

УДК 661.728.82:678.01:53

**О СВОЙСТВАХ МОЛЕКУЛ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В РАСТВОРАХ МЕТИЛЕНХЛОРИД — МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ**

*М. И. Шахпаратов, Н. П. Закурдаева,
Е. К. Подгородецкий*

В работе [1] рассмотрены и проанализированы в основном все имеющиеся в литературе сведения о свойствах молекул целлюлозы и ее производных в разбавленных растворах. Данные рентгеноструктурного анализа и в особенности ИК-спектроскопии в поляризованном свете убедительно показывают, что в молекулах целлюлозы и ее производных при неполных степенях замещения ($\gamma < 300$) имеются внутримолекулярные водородные связи. Эти связи обусловливают повышенную скелетную жесткость макромолекул. В работе [1] показано, что в разведенных растворах, где взаимодействие между макромолекулами практически отсутствует, жесткость макромолекул производных целлюлозы зависит не только от степени замещения γ , но и от способности растворителя разрушать внутримолекулярные связи в макромолекулах. Если молекулы растворителя не образуют прочные водородные связи с гидроксильными группами или атомами кислорода, то имеющиеся в макромолекулах при $\gamma < 300$ внутримолекулярные водородные связи сохраняются, и скелетная жесткость макромолекул будет относительно высока. Если же молекулы растворителя (как, например, спирты) способны к образованию прочных водородных связей вида $O—H \dots X$ или $O \dots H—X$, то они будут разрушать внутримолекулярные водородные связи в макромолекулах производных целлюлозы; при этом скелетная жесткость макромолекул будет снижаться до величин, характерных для карбоцепных полимеров винилового ряда.

Скелетная жесткость макромолекул полностью замещенных производных целлюлозы ($\gamma = 300$) мала и не зависит от природы растворителя.

В связи с этим большой интерес представляет исследование свойств предельно разбавленных растворов производных целлюлозы в двухкомпонентных растворителях, особенно в тех случаях, когда молекулы одного из компонентов не могут образовывать прочные водородные связи с макромолекулами полимера, а молекулы другого компонента, напротив, обладают этой способностью. Тогда, последовательно изменяя состав растворителя, можно проследить, как будет меняться жесткость макромолекул, а следовательно, и научиться управлять их скелетной жесткостью и некоторыми другими свойствами. Такие исследования до сих пор не производились, и рассматриваемые ниже результаты являются первым шагом в этом направлении *.

* В работах [2—4] изучались такие растворы ацетата целлюлозы в смешанных растворителях, которые не являются предельно разбавленными. В этих условиях изменения в свойствах раствора, вызванные уменьшением или увеличением числа внутримолекулярных водородных связей в макромолекулах, могут маскироваться влиянием взаимодействий между различными макромолекулами.

Экспериментальная часть

Нами были изучены растворы ацетата целлюлозы (АЦ) в двухкомпонентном растворителе: метиленхлорид — метиловый спирт. Выбор этих веществ был обусловлен их практическим значением.

Исследованы светорассеяние и вязкость растворов высокомолекулярной фракции неполностью этерифицированного образца АЦ ($\gamma = 270 \div 290$), полученного гетерогенным способом ацетилирования. Кроме того, была изучена вязкость растворов нефракционированного образца АЦ со степенью замещения $\gamma = 300$.

Подробное описание методики приготовления образцов и их исследования дано в работе [5].

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 приведены величины характеристической вязкости $[\eta]$, средневесового \bar{M}_w и среднечислового \bar{M}_n молекулярных весов, среднего квадрата радиуса инерции $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ и второго вириального коэффициента A_2 , полученные в результате обработки экспериментальных данных о вязкости, светорассеянии и осмотическом давлении. Из данных табл. 1 следует.

1. Для растворов АЦ в чистом метиленхлориде величины \bar{M}_w и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ найденные обработкой экспериментальных данных при одной длине волн по методу Ханта, Неймана, Шерага и Флори и при трех длинах волн по методу Хенгстенберга, удовлетворительно согласуются друг с другом. Это повышает степень достоверности значений \bar{M}_w и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, имеющихся в табл. 1.

