

УДК 539.2 : 547 (458.81+398.4)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АКРИЛАМИДОМ

*С. И. Кленин, С. Я. Любина, А. В. Троицкая,
Н. А. Стрелина, В. И. Курлянкина, В. А. Молотков*

Исследованы седиментация S , поступательная диффузия D , характеристическая вязкость $[\eta]$ и двойное лучепреломление в потоке [n] растворов в кадоксене целлюлозы и ее сополимеров с акриламидом (АА). Показано, что сополимеры, полученные прививкой АА на целлюлозу в присутствии солей кобальта, являются привитыми сополимерами, содержащими 8–13 привитых молекул ПАА с $M=4 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^5$. Молекулярный вес привитых цепей в широком диапазоне изменения состава сополимеров определяется отношением концентрации ионов Co(III) и мономера. Показано, что молекулярный вес основы в сополимере сохраняется достаточно высоким ($M \sim 2 \cdot 10^5$), несмотря на то что кобальт является сильным окислителем. Для исследованных сополимеров получены соотношения: $[\eta]=1,5 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$, $S_0=1,5 \cdot 10^{-16} M^{0,5}$, $D_0=3,5 \cdot 10^{-5} M^{-0,5}$. Сополимеры целлюлозы с ПАА имеют узкое МВР и небольшую композиционную неоднородность по составу, обусловленную, очевидно, значительной упорядоченностью надмолекулярной структуры нативной целлюлозы.

Несмотря на большое количество работ [1, 2], посвященных исследованию реакции прививки винильных полимеров на молекулы целлюлозы, в литературе практически отсутствуют данные, которые бы непосредственно устанавливали связь между условиями привитой полимеризации и структурой (длина основной цепи, число и длина боковых цепей) полученных сополимеров.

В работах [3, 4] было показано, что соли кобальта Co(III) являются эффективным катализатором для получения привитых сополимеров на основе целлюлозы, а в работе [5] была изучена кинетика привитой полимеризации акриламида (АА) к целлюлозе.

Однако оставалось невыясненным, сопровождается ли инициирование привитой полимеризации разрывом основной целлюлозной цепи в месте прививки, т. е. какого типа структура (блок- или привитый сополимер) получается в результате такой реакции.

В настоящей работе проведено исследование характеристической вязкости, седиментации S , поступательной диффузии D и двойного лучепреломления в потоке [n] растворов целлюлозы и сополимеров целлюлозы с высоким содержанием АА с целью установления связи между условиями реакции и структурой получающихся сополимеров.

Сополимеры целлюлозы с АА (Ц – АА) получали по методу [5]. В качестве исходных материалов использовали хлопковый линтер (образец Л) и длинноволокнистый хлопок (образец Д) (таблица). Концентрацию мономера [M] варьировали в пределах 0,2–1,6 моль/л, концентрацию кобальта [Co(III)] – 1,5–8,0 ммол/л. Полиакриламид (ПАА), образующийся в процессе реакции (не более 10–12%), удаляли экстракцией водой. Содержание привитого ПАА в сополимере определяли по содержанию азота и весу прививаемого ПАА. Выделение привитого ПАА проводили путем гидролиза целлюлозной части сополимера [5]. В качестве растворителя для целлюлозы и ее сополимеров использовали кадоксен I [6, 7] с содержанием кадмия 4,65% и этилендиамина 25,8% (плотность кадоксена I $d=1,061$, вязкость $\eta_0=3,80 \cdot 10^{-2}$ пуз).

готавляли растворением при 0° исследуемых образцов в кадоксene I. Однако основную часть гидродинамических исследований проводили в растворах кадоксена II ($d=1,03$, $\eta_0=1,74 \cdot 10^{-2}$ паз), полученных разбавлением водой в два раза растворов полимеров в кадоксene I [8]. Преимущества работы в растворах кадоксена II заключались в возможности применить диялиз при измерении парциального удельного объема и в значительном сокращении времени диффузионных и седиментационных опытов благодаря снижению вязкости растворителя более чем в два раза. Хотя ни целлюлоза, ни ее сополимеры непосредственно в кадоксene II нерастворимы, растворы исследуемых образцов в кадоксene II являлись молекулярными и стабильными во времени [7, 8].

