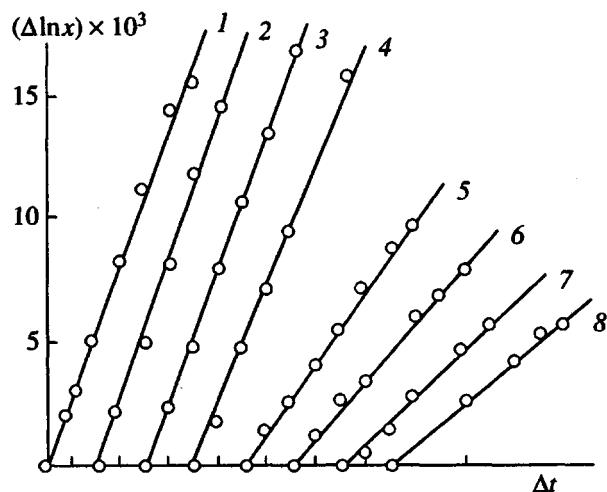


Рис. 2. Зависимость $\ln x$ от времени t седиментации. x – положение максимума седиментационного пика для растворов при концентрациях $c \times 10^2$ г/см³: 0.041 (1), 0.055 (2), 0.083 (3), 0.140 (4) – образец 1; 0.430 (5), 0.216 (6), 0.282 (7), 0.404 (8) – образец 12. Смещение по оси x $t = 20$ мин.

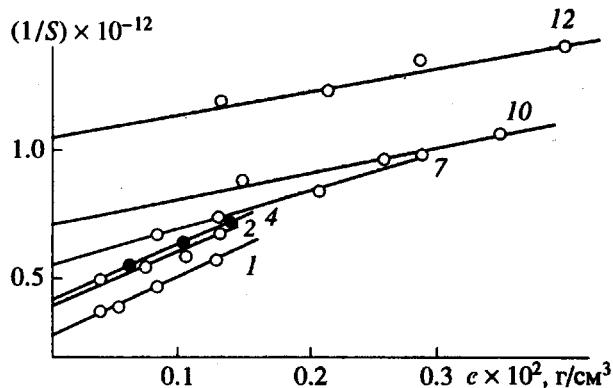


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента седиментации S . Цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

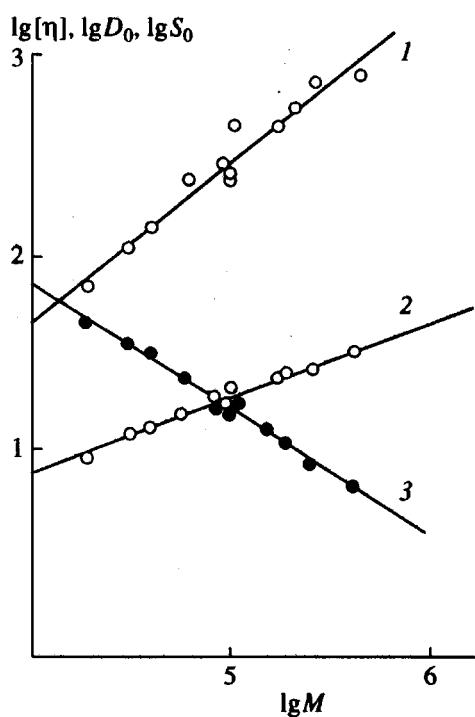


Рис. 4. Зависимость типа Марка–Куна–Хаувинка: 1 – $([\eta] - M)$; 2 – $(S_0 \times 10^{14} - M)$; 3 – $(D_0 \times 10^9 - M)$.

концентрационными эффектами в этой области концентраций можно пренебречь. Инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ (табл. 1) определяли по площади под интерференционной кривой; его среднее значение равно $\Delta n/\Delta c = 0.110 \pm 0.002 \text{ см}^3/\text{г}$ при $\lambda = 550 \text{ нм}$.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ и параметр Хаггинса k' рассчитывали по уравнению Хаггинса из относительных вязкостей, измеренных в вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя $\tau_0 = 85.6 \text{ с}$.

Экспериментальные данные получены при 25°C и представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе измеренных значений S и D были получены величины ММ по Сведбергу [11]: $M_{SD} = R[S]/[D]$, где R – универсальная газовая постоянная; $[S] = S_0 \eta_0 / (1 - \bar{v} p_0)$ – характеристический коэффициент седиментации; $[D] = \eta_0 D_0 / T$ – характеристический коэффициент диффузии; η_0 – вязкость растворителя; T – температура. По экспериментальным величинам $[\eta]$, D_0 , S_0 и K_S рассчитали значения гидродинамического инварианта $A_0 = (R[D]^2[S][\eta])^{1/3}$ [11] и седиментационного параметра $\beta_S = N_A (R^2[D]^2[S]K_S)^{1/3}$ [12]. Средние значения $A_0 = (3.47 \pm 0.08) \times 10^{-10}$ и $\beta_S = (1.12 \pm 0.04) \times 10^{-7}$ согласуются с соответствующими средними величинами, полученными ранее для целлюлозы и ее производных [13, 14].

