

УДК 541.64:532.5:539.199.547.458.82

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ НИЗКОЗАМЕЩЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ¹

© 2000 г. О. В. Окатова*, П. Н. Лавренко*, **Horst Dautzenberg****

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

**Universität Potsdam, WIP-Forschungsgruppe für Polyelektrolytkomplexstrukturen
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, B.R. Deutschland

Поступила в редакцию 03.06.1999 г.
Принята в печать 15.03.2000 г.

Методами седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии исследованы полимер-гомологические ряды нефракционированных образцов и фракций карбоксиметилцеллюлозы со средней степенью замещения 0.6 в растворах в дека-разбавленном водном кадоксене. Обсуждены вопросы комплексообразования и полиэлектролитных эффектов. Установлены молекулярно-массовые зависимости гидродинамических свойств. Степень свернутости и протекаемость макромолекул охарактеризованы с привлечением модели червеобразных цепей через размер сегмента Куна A (15 ± 1 нм) и гидродинамический диаметр цепи d (0.7 ± 0.2 нм). Прослежена зависимость этих параметров от степени карбоксиметилирования целлюлозы.

ВВЕДЕНИЕ

Используемая в различных отраслях промышленности карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) относится к разряду высокомолекулярных соединений, которые обеспечены неисчерпаемыми и возобновляемыми источниками сырья (древесина, хлопок). КМЦ – экологически чистый продукт, достаточно легко разрушающийся в природных условиях при различных химических и биологических воздействиях [1, 2]. Разнообразие сфер применения КМЦ обеспечивается радикальным изменением свойств целлюлозы в процессе ее карбоксиметилирования. В частности, это касается таких свойств, как растворимость и перерабатываемость.

Так, целлюлоза, в молекуле которой лишь одна десятая часть гидроксильов замещена карбоксиметильными группами, уже обладает свойством растворяться в воде и водно-солевых растворах [3, 4], что объясняет непрекращающийся интерес к целлюлозным продуктам с малыми СЗ [5–9] и к зависимости свойств КМЦ от СЗ [10–12]. Однако молекулярные исследования КМЦ в воде и водно-

солевых системах сильно осложнены полиэлектролитными эффектами [13] и склонностью молекул КМЦ к агрегированию [14, 15].

Последнее отсутствует в растворах КМЦ в кадоксене [16] – специфическом растворителе, разрывающем внутри- и межмолекулярные водородные связи. Отдельные компоненты этого растворителя образуют устойчивые комплексы с молекулами КМЦ [17], что делает раствор КМЦ в кадоксене стабильным, однако затушевывает зависимость молекулярных параметров КМЦ от СЗ [10]. Кроме того, кадоксен – достаточно вязкий растворитель ($\eta_0 = 4.02$ сП [18]). Это понижает разрешающую способность гидродинамических методов, например классического метода скоростной седиментации, в определении молекулярных характеристик и неоднородности образцов [19]. Последнее представляется немаловажным, поскольку КМЦ (как и другие производные целлюлозы) может быть неоднородной не только по ММ, но и по СЗ и регулярности расположения замещающих групп в молекулярной цепи.

Понижение вязкости растворителя добавлением воды нарушает стабильность полимерных частиц в растворе КМЦ в кадоксене. Это связано с тем, что разбавление кадоксена водой сопровож-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

дается постепенным восстановлением внутримолекулярных водородных связей (мета-стабильное состояние [17, 18]) и ослаблением комплексообразования, которое становится практически незаметным при соотношении вода:кадоксен = 10 : 1. В таком растворителе оказываются подавленными не только комплексообразование, но и зарядовые эффекты. В вязкостном поведении радикальные изменения наблюдали даже при 500-кратном разбавлении кадоксена водой [18].

В результате по гидродинамическим данным, полученным в дека-разбавленном водном кадоксене, удалось надежно установить конформационные параметры однозамещенной КМЦ [20]. В настоящей работе в том же растворителе исследуется КМЦ с меньшей степенью замещения (0.6). Результаты сопоставляются с параметрами незамещенной целлюлозы и с молекулярными характеристиками более высокозамещенной КМЦ для выяснения вопросов о том, в какой мере гидродинамические свойства КМЦ зависят от степени карбоксиметилирования и может ли молекула КМЦ служить адекватной моделью целлюлозной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы КМЦ в Na-форме получены на основе хлопкового линтера. Карбоксиметилирование выполнено с использованием монохлорацетата в водном NaOH, содержащем этанол или изопропанол [6, 14]. Образцы очищали по стандартной процедуре. Фракции представляли собой среднюю по растворимости часть образца КМЦ, оставшуюся после удаления КМЦ, растворимой в смеси с малым содержанием воды (вода : этанол = 15 : 85), и удаления КМЦ, не растворимой в смеси с большим содержанием воды (80 : 20). Степень карбоксиметилирования определяли элементным анализом. Ниже значения СЗ (в расчете на один глюкозидный цикл) указываются в скобках.