Исследования седиментации и особенно диффузии в кадоксene представляли большие трудности, обусловленные тем, что в растворе, кроме растворимого полимера, находились свободные, не связанные с полимерной цепью кадмийэтилендиаминовые

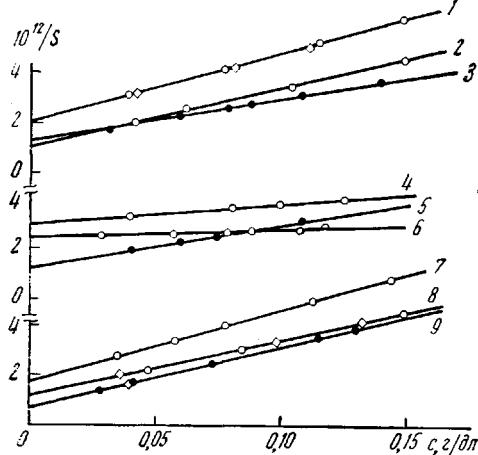


Рис. 1. Концентрационная зависимость константы седиментации в кадоксene II для образцов целлюлозы Л (1) и Д (7) и сополимеров Л-2 (2), Л-5 (3), Д-2 (4), Л-3 (5), Д-1 (6), Л-1 (8) и Л-4 (9). Светлые квадраты – эксперименты проведены в двухсекторной ячейке

концентрации исследуемых растворов не превышали 0,02–0,03 г/дл, что исключало необходимость экстраполяции значений D к нулевой концентрации. Экспериментальные величины D приводили к их значениям при 20°.

Разность концентраций свободных КЭДК Δc в растворе и в растворителе обуславливает диффузию этих комплексов и делает границу раздела гравитационно нестабильной (рис. 2, а). Поэтому, основываясь на результатах работы [11] по исследованию диффузии многокомпонентных систем, проводили оценку Δc . Затем разбавлением растворителя (кадоксена) добивались выравнивания концентраций свободных комплексов ($\Delta c=0$). Полного выравнивания, как правило, не удавалось получить. Поэтому в начальный момент времени интерференционная кривая $dc/dx=f(x)$ представляла собой наложение двух кривых: одна – соответствующая диффузии свободных КЭДК, другая – диффузии полимера в кадоксene (рис. 2, б). Так как коэффициенты диффузии полимера и КЭДК отличаются почти на два порядка, а сам эксперимент продолжается более 100 час., происходит выравнивание концентрации КЭДК, и после 10–15 час. начинается невозмущенный диффузионный процесс полимера (рис. 2, в, г).

На рис. 3 приведены зависимости $10^2/k=4 Dt$ от времени для исследованных образцов. Для удобства графического изображения все зависимости $10^2/k$ смещены по оси ординат.

Молекулярный вес M_{SD} целлюлозы в кадоксene II определяли по формуле [8]

$$M_{SD} = \frac{S_{0K}RT}{D_{0K}(1-\bar{v}_K\rho_0)M_K/M}, \quad (1)$$

где M_K – молекулярный вес комплекса целлюлозной молекулы с кадмийэтилендиамином, S_{0K} и D_{0K} – коэффициенты седиментации и диффузии комплекса соответственно, \bar{v}_K – удельный парциальный объем комплекса, ρ_0 – плотность кадоксена II. Величину $(1-\bar{v}_K\rho_0)M_K/M$ определяли пикнометрически, при этом проводили для каждой концентрации целлюлозы диялиз раствора целлюлозы против кадоксена II [8].

Аналогичную процедуру проводили при определении M сополимеров. Величина $(1-\bar{v}_K\rho_0)M_K/M=0,61$ и 0,46 для целлюлозы и сополимеров целлюлозы с АА соответственно. Полученные значения M_{SD} исследованных образцов приведены в таблице.

