

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

УДК 541.64:547.458.82:535.32:532.5

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИБУТИРАТА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ДАННЫМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА
И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ РАСТВОРОВ**

*B. С. Сказка, С. Я. Любина, Г. В. Тарасова,
С. И. Кленин, В. Н. Цветков*

Методом светорассеяния показано, что молекула трибутирата целлюлозы (ТБЦ) имеет повышенную жесткость. Величина сегмента Куна для нее достигает значений 200 Å в метилэтилкетоне и 140 Å в бромоформе. Конформация молекулы ТБЦ в растворе в изученном интервале молекулярных масс соответствует конформации гауссова клубка, для которого характерно наличие эффекта протекания, вызванного значительной равновесной жесткостью макромолекулярной цепи ТБЦ. Вычисленные на основании экспериментальных данных значения диаметра молекулярной цепи ТБЦ разумно коррелируют со значениями, полученными ранее из гидродинамических данных.

Как известно, гидродинамическое поведение цепных молекул в растворах определяется их геометрическими размерами и внутримолекулярным гидродинамическим взаимодействием [1]. Для гибкоцепных полимеров, в θ-растворителе имеющих конформацию гауссова клубка, гидродинамическое взаимодействие предельно велико (непротекаемый клубок) и между геометрическими размерами, коэффициентом диффузии D и характеристической вязкостью раствора $[\eta]$ выполняются соотношения:

$$\frac{kT}{D} = P_\infty \eta_0 (6\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$[\eta] = \Phi_\infty \frac{(6\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}}{M}, \quad (2)$$

где $(\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}$ — средний радиус инерции макромолекулярного клубка, M — молекулярная масса полимера, η_0 — вязкость растворителя, P_∞ и Φ_∞ — постоянные коэффициенты. Напротив, в растворах жесткоцепных полимеров внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие ослаблено за счет «рыхлого» строения клубка (частичного его «протекания»), и простые соотношения (1) и (2) не выполняются [2, 3]. Если же и в этом случае, формально использовать соотношения (1) и (2), то постоянные P_∞ и Φ_∞ следует заменить параметрами P и Φ , являющимися функциями степени протекания молекулы, т. е. функциями ее размеров (а следовательно, и молекулярной массы). Современные теории гидродинамических свойств цепных молекул приводят к зависимостям P и Φ от геометрических характеристик молекулярной цепи, показывающим, что P и Φ возрастают с уменьшением протекаемости цепи, приближаясь к предельным значениям P_∞ и Φ_∞ [4].

В недавно опубликованной работе [5] сообщались результаты исследования гидродинамических и динамооптических свойств растворов трибутирата целлюлозы (ТБЦ) в различных растворителях. Изучение оптической

анизотропии показало, что в области молекулярных масс $M=6 \cdot 10^4 - 1,7 \cdot 10^6$ конформация молекул ТБЦ соответствует конформации гауссова клубка. В то же время для зависимости коэффициентов D и $[\eta]$ от M , выраженной в форме соотношений Марка — Куна, характерны значения показателей степени при M , значительно превосходящие значение 0,5. Этот факт был истолкован как проявление частичной протекаемости молекул ТБЦ, характерной для жесткоцепных полимеров, что позволило проводить интерпретацию данных с позиций соответствующих теорий [6, 7] и использовать значения D и $[\eta]$ для определения параметров равновесной жесткости молекулярных цепей.

С целью проверки этих выводов в настоящей работе методом светорассеяния производятся определения молекулярных масс M_w и молекулярных радиусов инерции $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ фракций ТБЦ, исследованных в работе [5].

Светорассеяние растворов фракций ТБЦ определяли на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3 в интервале углов рассеяния 30–150° при 21° и длине волн падающего света $\lambda_0=5460 \text{ \AA}$ в вертикально-поляризованном свете. Исследовали растворы ТБЦ в МЭК, инкремент показателя преломления системы МЭК — ТБЦ ($dn/dc=0,078$) и бромоформе ($dn/dc=-0,11$). Собственная приведенная интенсивность растворителей, определенная сравнением с рассеянием бензола $I_0=22,8 \cdot 10^{-6}$ [8], оказалась равной $I_0^{\text{МЭК}}=9,3 \cdot 10^{-6}$ для метилэтилкетона (МЭК) и $I_0^{\text{бр}}=26 \cdot 10^{-6}$ для бромоформа. Обработку результатов измерений проводили методом двойной экстраполяции Зимма [8]. Соответствующий график для раствора За (таблица) фракции ТБЦ в МЭК и бромоформе приведен на рис. 1. Определялись молекулярные массы фракций M_w , среднеквадратичные радиусы инерции $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ и значения вторых вириальных коэффициентов A_2 . Результаты вычисления этих величин приведены в таблице. Здесь же помещены значения D , $[\eta]$ и молекулярных масс M_{SD} , определенных седиментационно-диффузионным методом [5].