Рассмотрение корреляций между M и гидродинамическими характеристиками $[\eta]$, D_0 , S_0 (рис. 4) приводит к установлению известных соотношений типа Марка–Куна–Хаувинка, параметры которых были рассчитаны методом наименьших квадратов и представлены в табл. 2. Здесь же приведены параметры соответствующих корреляций между парами гидродинамических характеристик. Видно, что с учетом погрешности определения величин наблюдается корреляция между $b_1 = b_5/b_4$; $b_2 = b_6/b_4$; $b_5 = 1/3(b_4 + 1)$; $b_3 = (2 - 3b_6)/b_6$ [11, 12, 15], что характерно для полимергомологов.

Отличие показателей $b_4(b_\eta)$ и $b_5(b_D)$ от 0.5 для производных целлюлозы, как и для самой целлюлозы, можно связать с эффектами протекаемости молекул, и объемными эффектами в первом приближении можно пренебречь. В этом случае гидродинамические данные могут быть интерпретированы на основе следующих зависимостей:

$$[S]N_A P_D = (M^2 \Phi_0 / [\eta])^{1/3} = (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + (1) \\ + (P_0 M_L / 3\pi) [(\ln A/d - \phi(0))],$$

где P_0 и Φ_0 – гидродинамические параметры Флори; $M_L = M/L$, L – контурная длина макромолекулы; A – длина сегмента Куна; d – гидродинамический диаметр цепи. Зависимость $[S] = f(M^{1/2})$ (рис. 5) является аналитическим выражением, следующим из теорий поступательного трения цепных молекул Хирста–Штокмайера ($\phi(0) = -1.431$) [13] или Ямакава–Фуджи ($\phi(0) = 1.056$) [17] для $L/A > 2.3$ [16, 17].

Зависимость $(M^2 / [\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$ (рис. 5) впервые была предложена в работе [18] и неоднократно применялась для интерпретации вискозиметрических данных, полученных для жесткоцепных

Таблица 2. Коэффициенты в соотношении Марка–Куна–Хаувинка для метилцеллюлозы в воде

Образец, №	Коррелирующие характеристики	b_i	$\pm \Delta b_i$	K_i	r_i^*
1	$D_0 - [\eta]$	-0.73	0.039	1.07×10^{-5}	0.9871
2	$S_0 - [\eta]$	0.46	0.030	1.43×10^{-14}	0.9793
3	$K_S - S_0$	1.87	0.16	85.6	0.9902
4	$[\eta] - M$	0.83	0.044	2.08×10^{-2}	0.9879
5	$D_0 - M$	-0.61	0.021	1.91×10^{-4}	0.9945
6	$S_0 - M$	0.39	0.2	2.21×10^{-15}	0.9872

* Коэффициент линейной корреляции.

Таблица 3. Теоретические значения параметров P_0 , Φ_0 , $\phi(0)$ и величины A и d цепи моделирующей молекулы МЦ

P_0	$A \times 10^8$, см	$\phi(0)$	$d \times 10^8$, см	$\Phi_0 \times 10^{21}$	$A \times 10^8$, см	$A_0 \times 10^{10}$	Литература
5.11	180 ± 20	1.431	5.1 ± 1.7	2.20	157 ± 12	3.51	[16, 13]
5.11	180 ± 20	1.056	7.4 ± 2.5	2.87	130 ± 10	3.84	[17, 13]
6.00	130 ± 14	—	—	2.50	144 ± 11	3.12	[21]
6.20	120 ± 14	—	—	2.36	149 ± 11	2.96	[22]

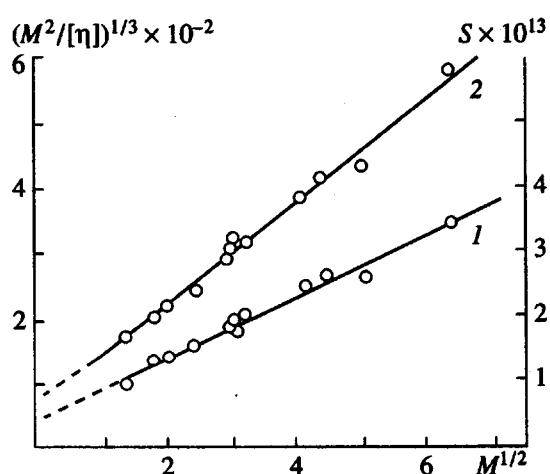
полимеров [13], в том числе для целлюлозы и ее производных [4, 19]. Эта зависимость позже обсуждалась также в работе [20].