комpleksы (КЭДК), концентрация которых менялась при изменении концентрации полимера в растворе. Исследование седиментации проводили в ячейке с синтетическим вкладышем на ультрацентрифуге УЦА-5, снабженной поляризационно-интерферометрической оптикой [9] (скорость вращения ротора 50 000 об/мин, температура $(20\pm 0,05)$ °). Седиментация КЭДК вызывает заметное искривление базисной линии в области мениска и дна кюветы. Поэтому ряд измерений S был сделан в двухсекторной синтетической кювете, позволяющей образовывать седиментационную границу в середине ячейки. Различия в значениях S , полученных в одно- и двухсекторной кюветах, лежат в пределах погрешности эксперимента, как это видно из рис. 1, на котором приведена зависимость $1/S$ от концентрации исследованных образцов целлюлозы и сополимеров с. Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли на поляризационном диффузометре [10]. Средние концентрации исследуемых растворов не превышали 0,02–0,03 г/дл, что исключало необходимость экстраполяции значений D к нулевой концентрации. Экспериментальные величины D приводили к их значениям при 20°.

Вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда. Двойное лучепреломление Δn измеряли по стандартной схеме [10] при 21° в универсальном приборе (изготовленном из титана) с внешним ротором (высота ротора 90 мм, ширина зазора 0,6 мм).

Растворы целлюлозы в кадоксene I обладали положительным двойным лучепреломлением Δn . Зависимость Δn от градиента скорости g линейна (рис. 4, а). Величина $[n]/[\eta] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ (где η — вязкость раствора) для образцов Д и Л приведена в таблице. Растворы сополимеров в кадоксene дают положительные значения Δn , зависимость Δn от g нелинейна (рис. 4, б) так же, как для сополимеров полиметилметакрилат (ПММА) — полистирол (ПС) [13]. Величины $[n]/[\eta]$ для сополимеров приведены в таблице. Оптическую анизотропию статистического сегмента макромолекулы $\alpha_1 - \alpha_2$ вычисляли по формуле Кунда [12].

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

Гидродинамические свойства макромолекул. Из таблицы видно, что рассчитанные по экспериментальным значениям S_0 и D_0 молекулярные веса M_{SD} целлюлозы, на которую проводилась прививка, для нативного хлопка Д и хлопкового линтера Л равны $6,8 \cdot 10^5$ и $5,0 \cdot 10^5$ соответственно.

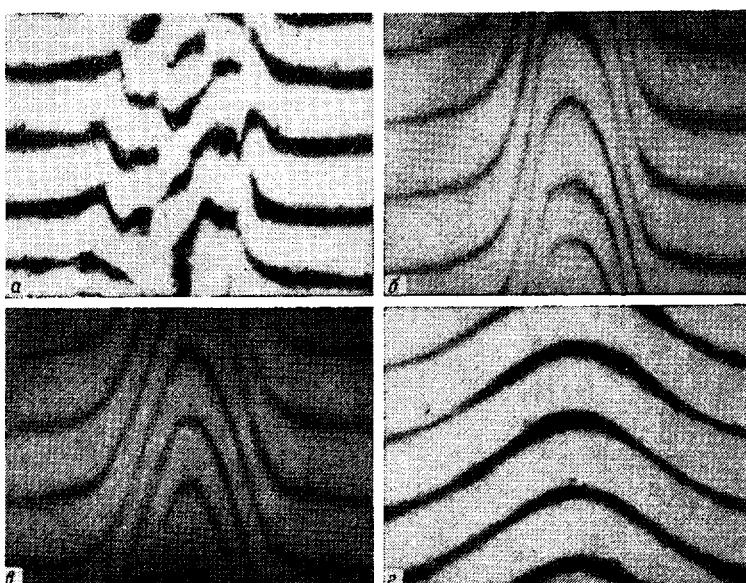


Рис. 2. Интерференционные кривые $\partial c / \partial x = f(x)$:
а — случай неуравновешенных ($\Delta c \neq 0$) диффундирующих растворов; б — г — диффузионная граница для целлюлозы Л через 1 (б), 10 (в) и 110 час. (г)

Молекулярные веса M_{SD} сополимеров Л-1 — Л-5 равны $15 \cdot 10^5$ — $40 \cdot 10^5$, т. е. в 2—8 раз больше M_{SD} исходной целлюлозы, что с несомненностью свидетельствует об образовании в процессе реакции молекул привитого сополимера.