2. Для образца АЦ ($\gamma = 290$), растворенного в чистом метиленхлориде, $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1$. Следовательно, исследованная нами фракция АЦ близка к монодисперсной.

3. С уменьшением степени этерификации АЦ наблюдается снижение степени полимеризации N_w от 1160 ($\gamma = 290$) до 1050 ($\gamma = 270$). Оно может быть объяснено некоторой деструкцией макромолекул исходной фракции АЦ ($\gamma = 290$) в процессе ее омыления.

4. При уменьшении концентрации метиленхлорида в растворяющей смеси величина \bar{M}_w для всех трех образцов фракционированного АЦ постепенно уменьшается. Коэффициент рассеяния света в предельно разбавленном растворе в смешанном растворителе определяется следующим приближенным соотношением:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{R_{90,c}}{c} \right) = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} + \xi \frac{\partial n}{\partial \psi} \right)^2 c \bar{M}_w, \quad (1)$$

где n_0 — показатель преломления смешанного растворителя; n — показатель преломления раствора полимера; $\xi \frac{\partial n}{\partial \psi}$ — характеризует избирательную сорбцию одного из компонентов растворяющей смеси макромолекулами полимера; ψ — объемная доля растворителя (метиленхлорида) в смеси растворитель — осадитель; $\xi = -\partial \psi_1 / \partial c$; ψ_1 — объемная доля растворителя в непосредственной близости от растворенных макромолекул. Обычно принимают, что $\xi > 0$, т. е. преимущественно сорбируются молекулы растворителя. Но в случае растворов АЦ в смесях метиленхлорид — метиловый спирт производные dn/dc и $\partial n / \partial \psi$ имеют одинаковый знак. Поэтому при $\xi > 0$ кажущиеся значения \bar{M}_w в смешанном растворителе были бы больше истинных. Так как в действительности наблюдается уменьшение \bar{M}_w при прибавлении метилового спирта, то следует предположить, что в изученной нами области составов смешанного растворителя происходит преимущественная сорбция молекул метилового спирта, а не метиленхлорида (т. е. $\xi < 0$). Иначе говоря, при небольших концентрациях метиловый спирт не ухудшает, а улучшает растворимость АЦ. Это предположение подтверждается тем, что при добавлении к метиленхлориду небольших ко-

личества метилового спирта скорость растворения АЦ возрастает и второй вириальный коэффициент увеличивается, причем с ростом объемной доли φ метилового спирта наблюдается тенденция к прохождению A_2 через максимум *.

5. С увеличением концентрации метилового спирта значения $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ проходят через минимум при $\varphi \approx 4\%$ в тех случаях, когда образец АЦ неполностью этерифицирован. Наблюдаемые изменения $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ невелики

Таблица 1

Экспериментальные значения характеристической вязкости, молекулярного веса, радиуса инерции и второго вириального коэффициента АЦ разных степеней замещения в предельно разбавленных растворах

$\frac{\% \text{CH}_3\text{OH}}{\text{об. \%}}$	$[\eta]$ при $\gamma = 300$, $m_0 = \frac{288}{\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}}$	$\gamma = 290, m_0 = 284$				$\gamma = 280, m_0 = 279$				$\gamma = 270, m_0 = 275$			
		$[\eta]$, $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}}{\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}, \text{Å}$	$A_2 \cdot 10^4$, $\frac{\text{л} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-2}}{\text{м} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-2}}$	$[\eta]$, $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}}{\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}, \text{Å}$	$A_2 \cdot 10^4$, $\frac{\text{л} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-2}}{\text{м} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-2}}$	$[\eta]$, $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}}{\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}, \text{Å}$	$A_2 \cdot 10^4$, $\frac{\text{л} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-2}}{\text{м} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-2}}$
0	275	350	33 *	340 **	2,1	295	31	340	2,4	285	29	390	1,9
1	—	310	—	—	—	—	—	—	—	—	—	390	—
2	—	320	—	—	—	265	—	—	—	—	—	—	—
4	—	265	—	—	—	245	—	—	—	—	—	—	—
6	280	275	30	300	3,7	265	30	310	5,4	265	28	370	7,6
12	290	305	28	360	4,4	310	29	340	4,6	370	27	370	5,8
24	285	300	28	360	3,9	300	28	345	4,4	350	26	500	4,3
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	325	25	650	5,0

* Измерения по методу Хенгстенберга привели к значению $\bar{M}_w = 32 \cdot 10^4$; осмотрические определения $\bar{M}_n = 35 \cdot 10^4$.