Оценки значений A (и d) зависят от предельных значений гидродинамических параметров P_0 и Φ_0 . Общепринятые величины P_0 и Φ_0 , рассчитанные с предварительным усреднением гидродинамического тензора Озена равны соответственно $P_0 = 5.11$ и $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{23}$ моль⁻¹ [13, 17]. Если использовать иные значения предельных оценок P_0 и Φ_0 , то величины A (и d) будут смещены. Характер этих изменений представлен в табл. 3, где приведены также величины P_0 и Φ_0 , полученные методом машинного эксперимента [21] и методом

ренормализационной группы [22]. Здесь же даны соответствующие теоретические значения гидродинамического инварианта $A_0 = k\Phi_0^{1/3}P_0^{-1}$, где k – постоянная Больцмана.

Оценки величин A для МЦ близки к величинам равновесной жесткости цепей для других водорастворимых производных целлюлозы, а также самой целлюлозы [4, 23, 24]. При сравнении равновесных свойств МЦ и других полисахаридов необходимо учитывать влияние разных способов включения моносахаридов в линейную цепь (1.4; 1.3; 1.6-связи), разный тип глюкозидной связи (β или α) и различное положение групп OH в сахара-рах разного типа [25]. Система внутрицепных водородных связей, которая в значительной степени определяет равновесные свойства полисахаридных цепей, зависит от этих перечисленных факторов. В природе существуют полисахариды, у которых эти факторы изменяются одновременно. Поэтому можно лишь предполагать, какой из них в каждом случае может играть решающую роль. На основе экспериментального материала [5, 6, 24] можно утверждать, что среди водорастворимых нейтральных однотяжевых полисахаридов, экспериментально изученных до настоящего времени, водорастворимые производные целлюлозы, в том числе МЦ, обладают, по-видимому, наибольшей равновесной жесткостью.

Авторы благодарят В. Т. Полуектову за представление одного из образцов МЦ.

Рис. 5. Зависимость S (1) и $(M^2/[\eta])^{1/3}$ (2) от M .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
2. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
3. Onda Y. Kyoto Conference on Cellulosics. Preprints. Kyoto, 1994. P. 49.
4. Павлов Г.М., Шильдяева Н.А. // Химия древесины. 1988. № 4. С. 10.
5. Павлов Г.А., Корнеева Е.В., Михайлова Н.А., Ананьева Е.П. // Биофизика. 1992. Т. 37. № 6. С. 1035.
6. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Yevlampieva N.P. // Int. J. Biol. Macromol. 1994. V. 16. № 6. P. 318.
7. Singer R., Tavel P. // Helv. Chim. Acta. 1938. V. 21. P. 535.
8. Uda K., Meyerhoff G. // Makromol. Chem. 1961. B. 67. S. 168.
9. Neely W. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 1. P. 331.
10. Vink H. // Makromol. Chem. 1966. B. 94. S. 1.
11. Цветков В.Н., Эскин В.Я., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
12. Павлов Г.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 353.
13. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
14. Павлов Г.М. // Химия древесины. 1989. № 4. С. 3.
15. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
16. Hearst J., Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 40.
17. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
18. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
19. Павлов Г.М., Козлов А.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 284.
20. Bohdanecky M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 12. P. 1483.
21. Zimm B. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 592.
22. Oono Y. // Adv. Chem. Phys. 1985. V. 61. P. 301.
23. Штенникова И.Н., Лавренко П.Н., Корнеева Е.В., Колбина Г.Ф., Стрелина И.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1368.
24. Yalpani M. Polysaccharides. Amsterdam: Elsevier, 1988.
25. Дащевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.

Hydrodynamic and Molecular Characteristics of Water-Soluble Methylcellulose

G. M. Pavlov*, N. A. Mikhailova*, E. V. Korneeva, and G. N. Smirnova*****

*Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

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

***Polimersintez Joint-Stock Company, ul. Frunze 77, Vladimir, 600016 Russia

Abstract—Hydrodynamic characteristics of methylcellulose with an average degree of substitution 1.68 were studied in dilute aqueous solutions. In the range of molecular masses extending from 1×10^4 to 4.08×10^5 , sedimentation coefficients, diffusion coefficients, and intrinsic viscosity were found to be related to the molecular mass by the following relationships (25°C): $S = 2.21 \times 10^{-15} M^{0.39}$ s, $D_0 = 1.91 \times 10^{-4} M^{-0.61} \text{ cm}^2/\text{s}$, $[\eta] = 2.08 \times 10^{-2} M^{0.83} \text{ cm}^3/\text{g}$. On the basis of theories describing the hydrodynamic behavior of chain molecules in the absence of steric effects, equilibrium rigidity and hydrodynamic diameter of methylcellulose molecules were evaluated. The results obtained are compared with the data reported for other water-soluble polysaccharides.