Оценка полидисперсности исходной целлюлозы Л и привитых сополимеров Л-1, -2, -4 и -5, которую проводили по стандартным отклонениям σ_s , распределения по константам седиментации dc/dS [12], показала, что отношение M_z/M_w для всех исследованных образцов равно $1,3 \pm 0,2$. Это свидетельствует о достаточно малой полидисперсности как исходной целлюлозы, так и привитых сополимеров. Так как ранее было показано, что привитые цепи ПАА имеют очень узкое МВР ($\sigma_s \approx 0$) [5], то небольшая полидисперсность привитого сополимера свидетельствует как о достаточно узком

МВР целлюлозной основы в сополимере, так и о композиционной однородности всего образца. Эти результаты существенно отличаются от экспериментальных данных, полученных при исследовании МВР и композиционной неоднородности привитых сополимеров ПС—ПММА [13, 14].

Средний молекулярный вес \bar{M}_a целлюлозной основы в сополимере рассчитали по M_{SD} сополимера с учетом весовой доли целлюлозы в образце. Из таблицы видно, что величина \bar{M}_a лежит в интервале $1,5 \cdot 10^5$ — $2,3 \cdot 10^5$.

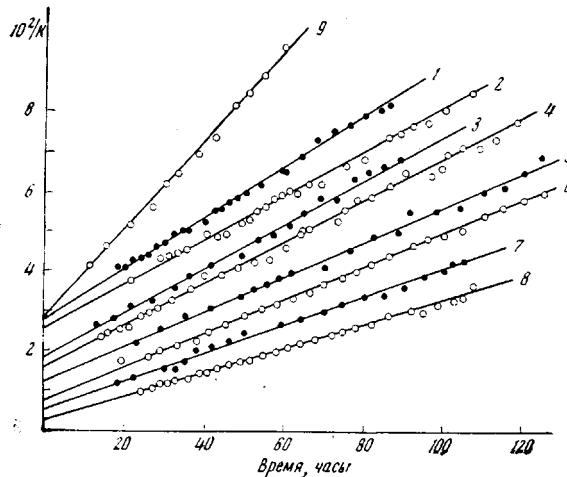


Рис. 3. Зависимость $1/k \cdot 10^2 = 4Dt$ от времени для образцов целлюлозы Л (1) и Д (2), сополимеров Д-1 (3), Л-1 (4), Л-3 (5), Л-2 (6), Л-4 (7), Л-5 (8) и Д-2 (9) в кадоксене II

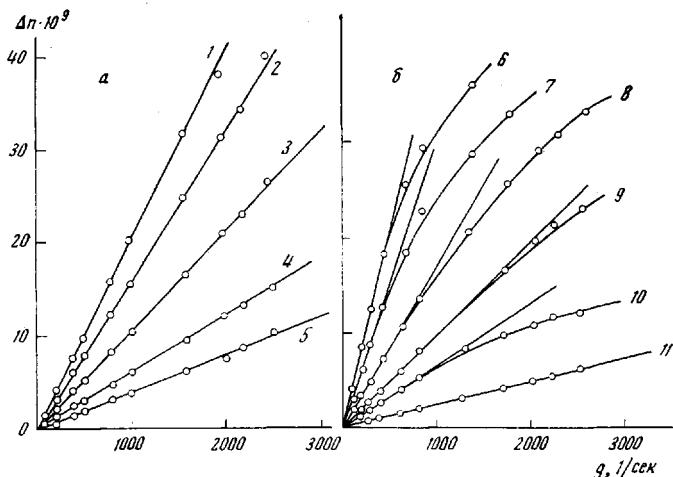


Рис. 4. Зависимость величины Δn от градиента скорости g для растворов целлюлозы Л (а) и сополимера Л-5 (б) в кадоксене I

Концентрация полимера, %: 0,13 (1); 0,11 (2); 0,088 (3); 0,061 (4); 0,041 (5); 0,17 (6); 0,15 (7); 0,12 (8); 0,091 (9); 0,062 (10) и 0,039 (11)

Таким образом, несмотря на то, что инициирование привитой полимеризации проводили за счет действия на целлюлозу ионов Co(III), являющихся сильными окислителями, степень полимеризации целлюлозы в сополимере остается достаточно высокой (1000—1500) и понижается лишь при очень жестких условиях реакции (сополимер Д-2).