Исходный кадоксен приготовлен по методу, описанному ранее [16]. Он содержал 6% Cd и 28% этилендиамина (по массе) без NaOH. В качестве растворителя использовали дека-разбавленный водный кадоксен (**PVK**) (10 частей дистиллированной воды на 1 часть кадоксена, по массе). Его плотность $\rho_0 = 1.0030 \text{ г/мл}$, вязкость $\eta_0 = 1.02 \times 10^{-2} \text{ г см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и показатель преломления $n_D = 1.3370$ при 26°C. Процедура приготовления растворов описана ранее [20, 21]. Диализ растворов КМЦ против растворителя проводили в течение 7 дней, используя целлофановые мембранны [22].

Скоростную седиментацию исследовали на аналитической ультрацентрифуге модели 3180 (фирма

МОМ, Венгрия), оснащенной высокочувствительной интерференционной оптической системой [23]. Частоту вращения ротора $n = 50 \times 10^3 \text{ об/мин}$ поддерживали с точностью $\pm 20 \text{ об/мин}$. Колебания температуры ротора лежали в пределах $26.0 \pm \pm 0.1^\circ\text{C}$. Использовали односекторную ячейку с полиамидным вкладышем толщиной 1.2 см и кварцевые окна. Положение базисной линии регистрировали в отдельном опыте с растворителем.

Поступательную диффузию макромолекул исследовали градиентным методом, в котором первоначально узкая граница между раствором и растворителем формируется путем подслаивания более плотной жидкости (раствор) под менее плотную (растворитель). Использовали кювету с вкладышем из тефлона [24] толщиной $h = 2.0 \text{ см}$ вдоль луча света и интерференционный диффузометр конструкции Цветкова [25]. Двоение шпаторов $a = 0.10 \text{ см}$. Расстояние между полосами клина $b = 0.15 \text{ см}$.

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре конструкции Оствальда со средним градиентом скорости 360 с^{-1} . Поправки на кинетическую энергию были пренебрежимы.

Гидродинамические свойства исследовали при 26°C. Методические детали описаны в работах [18, 20]. Данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пикнометрия

Плотность раствора ρ при различных концентрациях КМЦ с была измерена в пикнометре (объемом 54.575 мл при 26°C) до и после диализа. Результаты, полученные для диализованного и недиализованного раствора фракции 27 КМЦ(0.6), (табл. 1), представлены на рис. 1. Приведенные данные образуют единую линейную зависимость $\rho(c)$ с наклоном $\Delta\rho/\Delta c = 0.42 \pm 0.02$. В связи с этим инкремент плотности $\Delta\rho/\Delta c$ был принят равным коэффициенту плавучести $(1 - \bar{v} \rho_0)$, где \bar{v} – парциальный удельный объем полимера в растворе.

Аналогичные результаты для КМЦ(0.9) в PVK также представлены на рис. 1. В данном случае $\Delta\rho/\Delta c = 0.52 \pm 0.02$.

Существенно, что для обоих образцов (КМЦ(0.6) и КМЦ(0.9)) плотность диализованных и недиализованных растворов в PVK совпадает. Это значит, что селективной сорбции компонентов растворителя макромолекулами не наблюдается и, следовательно, комплексообразование в системе

Таблица 1. Гидродинамические свойства КМЦ в разбавленном водой кадоксене (10 : 1) при 26°C