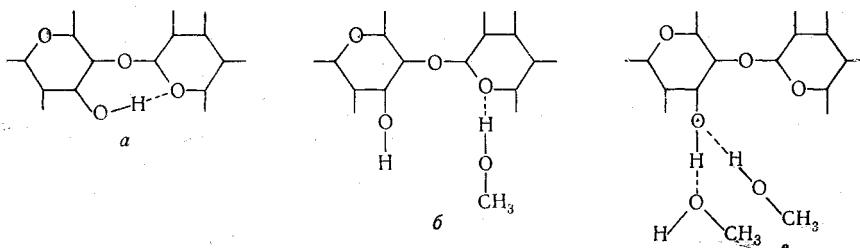
** Измерения по методу Хенгстенберга привели к значению $\langle R^2 \rangle_z^{1/2} = 370 \text{ Å}$; m_0 — молекулярный вес мономерного звена макромолекулы.

и при $\gamma = 280$ находятся практически в пределах ошибок опыта. Но они хорошо коррелируют со значениями $[\eta]$ и между собой и поэтому не могут быть случайными. При высоких степенях замещения положение минимума $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ практически не изменяется. В случае полностью этерифицированного образца АЦ минимум значений $[\eta]$ отсутствует. Напротив, с ростом φ наблюдается небольшое увеличение $[\eta]$ и при 12 об. % метилового спирта значения $[\eta]$, по-видимому, проходят через максимум. Отсюда следует, что механизм сорбции молекул метилового спирта в области малых концентраций его в растворяющей смеси существенно зависит от того, насколько полно проацетилирован образец АЦ. Если образец АЦ несполна ацетилирован, то сорбция молекул метилового спирта вызывает при малых концентрациях последнего свертывание макромолекул. Затем с ростом φ под влиянием продолжающейся сорбции метилового спирта макромолекулы вновь увеличиваются в размерах и, наконец, при еще большем увеличении φ (выше 20%) новые порции метилового спирта начинают постепенно играть роль осадителя, при этом $[\eta]$ и A_2 обнаруживают тенденцию к уменьшению. Мы не измеряли $[\eta]$ при концентрациях метилового спирта выше 24—30 %. Но недавно опубликованные результаты измерений $[\eta]$ растворов АЦ в смеси метиленхлорида с метиловым спиртом [6] показывают, что при $\varphi \geq 30\%$ происходит снижение $[\eta]$, наиболее резко выраженное при высоких степенях замещения.

* Каждующиеся изменения \bar{M}_w при изменении концентрации метилового спирта от 0 до 24 % составляют всего около 20%; уравнение (1) является приближенным и не позволяет количественно оценивать избирательную сорбцию молекул.

Если же образец АЦ ацетилирован полностью, то свертывания макромолекул в области малых концентраций метилового спирта не происходит.

Эти факты находят естественное объяснение, если учесть, что в неполностью этерифицированных образцах АЦ имеются внутримолекулярные водородные связи. В чистом метиленхлориде эти связи сохраняются, так как молекулы метиленхлорида не способны к образованию прочных водородных связей с атомами кислорода. Поэтому макромолекулы АЦ при $\gamma < 300$, растворенные в метиленхлориде, должны характеризоваться относительно высокой скелетной жесткостью. Молекулы метилового спирта могут образовывать прочные водородные связи с атомами кислорода в макромолекулах АЦ. При появлении молекул метилового спирта внутримолекулярные водородные связи будут разрушаться. При этом в одних случаях молекула метилового спирта может прикрепиться к группе OH, а в других случаях к атому O пиранового цикла (см. схему):



Схематическое изображение сорбции молекул метилового спирта макромолекулой АЦ: *а* — звено макромолекулы неполностью этерифицированного АЦ с внутримолекулярной водородной связью; *б* — сорбция происходит с присоединением молекулы CH_3OH к атому кислорода, входящему в состав пиранового цикла; *в* — сорбция происходит с присоединением молекулы CH_3OH к атому кислорода или водороду гидроксильной группы, освободившейся в результате разрушения внутримолекулярной водородной связи.