Молекулярный вес привитого ПАА M_b определяли по характеристической вязкости водных растворов ПАА [15], выделенного после гидро-

лиза целлюлозной части сополимера. Полученные значения обратной величины средней степени полимеризации $1/\bar{P}$ привитого полимера линейно зависят от отношения концентрации ионов Co(III) и мономера в соответствии с уравнением [5]

$$1/\bar{P} = k_p/k_0 [\text{Co(III)}]/[\text{M}] + k_{\pi}/k_p, \quad (3)$$

где k_p , k_0 и k_{π} — константы роста, обрыва и передачи цепи на мономер. Найденные из рис. 5 отношения констант $k_p/k_0 = (0,30 \pm 0,06) \cdot 10^2$ и $k_{\pi}/k_p = (3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$ хорошо совпадают с соответствующими значениями, полученными ранее при изучении кинетики процесса: $k_p/k_0 = (0,24 \pm 0,06) \cdot 10^2$.

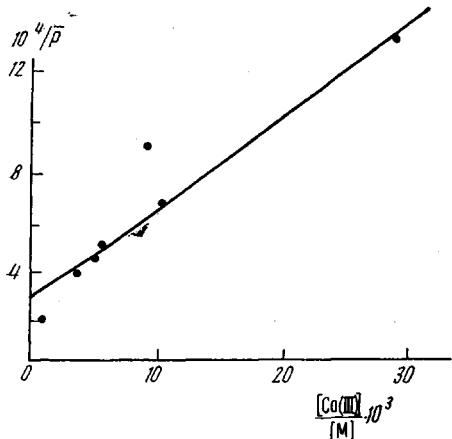


Рис. 5

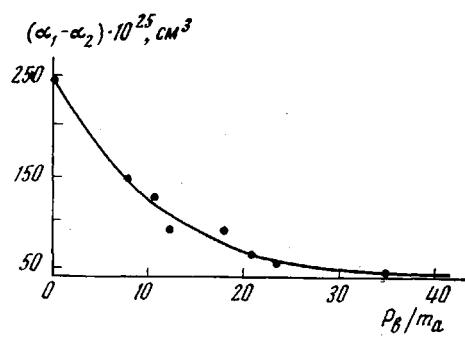


Рис. 7

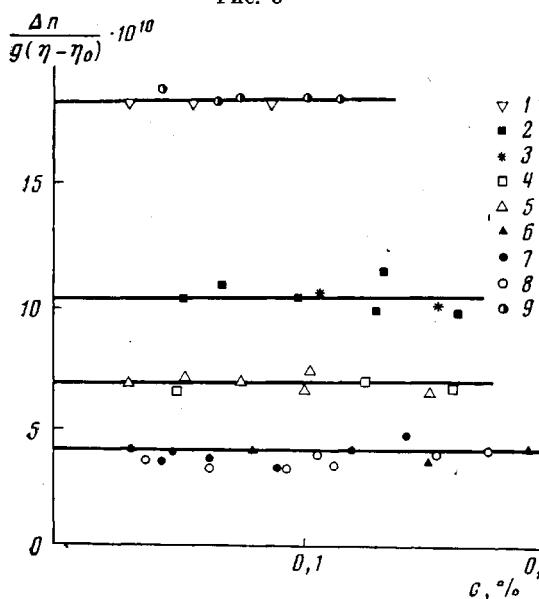


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость \bar{P}^{-1} привитого ПАА от отношения $[\text{Co(III)}]/[\text{M}]$

Рис. 6. Зависимость $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ от концентрации полимера с для целлюлозы Л (1) и Д (9), сополимеров Д-1 (2), Д-2 (3), Л-1 (4), Л-2 (5), Л-3 (6), Л-4 (7), Л-5 (8)

Рис. 7. Зависимость оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ от отношения P_b/m_a

$\cdot 10^2$ и $k_{\pi}/k_p = (3,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$. Это свидетельствует о том, что даже при очень высоких степенях прививки рост привитых цепей подчиняется законам, установленным при изучении кинетики [5].