Образец	СЗ	N	s_0 , Св	k_s , мл/г	[η], дл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , мл/г	$A_0 \times 10^{10}$, эрг К ⁻¹ моль ^{-1/3}	σ_s/s_0
Нефракционированные образцы									
10	0.57	2060	4.75	7.3	8.55	0.69	0.14	3.6	0.14
11	0.59	1480	4.36**	—	7.3	0.88	0.15	3.9	—
14	0.54	1700	4.40	5.0	6.55	0.78	0.14	3.4	0.08
15	0.58	910	3.95**	—	4.2	1.3	0.13	4.0	—
17	0.60	530	2.87**	—	2.5	1.6	0.13	3.5	—
18	0.67	440	2.85**	—	2.5	1.9	0.17	3.9	—
12	0.66	350	2.63**	—	2.15	2.2	0.16	4.0	—
Фракции*									
19	0.64	1600	4.76	7.2	7.0	0.87	0.15	3.9	0.14
20	0.65	1440	4.35	5.0	5.5	0.87	0.13	3.5	0.08
22	0.69	1230	4.20**	—	5.3	1.00	0.15	3.7	—
23	0.56	1050	3.82**	—	4.7	1.09	0.16	3.7	—
24	0.54	990	3.70	3.9	4.0	1.13	0.12	3.5	0.15
25	0.71	750	3.39	3.25	3.2	1.3	0.15	3.5	0.16
21	0.68	570	3.03**	—	2.4	1.53	0.14	3.4	—
27	0.65	540	2.95**	—	2.25	1.6	0.15	3.4	—
26	0.63	500	2.90	1.76	2.3	1.7	0.16	3.6	0.23

* Фракции 19, 20, 21, 23, 24, 26 и 27 получены из образцов 10, 11, 12, 14, 15, 17 и 18 соответственно.

** Поправка на концентрационную зависимость введена по формуле $s_0 = s(1 + 0.9[\eta]c)$.

Примечание. N – степень полимеризации.

КМЦ–РВК или отсутствует вообще, или, по крайней мере, незаметно.

Гидродинамические свойства

Для учета концентрационных эффектов выполнена серия экспериментов со свободно седиментирующей границей раствор–растворитель при различных разбавлениях (вплоть до предельно возможных) в одинаковых условиях (одна кювета, температура, скорость вращения ротора). Седиментационные кривые были симметричными по форме. В качестве положения границы x_m использовали центр тяжести кривой. Коэффициент седиментации s определяли по скорости смещения границы в радиальном направлении

как $s = \omega^{-2}(d\ln x_m/dt)$. Здесь ω – угловая скорость вращения ротора, $\omega = 2\pi n/60$, t – время седиментации. Зависимость $\ln x_m$ от t была линейной. Эффекты гидростатического давления не превышали экспериментальной погрешности определения s (3%) и поэтому не учитывались.

Данные, полученные при разных концентрациях, аппроксимировали в координатах $1/s$ – с линейной функцией, отвечающей уравнению $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$, где $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s_c$ и k_s – концентрационный параметр. Результаты приведены в табл. 1. Взаимная корреляция s_0 и k_s описывается степенной функцией $k_s = 0.12(s_0 \times 10^{13})^{2.6 \pm 0.2}$. Отношение $k_s/[\eta]$ (в среднем для нефракционированных образцов и фракций) получилось равным

величине 0.90 ± 0.09 , типичной для многих производных целлюлозы [26].

В диффузионном эксперименте дисперсию $\bar{\sigma}^2$ распределения dc/dx по смещениям x рассчитывали методом площадей Q и максимальных ординат. Коэффициент диффузии D определяли по наклону зависимости $\bar{\sigma}^2$ от времени t : $D = (1/2)\partial\bar{\sigma}^2/\partial t$. Поправка на концентрационную зависимость $D = D(c)$ при использованных концентрациях раствора не превышала 14%.

По площади Q рассчитывали также инкремент показателя преломления. Как среднее значение для нефракционированных образцов и фракций получили $(dn/dc)_{546} = 0.15 \pm 0.02$ мл/г. Данное значение хорошо согласуется с величинами dn/dc , найденными нами ранее для КМЦ(0.9) в различных растворителях [20], если учесть различия в показателях преломления самих растворителей. Из этого можно заключить, что КМЦ(0.6) образует в РВК растворы, которые являются молекулярными в той же степени, что и растворы КМЦ(0.9).

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией приведенной вязкости η_{sp}/c к нулевой концентрации в соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{sp}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_x c$, где k_x – константа Хаггинса. Экспериментальные данные аппроксимировали линейными зависимостями в координатах $\eta_{sp}/c - c$; по наклонам прямых и отсекаемым на оси ординат отрезкам находили $[\eta]$ и k_x . Среднее значение k_x получилось равным 0.43 ± 0.12 и 0.47 ± 0.12 для исходных образцов и фракций КМЦ(0.6) соответственно.