Следовательно, с разрушением внутримолекулярных водородных связей в макромолекулах АЦ образуется некоторое число свободных гидроксильных групп. Они, в свою очередь, могут образовывать водородные связи с другими молекулами метилового спирта.

Таким образом, молекулы метилового спирта играют двойную роль. Разрывая внутримолекулярные водородные связи, они являются причиной уменьшения скелетной жесткости макромолекул АЦ до некоторого возможного минимального предела и вызывают их свертывание. Но одновременно они способствуют появлению свободных гидроксильных групп в макромолекулах АЦ, что приводит к увеличению энергии взаимодействия макромолекул АЦ с растворителем и, в первую очередь, с другими молекулами метилового спирта. Вследствие этого происходит увеличение размеров макромолекул. Вначале превалирует фактор, вызывающий свертывание макромолекул. С ростом концентрации метилового спирта этот фактор быстро исчезает и нарастает действие второго фактора, ведущего к набуханию макромолекул. При дальнейшем росте концентрации метилового спирта происходит все более полная сольватация макромолекул АЦ молекулами метилового спирта. При этом гидроксильные группы молекул CH_3OH направлены в сторону макромолекул АЦ. Поверхность сольватированных макромолекул АЦ оказывается в основном заполненной углеводородными радикалами. Поэтому при дальнейшем увеличении φ выше 20—30 об. % энергия взаимодействия сольватированных макромолекул с молекулами растворителя уменьшается тем быстрее, чем меньше свободных гидроксильных групп в макромолекулах АЦ. Здесь начинает проявляться так называемое эффективное отталкивание между углеводородными радикалами сольватированной макромолекулы АЦ и свободными молекулами метилового спирта.

В результате этого макромолекулы АЦ начинают вновь сворачиваться, но совсем по иной причине, чем в области малых концентраций метилового спирта.

Положение минимумов $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ сохраняется в основном без изменений при уменьшении степени этерификации от 290 до 270 вследствие того, что нами были изучены продукты малых степеней омыления, а в процессе омыления АЦ, как известно, сначала восстанавливаются главным образом первичные гидроксильные группы. При этом число внутримолекулярных водородных связей возрастает незначительно и скелетная жесткость макромолекул меняется мало.

Минимумы $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ при малых концентрациях метилового спирта не могут быть связаны с присутствием ассоциатов макромолекул АЦ и их разрушением при взаимодействии с молекулами метилового спирта по следующим причинам.

Уменьшение $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ сопровождается лишь небольшим снижением M_w , которое непременно должно наблюдаться в опытах по светорассеянию при избирательной сорбции молекул метилового спирта. Уменьшение степени этерификации АЦ в принципе увеличивает вероятность возникновения ассоциатов. Но если бы ассоциаты появлялись в заметных количествах, то молекулярный вес АЦ в чистом метиленхлориде должен был бы возрастать с уменьшением степени этерификации. В действительности этого не наблюдается.

Если бы уменьшение, а затем возрастание величин $[\eta]$ и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ с ростом концентрации метилового спирта вызывалось диссоциацией и последующей ассоциацией макромолекул под влиянием метилового спирта, то значения молекулярного веса АЦ должны были бы также проходить через минимум с ростом φ . Имеющиеся в табл. 1 данные показывают, что этого не происходит.

В чистом метиленхлориде размеры макромолекул АЦ при разных степенях этерификации определяются, по-видимому, в основном числом внутримолекулярных водородных связей, т. е. скелетной жесткостью макромолекул. Действительно, $[\eta]$ в чистом метиленхлориде растет (см. табл. 1) с увеличением γ , так как с уменьшением скелетной жесткости размеры макромолекул увеличиваются. В смешанном растворителе при $\varphi = 4\%$, когда внутримолекулярные связи разрушены, размеры макромолекул определяются характером взаимодействия их с окружением. Поэтому с ростом γ , т. е. с уменьшением числа свободных гидроксильных групп, характеристическая вязкость растворов АЦ в смешанном растворителе метиленхлорид — метиловый спирт уменьшается. Это следует из табл. 1 и подтверждается результатами измерений характеристической вязкости, выполнеными Уда [6].