На основании значения M_{SD} сополимера, M_b привитого полимера и весовой доли ПАА в сополимере было рассчитано среднее число \bar{n} привитых цепей в молекуле. Оказалось, что \bar{n} меняется в пределах от 3,5 до 13. Следовательно, изучаемые сополимеры представляют собой привитые сопо-

Гидродинамические и оптические характеристики

Образец	ПАА, вес. %	[M], моль/л	[Co(III)], ммоль/л	Время, часы	$[\eta]$, дл/г	$D_o \cdot 10^8$, см ² /сек	$S_o \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$M_a \cdot 10^{-5}$
Л	0	—	—	—	7,8	4,0	5,0	5,0	—
Д	0	—	—	—	10,0	3,3	5,6	6,8	—
Д-1	78	0,44	4,6	2,3	3,8	3,3	4,6	7,3	1,6
Д-2	82	0,27	8,0	4,0	2,0	7,2	3,3	2,4	0,4
Л-1	84	0,44	4,5	2,0	6,1	3,2	9,1	15,3	2,4
Л-2	89	0,94	5,2	1,3	6,3	2,6	10,0	20,4	2,2
Л-3	90	0,94	4,6	4,0	4,7	2,9	8,0	14,6	1,5
Л-4	94	1,62	1,5	4,9	10,2	1,9	14,3	40,3	2,3
Л-5	91	0,44	1,5	6,5	7,2	2,3	8,3	19,1	1,8

лимеры с довольно большим числом боковых цепей. Это свидетельствует о том, что образование привитой цепи не сопровождается разрывом макромолекулы основного полимера в месте прививки, в противоположность мнению ряда авторов об инициировании привитой полимеризации солями церия [Ce(IV)] и марганца [Mn(III)] [16]. При этом предельно достижимое расстояние между привитыми цепями при различных условиях реакции оставалось практически постоянным, $110-150$ глюкозидных звеньев, $M_c = (18-24) \cdot 10^3$ (таблица). Обнаруженная периодичность структуры привитых сополимеров имеет принципиальное значение и требует дополнительной проверки. Для уточнения полученных оценок \bar{n} и M_c необходимо исследовать структуру привитого ПАА и определить M_b абсолютным методом. Целлюлоза в кадоксene I (таблица) имеет величину $[\eta]/[\eta] = -18,5 \cdot 10^{-10}$, что соответствует разности поляризуемости сегмента $\alpha_1 - \alpha_2 = -240 \cdot 10^{-25}$ см³. Известно, что для производных целлюлозы двойное лучепреломление макроформы $[\eta]_f$ мало. Расчет показывает, что для целлюлозы в кадоксene величина $[\eta]_f$ составляет 6% от экспериментально определяемой величины $[\eta]$. Следовательно, наблюдаемая анизотропия является суммой собственной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ и анизотропии микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$. К сожалению, непосредственно измерить $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ для целлюлозы нельзя, так как она растворима только в сложных солевых системах, для которых величина инкремента показателя преломления $(dn/dc) \neq 0$. Оценка $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ по формуле [12]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = [s] \frac{M_{00} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 (L_2 - L_1)}{4\pi N_A} \quad (4)$$

(принимая число мономерных звеньев в сегменте $[s] = 20$ [8], $\partial n/\partial c = 0,18$, $M_0 = 162$, $\rho = 1,5$, $L_2 - L_1 = 2\pi$) показывает, что измеренное значение $\alpha_1 - \alpha_2$ практически обусловлено вкладом величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$. По-видимому, анизотропия целлюлозного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ невелика по абсолютной величине, однако определить знак $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ пока не представляется возможным.

Для ПАА величина $[\eta]/[\eta] = 2 \cdot 10^{-10}$ для образца с $M = 2,3 \cdot 10^5$. Расчет показывает, что величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ для молекул ПАА мала, а наблюданное значение $[\eta]/[\eta]$ практически обусловлено величиной $[\eta]_f/[\eta]$. Из таблицы видно, что величина $[\eta]/[\eta]$ для сополимеров изменяется от $4 \cdot 10^{-10}$ до $11 \cdot 10^{-10}$, а величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$, вычисленные по формуле (2), изменяются от $50 \cdot 10^{-25}$ до $145 \cdot 10^{-25}$. Как и для растворов целлюлозы, для растворов сополимеров не наблюдается концентрационная зависимость величины $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ (рис. 6), что с несомненностью свидетельствует об отсутствии анизотропии макроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_f$. Сравнение величин $\alpha_1 - \alpha_2$ для целлюлозы и сополимеров показывает, что величина $\alpha_1 - \alpha_2$ уменьшается с увеличением содержания ПАА в сополимере. В качестве попытки установления корреляции между значениями $\alpha_1 - \alpha_2$ и параметрами прививки можно рассмотреть зависимость величины $\alpha_1 - \alpha_2$ от P_b/m_a (отноше-