Значения $[\eta]$ определяли также в 0.5 М NaNO_3 (растворитель, часто используемый в хроматографии КМЦ). В этом случае $k_x = 0.64 \pm 0.15$. На рис. 2 сопоставлены значения $[\eta]$ в РВК и 0.5 М NaNO_3 . Видно, что экспериментальные точки близки к сплошной прямой, проведенной с единичным наклоном. Следовательно, значения $[\eta]$ для КМЦ(0.6) и КМЦ(0.9) в РВК близки к таковым в солевом растворе. Некоторое же отклонение точек вверх от прямой (превышение в среднем величины $[\eta]$ в солевом растворе) может быть проявлением агрегации молекул КМЦ в данном растворителе.

Гидродинамические характеристики КМЦ(0.6) в РВК использовали для расчета параметра A_0 , инвариантного к ММ образца и определяемого выражением [27]

$$A_0 = (D\eta_0/T)^{2/3}([s][\eta]R/100)^{1/3} \quad (1)$$

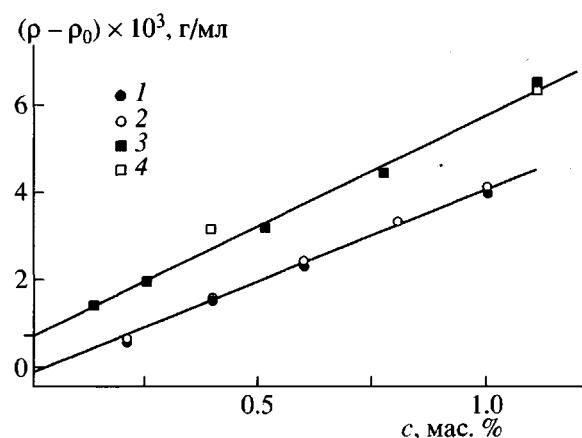


Рис. 1. Концентрационная зависимость плотности диализованного (1, 3) и недиализованного (2, 4) раствора КМЦ(0.6) (1, 2) и КМЦ(0.9) (3, 4) в РВК при 26°C. Для наглядности прямая смещена вправо на отмеченную величину.

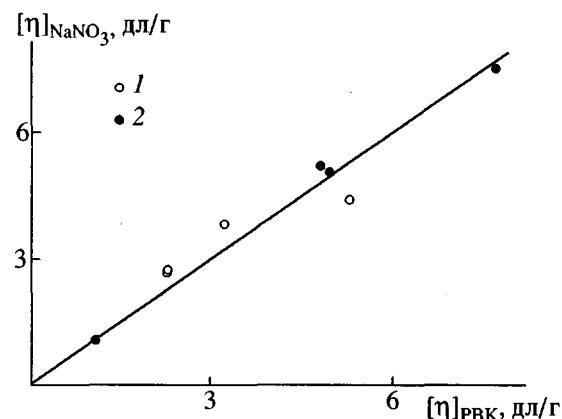


Рис. 2. Корреляция между величинами $[\eta]$ в 0.5 М NaNO_3 и РВК для КМЦ(0.6) (1) и КМЦ(0.9) (2) при 26°C.

Здесь $[s]$ – характеристическая величина коэффициента седиментации, $[s] = s_0\eta_0/(1 - \bar{v}\rho_0)$. Среднее для фракций КМЦ значение A_0 получилось равным $(3.6 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг K^{-1} моль $^{-1/3}$. Оно попадает в диапазон $(3.5 \pm 0.8) \times 10^{-10}$ эрг K^{-1} моль $^{-1/3}$, характерный для производных целлюлозы в водных растворителях [27].

ММ и молекулярно-массовые зависимости

ММ образцов и фракций КМЦ рассчитывали по седиментационно-диффузионным данным, полученным в РВК, используя уравнение Сведберга

$$M_{sD} = (RT/(1 - \bar{v}\rho_0))(s_0/D), \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Ниже вместо величин ММ используются