Воспользуемся для характеристики скелетной жесткости макромолекул АЦ параметром σ (стерический фактор):

$$\sigma = \langle R^2 \rangle_0^{1/2} / \langle R^2 \rangle_{0f}^{1/2}, \quad (2)$$

где $\langle R^2 \rangle_0^{1/2}$ — характеризует средний радиус инерции макромолекул в θ -растворителе; $\langle R^2 \rangle_{0f}^{1/2}$ — средний радиус инерции свободно сочлененной цепи. Для макромолекул АЦ $\langle R^2 \rangle_{0f}^{1/2} = 3,16 N^{1/2}$ (N — степень полимеризации). Расчеты σ , выполненные для целлюлозы и ее производных по методу Штокмайера и Фиксмана, показывают, что при $\gamma = 300$ макромолекулы АЦ должны иметь скелетную жесткость, которой соответствует $\sigma \approx 1,8$ [1]. Пользуясь этим выводом и изложенными выше представлениями, можно вычислить средневесовой молекулярный вес исследованного нами нефракционированного образца АЦ, стерический фактор σ , коэффициент набухания a и другие параметры, характеризующие состояние макромолекул АЦ различной степени этерификации при разных составах смешанного растворителя.

Расчеты были выполнены следующим образом.

1. По данным табл. 1 был построен график $[\eta] = f(\gamma)$ для растворов изученных

нами фракций АЦ в чистом метиленхлориде, полагая, что $\bar{M}_w \approx 3,1 \cdot 10^5$. Экстраполяцией было определено значение $[\eta]$ фракции АЦ, имеющей $\bar{M}_w \approx 3,1 \cdot 10^5$ и $\gamma = 300$. Оно оказалось равным $\sim 550 \text{ см}^3 / \text{г}$. По формуле [1]

$$K = \Phi_0 A_M^{-3} = 2,87 \cdot 10^{23} (\sigma \cdot 7,75 / m_0)^3 \quad (3)$$

был определен параметр K уравнения Штокмайера и Фиксмана

$$[\eta] = KM^{1/2} + 0,51 \Phi_0 BM, \quad (4)$$

при $\sigma = 1,8$ и $m_0 = 288$ величина K составила $0,161 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2}$. Подставляя в уравнение (4) значения $[\eta] = 550 \text{ см}^3 / \text{г}$, $K = 0,161 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2}$ и $\bar{M}_w = 3,1 \cdot 10^5$, получаем $B = 3,9 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Параметр B характеризует энергию взаимодействия макромолекул с растворителем. Теперь при помощи имеющихся величин K и B можно подсчитать средневесовой молекулярный вес исследованного нами нефракционированного полностью замещенного образца в чистом метиленхлориде. Чтобы учесть влияние полидисперсности этого образца, предполагалось, что молекулярновесовое распределение описывается формулой Шульца с параметром $h = 1$. Тогда в указанных уравнениях Φ_0 следует заменить на $0,94 \Phi_0$. Расчет приводит к величине $\bar{M}_w \sim 1,7 \cdot 10^5$. Теперь, пользуясь этим значением \bar{M}_w , можно по $[\eta]$ из табл. 1 вычислить константу взаимодействия B для макромолекул полидисперсного образа АЦ ($\gamma = 300$), растворенного в метиленхлориде и в смесях метиленхлорид — метиловый спирт. Скелетная жесткость макромолекул полидисперсного образца не зависит от их молекулярного веса, поэтому параметр K сохраняет то же значение, что и для монодисперсного образца АЦ, имеющего более высокий молекулярный вес. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

2. При расчетах параметров K и B для растворов фракций неполностью этерифицированных АЦ были приняты в соответствии со сказанным выше следующие допущения:

- а) истинный молекулярный вес макромолекул АЦ в смешанных растворителях тот же, что и в чистом метиленхлориде;
- б) при $\varphi \geq 6\%$ все внутримолекулярные водородные связи в макромолекулах АЦ разрушены и поэтому стерический фактор равен 1,8.

При помощи этого значения σ и имеющихся в табл. 1 значений m_0 по уравнению (3) рассчитаны K при $\varphi \geq 6\%$. Соответствующие им параметры B определены на основании данных о характеристической вязкости (табл. 1) по уравнению (4).