целлюлозы и ее сополимеров с ПАА в кадоксене

$M_b \cdot 10^{-4}$	$M_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{[\eta]}{[\eta_0]} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^2$	K_s	$K_s/[\eta]$	\bar{n}	$A_0 \cdot 10^{10} \text{ эрэ/эрэд}$	$(\bar{h}^2)_0^{1/2}, \text{ \AA}$	$(\bar{h}^2)_D^{1/2}, \text{ \AA}$
—	—	18,0	240	13,0	1,67	—	3,85	1100	1060
—	—	19,0	250	16,4	1,64	—	3,84	1470	1280
0,7	0,24	11,0	145	1,2	0,33	7,8	2,84	850	1280
0,6	0,18	9,5	125	1,6	0,85	3,5	3,41	490	590
1,1	0,21	6,8	90	16,6	2,74	12,2	4,10	1240	1320
1,4	0,21	7,2	95	13,9	2,20	13,1	3,73	1430	1630
1,5	0,20	5,0	66	13,6	2,90	8,6	3,37	1200	1460
3,8	0,25	3,8	50	32,9	3,22	10,0	4,04	2000	2230
1,9	0,22	4,2	56	13,3	1,84	9,1	3,38	1380	1840

ние числа мономерных звеньев в привитых ветвях P_b к среднему числу звеньев основной цепи между соседними ветвями m_a). Величина $P_b/m_a = [x/(1-x)] M_{0,a}/M_{0,b}$ (где $M_{0,a}$ и $M_{0,b}$ — молекулярные веса мономеров целлюлозы и АА соответственно, x — весовая доля ПАА в сополимере). Как видно из рис. 7, увеличение отношения P_b/m_a приводит к уменьшению $\alpha_1 - \alpha_2$. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при увеличении P_b/m_a происходит переход от структуры типа «гребенки» к звездообразной структуре, у которой длина боковой цепи сравнима или больше длины основной цепи. При этом анизотропия сополимера приближается к оптической анизотропии цепей ПАА.

Несмотря на значительную вариацию условий реакции прививки, получающиеся сополимеры можно отнести к одному гомологическому ряду (близкие значения M_a , практически постоянное число боковых цепей \bar{n} , одинаковое расстояние между узлами привитых цепей у всех сополимеров).

Об этом свидетельствуют зависимости между $[\eta]$, S_0 , D_0 и M_{SD} , которые подчиняются уравнениям (рис. 8).

$$[\eta] = 4,5 \cdot 10^{-3} M^{0,50 \pm 0,01} \quad (5)$$

$$S_0 = 1,5 \cdot 10^{-16} M^{0,50 \pm 0,01} \quad (6)$$

$$D_0 = 3,5 \cdot 10^{-6} M^{-0,50 \pm 0,01} \quad (7)$$

Характер зависимости $[\eta]$, S_0 и D_0 от M весьма похож на соответствующие соотношения для ПС-ПММА [14]. Как и для сополимеров ПС-ПММА, значительное гидродинамическое взаимодействие (экспоненты в уравнениях (5)–(7) равны 0,50) можно объяснить увеличением диаметра макромолекулы из-за привитых цепей.