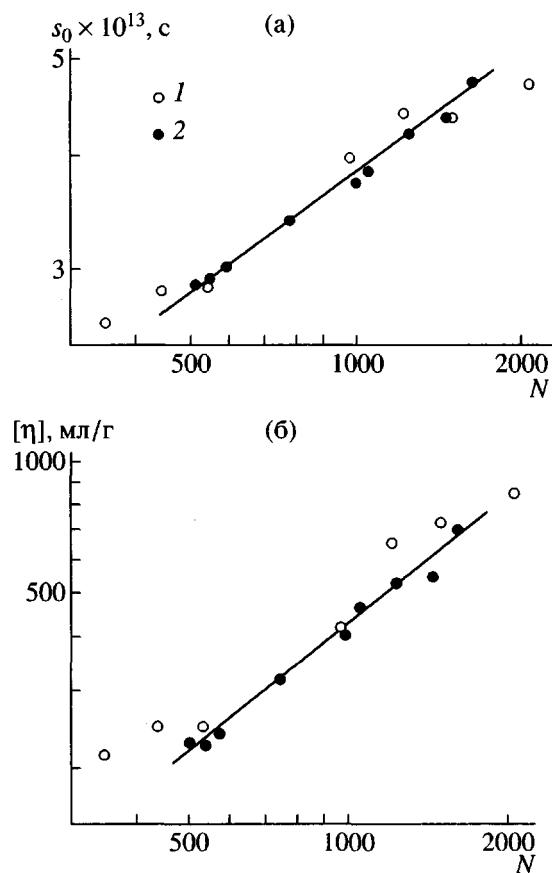


Рис. 3. Зависимости s_0 (а) и $[\eta]$ (б) от степени полимеризации N для нефракционированных образцов (1) и фракций КМЦ (0.6) (2) в РВК при 26°C.

значения степени полимеризации N , что нивелирует некоторые различия образцов КМЦ по степеням замещения. Величину N рассчитывали как отношение M_{s0}/M_0 , где M_0 – масса мономерного звена, зависящая от СЗ образца КМЦ. Результаты собраны в табл. 1.

Зависимости гидродинамических свойств от ММ описывали с помощью эмпирических уравнений Марка–Куна

Таблица 2. Параметры уравнений Марка–Куна для фракций КМЦ при 26°C

СЗ	Растворитель	$1 - b$	a	Литература
0.6	РВК	0.41 ± 0.02	0.96 ± 0.04	Настоящая работа
0.9	»	0.40 ± 0.02	0.86 ± 0.07	[20]
0.9	Кадоксен	0.42 ± 0.04	0.84 ± 0.09	[20]

$$s_0 = K_s N^{1-b} \quad (3)$$

$$[\eta] = K_\eta N^a \quad (4)$$

В двойных логарифмических координатах эти зависимости, представленные на рис. 3, линейны во всей изученной области степеней полимеризации, что подтверждает применимость уравнений (3) и (4) для описания свойств КМЦ в РВК. Значения показателей $1 - b$ и a , приведены в табл. 2. Параметры K_s и K_η равны соответственно 22×10^{-15} с и 0.54 мл/г. Для нефракционированных образцов КМЦ наблюдали больший разброс экспериментальных точек, чем для фракций, что логично приписать большей неоднородности образцов.

Неоднородность по ММ характеризовали абсолютным методом скоростного ультрацентрифугирования. Дисперсию σ^2 x -спектра в различные моменты времени t рассчитывали по форме седиментационной кривой. Концентрационные и диффузионные эффекты учитывали, используя недавно развитый метод [28, 29]. В результате находили стандартное отклонение σ , характеризующее ширину распределения макромолекул по коэффициентам седиментации; относительное значение этого параметра σ_s/s_0 для разных образцов КМЦ колеблется от 0.08 до 0.23 (табл. 1). Пренебрегая структурной неоднородностью, по формуле $M_z/M_w = [(\sigma_s/s_0)/(1 - b)]^2 + 1]$ оценивали коэффициент полидисперсности M_z/M_w . При этом использовали значение $(1 - b) = 0.38$ как среднее для нефракционированных образцов и фракций КМЦ.

Полученные величины M_z/M_w попадают в область от 1.05 до 1.4. Из этого следует, что неоднородность фракций и исходных образцов КМЦ невысока (результат, типичный для целлюлозы). Использованный способ фракционирования образцов КМЦ(0.6) приводит к получению продуктов с повышенной СЗ (на ~8%), но с близким параметром неоднородности по коэффициентам седиментации. Тем не менее, для фракций КМЦ наблюдали меньший разброс экспериментальных данных, следовательно, по этим данным молекулярно-массовые зависимости гидродинамических свойств и конформационные параметры макромолекул определялись более точно.