Далее необходимо было найти величины K и B для тех растворов неполностью этерифицированных АЦ, где концентрация метилового спирта, была меньше 6 об. %. Здесь спачала были найдены величины параметра B , а затем при помощи данных о $[\eta]$ и \bar{M}_w (табл. 1) по уравнению (4) определяли K . В первую очередь определяли величины B для растворов АЦ в чистом метиленхлориде. С этой целью было использовано следующее уравнение, связывающее B со вторым вириальным коэффициентом:

$$B = (A_2 / N_A) F(x). \quad (5)$$

Аргумент функции $F(x)$ определяется уравнением

$$x = \text{const}(BM^2 / \langle h^2 \rangle^{3/2}), \quad (6)$$

где $\langle h^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи. Из уравнения (6) следует, что при постоянстве M и $\langle h^2 \rangle$ параметр x пропорционален B . Функция $F(x)$ известна, она монотонно уменьшается с ростом x . В хороших растворителях увеличение x в два раза сопровождается уменьшением F примерно на 15—20 %. Следовательно, при не очень больших изменениях A_2 параметр B приближенно пропорционален A_2 . Из представленных в табл. 1 данных об A_2 следует, что второй вириальный коэффициент раствора АЦ ($\gamma = 290$) в чистом метиленхлориде меньше A_2 при $\varphi = 24\%$ в 1,85 раза. Размеры макромолекул АЦ в этих случаях практически одинаковы. Таким образом, учитывая рост F с уменьшением A_2 , было определено что параметр взаимодействия B при $\varphi = 0$ должен быть меньше, чем B при $\varphi = 24\%$ примерно в 2,15 раза. Величина параметра B при $\varphi = 24\%$ была найдена ранее. Она равна $4,3 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (см. табл. 2). Следовательно, значение B при $\varphi = 0$ равно примерно $2,0 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Значения B для концентраций φ , находящихся в интервале между 0 и 6 %, определены интерполяцией. Определенные таким путем B и K приведены в табл. 2.

3. Зная K и M , можно вычислить стерический фактор для макромолекул неполностью этерифицированного образца АЦ, растворенного в чистом метиленхлориде и смесях метиленхлорид — метиловый спирт, содержащих менее 6 % метилового спирта. Как и следовало ожидать, с уменьшением концентрации метилового спирта скелетная жесткость макромолекул растет и достигает максимума при $\varphi = 0$.

Далее, зная K , B и M , нетрудно рассчитать коэффициент набухания α . Для расчета α мы воспользовались уравнениями:

$$\alpha^3 = 1 + 2Z, \quad (7)$$

$$Z = (3 / 2\pi)^{3/2} BA_M^{-3} M^{1/2} = 0,95 BM^{1/2} / K. \quad (8)$$

Таблица 2

Зависимость параметров, характеризующих свойства макромолекул АЦ, различной степени этерификации, от состава растворяющей смеси

$\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$, об. %	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, Å	K , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{м}^{1/2}$	$B \cdot 10^{27}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	σ	α	K'	a
$\gamma = 300$							
0	242	0,161	9,15	1,8	1,76	0,008	0,87
6	243	0,161	9,35	1,8	1,77	0,008	0,88
12	246	0,161	9,60	1,8	1,78	0,012	0,87
24	245	0,161	9,60	1,8	1,77	0,012	0,87
$\gamma = 290$							
0	312	0,440	2,0	2,5	1,2	0,138	0,62
1	304	0,310	2,5	2,3	1,3	0,083	0,65
2	296	0,287	2,9	2,1	1,3	0,056	0,68
4	288	0,167	3,5	1,8	1,5	0,017	0,76
6	296	0,165	3,7	1,8	1,5	0,016	0,76
12	308	0,135	4,4	1,8	1,3	0,014	0,78
24	306	0,165	4,3	1,8	1,6	0,012	0,78
$\gamma = 280$							
0	290	0,380	1,9	2,4	1,2	0,162	0,60
2	282	0,256	2,7	2,1	1,3	0,076	0,67
4	272	0,172	3,3	1,8	1,4	0,020	0,74
6	282	0,169	3,8	1,8	1,5	0,017	0,77
12	300	0,169	4,8	1,8	1,6	0,014	0,79
24	293	0,169	4,5	1,8	1,6	0,014	0,80
$\gamma = 270$							
0	274	0,459	0,9	2,5	1,1	0,324	0,54
6	278	0,173	4,1	1,8	1,5	0,017	0,76
12	313	0,173	6,5	1,8	1,7	0,014	0,81
24	306	0,173	6,1	1,8	1,7	0,015	0,80
30	298	0,173	5,5	1,8	1,6	0,012	0,82