В таблице приведены значения K_s и $\gamma = K_s/[\eta]$. Величину K_s вычисляли из соотношения $1/S = 1/S_0(1+K_s c)$. Видно, что для образцов целлюлозы Л и Д $\gamma = 1,6$. Это значение совпадает с γ для гибких полимеров. Для всех сополимеров, полученных на целлюлозе Л, величина γ колеблется от 2 до 3. Такие же значения γ получены для привитых сополимеров ПС-ПММА [14]. Характеристическая величина $A_0 = \eta_0 D(M[\eta])^{1/2} T^{-1}$ для сополимеров также мало отличается от среднего значения $A_0 = 3,44 \cdot 10^{-10}$, полученного для многих полимерных систем. В таблице приведены значения размеров молекул сополимеров $(\bar{h}^2)_D^{1/2}$, вычисленные из экспериментальных значений D_0 , по формуле [17]

$$(\bar{h}^2)_D^{1/2} = 2,6 \cdot 10^{-17} T / \eta_0 D_0 \quad (8)$$

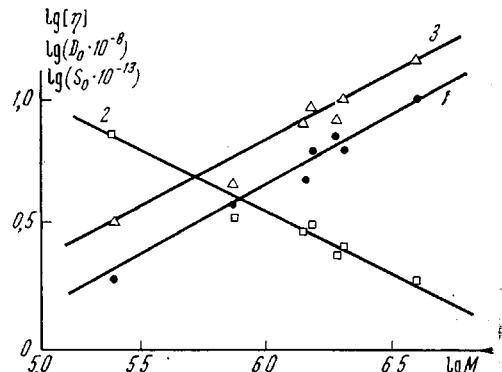


Рис. 8. Зависимости $\lg [\eta]$ (1), $\lg D_0$ (2) и $\lg S_0$ (3) от $\lg M$

Поскольку в исследованных сополимерах содержится 78–94% ПАА, можно сравнить $(\bar{h}^2)_D^{1/2}$ с невозмущенными размерами $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ ПАА в воде [18] и с размерами целлюлозы в кадоксене [8]. Сравнение полученных величин указывает на то, что величины $(\bar{h}^2)_D^{1/2}$, за исключением Д-1 и Л-5, мало отличаются от $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$, т. е. молекулы сополимера имеют размеры, сравнимые с размерами молекул ПАА того же молекулярного веса.

Вопрос о возможном изменении жесткости целлюлозной цепи при прививке на нее ПАА требует дальнейших экспериментов.

Совокупность экспериментальных данных позволяет проследить некоторые общие закономерности механизма реакции прививки. Прежде всего, использование в качестве инициатора солей кобальта приводит лишь к незначительной деструкции основной цепи целлюлозы. При широком изменении $[Co(III)]$ (таблица) во всех случаях происходит 1,5–2 разрыва на цепь. Если учесть при этом, что МВР полученных сополимеров не увеличивается, то это означает, что участки целлюлозной цепи, подвергающиеся окислительному действию кобальта, расположены регулярно. Другое обстоятельство, которое обращает на себя внимание, заключается в том, что молекулярный вес M_c на участке целлюлозной цепи между боковыми цепями ПАА не становится ниже определенного предела ($M_c \approx 20 \cdot 10^3$). Естественно предположить, что все эти закономерности определяются надмолекулярными структурными параметрами нативной целлюлозы [19].

Авторы выражают искреннюю благодарность В. Н. Цветкову за интерес к работе и ценную дискуссию.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Polymer Sci., C 37, 357, 1972.
2. P. M. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 158.
3. В. И. Курляндина, В. А. Молотков, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., B11, 117, 1969.
4. В. И. Курляндина, В. А. Молотков, О. П. Козьмина, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 289.
5. В. А. Молотков, В. И. Курляндина, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., A14, 2478, 1972.
6. H. Vink, Arkiv kemi, 14, 195, 1959.
7. С. Н. Данилов, Т. И. Самсонова, Л. С. Болотникова, Успехи химии, 39, 336, 1970.
8. D. Henley, Arkiv kemi, 18, 327, 1962.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.
10. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физ., 21, 701, 1951.
11. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., A9, 1435, 1967.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
13. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965.
14. А. Н. Черкасов, С. И. Кленин, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A12, 1223, 1970.
15. B. Baysal, G. A. Adler, D. Balantine, A. Glipus, J. Polymer Sci., B1, 257, 1963.
16. С. Г. Никитина, С. Г. Любецкий, М. Э. Розенберг, Э. С. Шульгина, Высокомолек. соед., B14, 150, 1972.
17. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. теорет. физики, 29, 1393, 1959.
18. E. Collinson, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., 53, 489, 1957.
19. J. Manley, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1025, 1971.