Степень свернутости цепи

Выше было показано, что 10-кратно разбавленный водой кадоксен представляет собой растворитель, в котором КМЦ образует молекулярно-дисперсные растворы, а зарядовые эффекты подавлены. Вязкость такого растворителя прак-

тически не отличается от вязкости воды и почти в 4 раза меньше вязкости кадоксена, что обеспечивает высокую разрешающую способность метода скоростной седиментации. В таких условиях седиментационно-диффузионные и вязкостные свойства КМЦ в растворе определялись достаточно надежно, что дало возможность использовать молекулярно-массовые зависимости гидродинамических свойств для установления конформации цепей КМЦ(0.6) в растворе.

Полученные значения показателей b и a значительно превышают величину 0.5, что отражает заметную протекаемость макромолекул в растворе, подтвержденную и другими экспериментальными наблюдениями [30]. В связи с этим при обработке гидродинамических данных использовали теории, развитые для червеобразных цепей и учитывающие эффекты протекания [31, 32]. Согласно указанным теориям, в области длин молекул, превышающих 2.3 сегмента, величина $[s]$ является линейной функцией $N^{1/2}$:

$$[s] = (M_0/N_A P_\infty)(\lambda A)^{-1/2} N^{1/2} + (M_0/3\pi\lambda N_A)[\ln(A/d) - \gamma] \quad (5)$$

Здесь $P_\infty = 5.11$, $\gamma = 1.056$ [32], N_A – число Авогадро, M_0 – масса мономерного звена с длиной λ вдоль оси цепи, A – длина статистического сегмента Куна, d – гидродинамический диаметр цепи.

Зависимость $[s]$ от $N^{1/2}$ для КМЦ(0.6) в РВК представлена на рис. 4. Ее аппроксимировали линейной функцией, по наклону которой и отсекаемому на оси ординат отрезку, согласно уравнению (5), рассчитывали величины A и d . Полученное значение диаметра цепи $d = 0.7 \pm 0.2$ нм разумно коррелирует с химической структурой КМЦ. Степень свернутости молекулы КМЦ(0.6) в растворе в РВК характеризуется длиной сегмента $A = 15 \pm 1$ нм. Такое значение A подтверждается вискозиметрическими данными. В то же время оно несколько ниже величины $A = 19 \pm 2$ нм, полученной ранее для КМЦ(0.9) в том же растворителе [20].

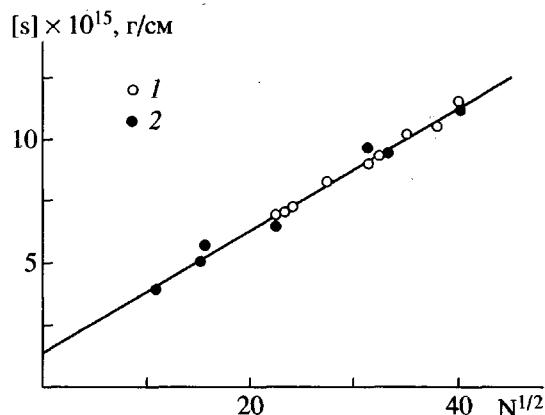


Рис. 4. Зависимость $[s]$ от $N^{1/2}$ для фракций КМЦ(0.6) (1) и КМЦ(0.9) (2) в РВК при 26°C.

Одной из причин наблюдаемого различия может быть неоднородность образцов КМЦ. Влияние неоднородности можно учесть заменой коэффициента P_∞ в первом слагаемом уравнения (5) на $P^* = P_\infty q_{\text{кор}}$ (см., например, уравнение (13) в работе [33]). Поправочный коэффициент $q_{\text{кор}}$ для образцов КМЦ с установленной выше полидисперсностью, по данным таблицы 9.1 в работе [33], не более 1.05. Данная поправка не превышает, следовательно, 5%, и различие в значениях A для КМЦ(0.6) и КМЦ(0.9) следует отнести к различию в степенях замещения этих эфиров целлюлозы.

Сравнение полученных данных с характеристиками незамещенной целлюлозы и монозамещенной КМЦ выполнено в табл. 3. Видно, что значение $A = 15$ нм для КМЦ(0.6) в РВК близко к размеру сегмента цепи незамещенной целлюлозы. Это значит, что в исследованной области ММ для молекул КМЦ и целлюлозы характерна конформация протекаемого гауссова клубка с достаточно большим числом статистических сегментов L/A (L – длина макромолекулы).