Результаты расчета σ и α , а также среднеквадратичных величин радиуса инерции в Φ -растворителе и растворах метиленхлорид-метилового спирта приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что коэффициент набухания уменьшается с ростом скелетной жесткости макромолекул. Теоретические величины среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул проходят через минимум в области концентраций метилового спирта около 4%; как правило, они согласуются в пределах ошибок опыта с экспериментальными значениями $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, представленными в табл. 1. Расхождения могут быть вызваны не только ошибками эксперимента, но и тем, что значения $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, имеющиеся в табл. 1, рассчитаны в предположении, что макромолекулы являются гауссовскими клубками, однако при α , близком к 2, это не вполне соответствует действительности.

Наконец пользуясь данными о K и B , можно при помоши уравнения (4) вычислить значения $[\eta]$ при различных молекулярных весах и определить постоянные эмпирического уравнения Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = K'M^\alpha. \quad (9)$$

Результаты таких вычислений для молекулярных весов в интервале от $5 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5$ приведены в табл. 2. Для нефракционированного образца расчеты $[\eta]$ проводили в предположении, что $\Phi_{ow} = 0,94 \Phi_0$ (см. выше). Конечно, значения K' и a , имеющиеся в табл. 2, являются приближенными и нуждаются в экспериментальной проверке. Но они хорошо согласуются с результатами измерений вязкости растворов АЦ, выполненных другими авторами. Так, например, для растворов полностью этерифицированного образца АЦ в хлороформе при 30° было найдено $K' = 0,006$ и $a = 0,9$,

а в тетрахлорэтане при $25^\circ K' = 0,005$ и $a = 0,9$. Эти величины очень близки к величинам $K' = 0,008$ и $a = 0,87$, найденным нами для растворов АЦ ($\gamma = 300$) в чистом метиленхлориде, который по своим свойствам как растворитель близок к хлороформу и тетрахлорэтану. Далее, согласно литературным данным, растворы АЦ (степень этерификации не указана) в смеси 80% метиленхлорида и 20% этилового спирта характеризуются следующими значениями констант уравнения (9): $K' = 0,0139$ и $a = 0,834$. Для АЦ различных степеней этерификации, растворенного в смеси, содержащей 80% метиленхлорида и 20% метилового спирта, нами найдены K' от 0,012 до 0,014 и a от 0,87 до 0,80 (в зависимости от степени замещения). Совпадение, как можно видеть, очень хорошее.

Сопоставляя величины K' и a со значениями σ , α и B , можно проследить связь между параметрами, характеризующими состояние макромолекул в растворах, с параметрами уравнения Марка — Куна — Хаувинка. Если растворителем является чистый метиленхлорид, то с уменьшением γ параметр K' резко возрастает, а параметр a снижается до значений, близких к $a = 0,5$ при $\gamma = 270$. Можно предполагать, что при $\gamma \approx 260$ метиленхлорид при 20° будет ф-растворителем АЦ. Действительно, как показывает опыт, при $\gamma = 255$ и 20° метиленхлорид становится плохим растворителем для АЦ.

Если растворителем являются смеси метиленхлорида и метилового спирта, содержащие более 4% метилового спирта, то с уменьшением γ рост K' становится незначительным и уменьшение a относительно небольшим. Зависимость K' и a от концентрации метилового спирта в растворителе для полностью этерифицированного образца АЦ резко отличается от зависимости K' и a от φ в случае неполнотой этерифицированного образца АЦ. При $\gamma = 300$ K' увеличивается с ростом φ от 0 до 24%, а параметр a остается практически постоянным; при $\gamma = 290$ параметр K' быстро уменьшается с ростом φ , а параметр a возрастает.