В сравнении с другими высокозамещенными эфирами целлюлозы [37–39] равновесная жесткость молекул КМЦ(0.6) невелика. Тем не менее,

Таблица 3. Конформационные параметры молекул КМЦ и незамещенной целлюлозы в растворах

Полимер	Растворитель	A , нм	d , нм	σ	Литература
КМЦ(0.9)	РВК	19 ± 2	1.1 ± 0.5	4.0	[20]
КМЦ(0.6)	»	15 ± 1	0.7 ± 0.2	3.5	Настоящая работа
Целлюлоза	Кадоксен	11–14	0.1–1	2.7–3.4	[34–36]
КМЦ(0.9)	»	13 ± 2	0.6 ± 0.2	3.3	[30]

экспериментальное значение A для КМЦ более чем на порядок превосходит теоретическую величину $A_{cb} = 1.21$ нм, рассчитанную для эквивалентной цепи целлюлозы со свободным вращением вокруг валентных связей [40]. Это значит, что внутримолекулярное вращение в цепи КМЦ весьма сильно заторможено. Параметр заторможенности σ , определенный как отношение $(A/A_{cb})^{1/2}$, для КМЦ и других производных целлюлозы превышает величину 3, которая является верхним пределом для гибкоцепных макромолекул, даже имеющих массивные боковые заместители. Причину этого следует искать в дополнительных внутримолекулярных взаимодействиях, особенно в образовании водородных связей, эффективно понижающих равновесную гибкость макромолекул и возможных в разбавленном кадоксене.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные образцы КМЦ(0.6) не настолько сильно отличаются по СЗ от КМЦ(0.9), чтобы отнести отмеченные выше различия в седиментационном поведении и равновесной жесткости молекул ($A = 15$ и 19 нм соответственно) исключительно к влиянию степени замещения. Однако именно такая закономерность (монотонное повышение значения A с увеличением СЗ) характерна для других эфиров целлюлозы. Например, для нитратов целлюлозы в этилацетате A увеличивается с 13 до 30 нм при изменении СЗ от 2 до 3 [38, 41]. Для молекул карбанилата целлюлозы со СЗ, равной 2.1, 2.2 и 2.67, длина сегмента $A = 16$, 19 и 30 нм соответственно [42, 43, 37].

Согласно гидродинамическим данным, равновесная жесткость глюкозидной цепи характеризуется длиной сегмента Куна, близкой к 10 нм. Специфически сильные взаимодействия замещающих групп приводят к более высоким (в 3–4 раза) значениям A (нитраты, карбанилаты целлюлозы и т.п.). Ослабление этих взаимодействий путем уменьшения СЗ приводит к тому, что величина A понижается и приближается к размеру сегмента в молекуле незамещенной целлюлозы, достигая его в случае КМЦ. Последнее может быть объяснено как низкой степенью замещения исследований КМЦ, так и небольшими размерами замещающих карбоксиметильных групп.

Авторы благодарят Т.Р. Необердину за участие в экспериментальной части работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wirick M.G.* // *J. Polym. Sci. A-1*. 1968. V. 6. № 7. P. 1265.
2. *Saita T.* // *Japan J. Appl. Phys.* 1984. V. 23. № 1. P. 87.
3. *Петропавловский Г.А.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
4. *Liu H.-Q., Zhang L.-N., Takaragi A., Miyamoto T.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. V. 18. № 10. P. 921.
5. *Sitaramiah G., Goring D.A.J.* // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 58. P. 1107.
6. *Филипп В., Даутценберг Х., Луканофф Б.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2579.
7. *Gelman R.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1982. V. 27. № 8. P. 2957.
8. *Gupta S., Moulik S.P., Das A.R.* // *Makromol. Chem.* 1991. B. 192. № 2. S. 447.
9. *Borsa J., Reicher J., Ruzznak I.* // *Cell. Chem. Technol.* 1992. V. 26. P. 261.
10. *Brown W., Henley D., Öhman I.* // *Makromol. Chem.* 1963. B. 62. S. 164; *Arkiv Kemi*. 1964. B. 22. № 3/4. S. 189.
11. *Kato T., Takahashi A.* // Proc. 33 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Montreal, 1990. P. 1.8.6.
12. *Kulicke W.-M., Kull A.H., Kull W., Thielking H., Engelhardt J., Pannek J.-B.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 13. P. 2723.
13. *Davis R.M.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 5. P. 1149.
14. *Dautzenberg H., Dautzenberg H., Linow K.-J.* // *Faserforsch. und Textiltechn.* 1978. B. 29. № 9. S. 538, 593.
15. *Yamamoto T., Mori Y., Ookubo N., Hayakawa R., Wada Y.* // *Colloid Polym. Sci.* 1982. V. 260. № 1. P. 20.
16. *Jayme G., Neuschaeffer K.* // *Naturwissenschaften*. 1957. B. 44. S. 62.
17. *Лавренко П.Н., Окатова О.В., Даутценберг Х., Филипп Б., Цветков В.Н.* // Химия древесины. 1990. № 2. С. 23.
18. *Окатова О.В., Лавренко П.Н., Даутценберг Х., Филипп Б., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 591.
19. *Lavrenko P.N., Okatova O.V., Dautzenberg H., Philipp B.* // *Cellulose Chem. Technol.* 1993. V. 27. P. 469.
20. *Лавренко П.Н., Окатова О.В., Даутценберг Х., Филипп Б.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1026.
21. *Лавренко П.Н., Окатова О.В., Даутценберг Х., Филипп Б., Цветков В.Н.* // Химия делигнификации и целлюлозы. Рига: Зинатне, 1991. С. 151.
22. *Vink H.* // *Arkiv Kemi*. 1957. B. 11. Н. 1. S. 29.
23. *Цветков В.Н., Сказка В.С., Лавренко П.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2251.
24. *Лавренко П.Н., Окатова О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.

25. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. С. 701.
26. Lavrenko P.N., Linow K.-J., Görnitz E. // Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science / Ed. by Harding S.E., Rowe A.J., Horton J.C. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1992. Ch. 31.
27. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
28. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Даутценберг Х., Филипп Б. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 663.
29. Lavrenko P.N., Okatova O.V., Philipp B., Dautzenberg H. // Cellulose and Cellulose Derivatives / Ed. by Kennedy J.F., Phillips G.O., Williams P.O., Piculell L. Cambridge: Woodhead Publ., 1995. Ch. 23.
30. 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.
31. Hearst J., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
32. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 63. № 3. P. 407.
33. Bareiss R.E. // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989. Ch. VII.
34. Henley D. // Arkiv Kemi. 1962. B. 18. № 4. S. 327.
35. Brown W., Wikström R. // Eur. Polym. J. 1965. V. 1. № 1. P. 1.
36. Любина С.Я., Кленин С.И., Стрелина И.А., Троицкая А.В., Хрипунов А.К., Уринов Э.У. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 244.
37. Andreeva L.N., Urinov E., Lavrenko P.N., Linow K.-J., Dautzenberg H., Philipp B. // Faserforsch. Textiltechn. 1977. B. 28. № 3. S. 117.
38. Погодина Н.В., Лавренко П.Н., Поживилко К.С., Мельников А.Б., Колобова Т.А., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 332.
39. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Andreeva L.N., Mashoshin A.I., Okatova O.V., Mikriukova O.I., Kutsenko L.I. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 8. P. 823.
40. Holtzer A.M., Benoit H., Doty P.J. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 624.
41. Погодина Н.В., Мельников А.Б., Евлампиева Н.П. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 3.
42. Lavrenko P.N., Riumtsev E.I., Shtennikova I.N., Andreeva L.N., Pogodina N.V., Tsvetkov V.N. // J. Polym. Sci. C. 1974. V. 44. P. 217.
43. Андреева Л.Н., Лавренко П.Н., Уринов Э.У., Кученко Л.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 4. С. 326.

Hydrodynamic Properties and Conformational Characteristics of Low-Substituted Carboxymethyl Cellulose in Solution

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

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

**Universität Potsdam, WIP-Forschungsgruppe für Polyelektrolytkomplexstrukturen,
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, B.R. Deutschland

Abstract—High-speed sedimentation, diffusion, and viscometry were employed to study the polymer-homologous series of nonfractionated samples and the fractions of carboxymethyl cellulose with the average degree of substitution 0.6 in solutions in a 10-fold diluted aqueous cadoxene. Problems pertinent to complex formation and polyelectrolyte effects were discussed. The extent of coiling and the draining of macromolecules were characterized within the framework of the wormlike-chain model using the Kuhn segment ($A = 1.5 \pm 1$ nm) and the chain hydrodynamic diameter d (0.7 ± 0.2 nm). The relationship between these parameters and the degree of cellulose carboxymethylation was established.