Выводы

1. Изучены светорассеяние и вязкость растворов АЦ различных степеней этерификации в метиленхлориде и смешанном растворителе метиленхлорид — метиловый спирт. Определены молекулярные веса \bar{M}_w , стерический фактор (σ), коэффициент набухания (α), второй вириальный коэффициент (A_2), среднеквадратичный радиус инерции $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ и ряд других параметров, характеризующих свойства и состояние макромолекул АЦ в растворах.

2. Установлено, что при растворении неполностью этерифицированного образца АЦ в смешанном растворителе метиленхлорид — метиловый спирт происходит избирательная сорбция молекул метилового спирта макромолекулами АЦ. При этом с ростом концентрации спирта характеристическая вязкость и размеры макромолекул проходят через минимум. При дальнейшем возрастании концентрации метилового спирта макромолекулы АЦ сольватируются молекулами спирта при помощи водородных связей. В результате внешняя поверхность сольватированных макромолекул заполняется углеводородными радикалами, что приводит к уменьшению энергии взаимодействия сольватированных макромолекул АЦ с неучаствующими в сольватации избыточными молекулами метилового спирта. Поэтому метиловый спирт постепенно начинает играть роль осадителя, вызывая при больших его концентрациях свертывание сольватированных макромолекул.

3. Рассмотрен вероятный механизм влияния смешанного растворителя на свойства макромолекул АЦ в предельно разбавленных растворах. При неполной этерификации АЦ сорбция молекул метилового спирта сопровождается разрушением внутримолекулярных водородных связей и уменьшением скелетной жесткости макромолекул АЦ до значений, наблюдаемых у гибких карбоцепных макромолекул. Это открывает возможность управле-

ния скелетной жесткостью макромолекул АЦ путем изменения состава растворяющей смеси.

4. Рассчитаны параметры K и B уравнения Штокмайера — Фиксмана и параметры K' и a уравнения Марка — Кунна — Хаувинка для растворов АЦ в метиленхлориде и смесях метиленхлорид — метиловый спирт. Рассмотрена связь между этими параметрами и свойствами макромолекул АЦ в предельно разбавленных растворах.

Московский государственный университет
им М. В. Ломоносова
Всесоюзный научно-исследовательский
киноПОИнститут

Поступила в редакцию
27 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Закурдаева, Диссертация, 1966.
2. Р. В. Зуева, Р. Г. Жбанков, Н. В. Иванова, П. В. Козлов, Е. К. Подгородецкий, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 124. 131.
3. В. П. Харитонова, А. Б. Пакшвер, Колloidн. ж., 20, 110, 1958.
4. А. Б. Пакшвер, Р. И. Долинин, Ж. прикл. химии, 23, 775, 1950.
5. М. И. Шахпаронов, Н. Н. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, Вестн. МГУ, 1966, № 4.
6. K. Uda, J. Soc. Text. and Cellulose Inds. Japan, 18, 105, 107, 1962.
7. Н. П. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, Химич. волокна, 1964, № 6, 70.
8. Н. П. Закурдаева, А. А. Петрова, В. С. Броншвагер, Д. К. Беридзе, Заводск. лаб, 30, 1407, 1964.

TO THE BEHAVIOUR OF CELLULOSE ACETATE MOLECULES IN SOLUTIONS IN METHYLENECHLORIDE-METHANOL MIXTURES

M. I. Shakharonov, N. P. Zakurdaeva, E. K. Podgorodetskii

S u m m a r y.

Lightscattering and viscosity of solutions of cellulose acetate (CA) with different esterification degree in mixed solvent methylenechloride — methanol have been studied. The mechanism of action of the mixed solvent on CA macromolecules in extremely diluted solvents has been considered. At incomplete esterification methanol sorbtion on CA molecules breaks hydrogen bonds and decreases skeleton rigidity of the molecule to the values characteristic to flexible carbochain macromolecules. That gives the way to regulate the skeleton rigidity of CA macromolecules by varying solvent composition. The parameters K and B in Stockmeir — Fixman's and K' and a in Mark — Kuhn — Hauwink's equations for the CA solutions in methylene chloride and its mixtures with methanol have been determined. The relation between these parameters and CA macromolecules behaviour in extremely diluted solutions have been followed.