Таблица экспериментальных данных

Фракция	$M_w \cdot 10^{-5}$	$(\bar{R}_z^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$A_2 \cdot 10^4$	$D \cdot 10^7$	$[\eta]$	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_{SD}}$	P	$\Phi \cdot 10^{-21}$
---------	---------------------	------------------------------------	------------------	----------------	----------	------------------------	----------------------	-----	-----------------------

М е т и л э т и л к е т о н

2а	11,5	770	4,5	1,2	8,6	10,2	1,13	4,50	1,48
3а	10,0	680	3,9	1,5	7,5	7,8	1,28	4,08	1,62
4а	8,9	660	4,0	—	6,7	7,4	1,20	—	1,42
5а	7,8	580	2,2	1,5	6,5	6,9	1,13	4,78	1,77
8а	4,8	460	4,1	—	3,8	3,9	1,23	—	1,28
11б	3,3	400	3,4	2,6	2,7	2,9	1,15	4,00	0,95

Б р о м о ф о р м

2а	11,5	620	4,2	0,36	3,5			3,72	1,20
3а	8,5	580	5,0	0,42	2,8			4,10	0,80
5а	7,3	510	5,7	0,43	2,4			4,20	0,90

Для изученных фракций ТБЦ значения M_w и M_{SD} различаются между собой. Среднее по всем фракциям отношение $(M_w/M_{SD}) \approx 1,2$. Это свидетельствует о том, что фракции ТБЦ имеют некоторую полидисперсность. Небольшое значение отношения M_w/M_{SD} дает основания полагать, что возможное влияние полидисперсности на свойства молекул ТБЦ невелико и его можно не учитывать. Значения второго вириального коэффициента A_2 для растворов ТБЦ как в МЭК, так и в бромоформе существенно отличаются от нуля, что является следствием термодинамической неидеальности растворов. В пределах погрешности эксперимента не обнаружено зависимости A_2 от M_w . Это характерно для производных целлюлозы [4] и, по-видимому, связано с повышенной жесткостью макромолекулярного скелета. Термодинамическая неидеальность растворов ТБЦ в принципе может приводить к появлению объемных эффектов, влияющих на конформацию

макромолекул. Однако хорошо известно, что для производных целлюлозы, как и для других жесткоцепных полимеров, величина объемных эффектов и их влияние на конформационные свойства макромолекулы, по крайней мере, незначительны [2, 3, 9]. В рассматриваемом случае это положение может быть непосредственно проверено при использовании полученных нами экспериментальных данных.

На рис. 2 приведена зависимость среднеквадратичных радиусов инерции молекул ТБЦ в МЭК от M_w , которая хорошо описывается соотноше-

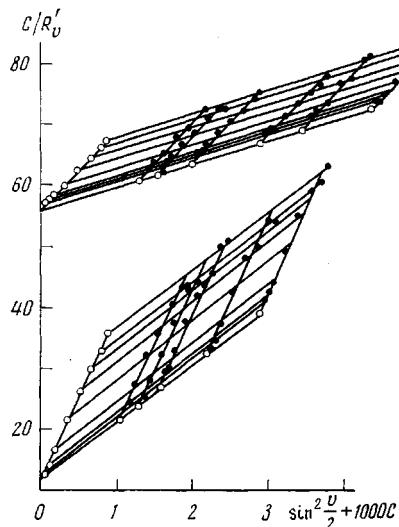


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма светорассеяния для растворов фракций За ТБЦ в метилэтилкетоне (1) и бромоформе (2)

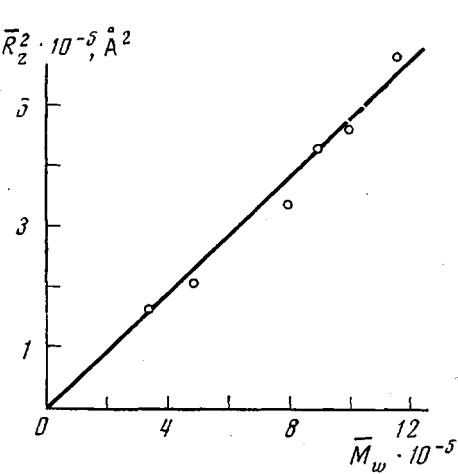


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость \bar{R}_z^2 от \bar{M}_w для фракций ТБЦ в МЭК

нием вида $\bar{R}_z^2 \approx M_w$. Отсюда можно сделать заключение о том, что в изученном интервале молекулярных масс конформация молекул ТБЦ соответствует конформациям гауссовых цепей, что является прямым доказательством незначительного влияния объемных эффектов на размеры молекул ТБЦ. По наклону прямой (рис. 2) с применением формул гауссовой статистики

$$6\bar{R}_z^2 = LA = \lambda \frac{M}{M_0} A \quad (3)$$

были определены величины сегмента Куна A для молекул ТБЦ в МЭК и бромоформе (L — контурная длина макромолекулы, $\lambda = 10,3 \text{ \AA}$ — длина мономерного звена, а $M_0 = 744$ — молекулярная масса последнего). Величины сегмента Куна A для молекулы ТБЦ оказались равными 200 \AA в МЭК и 140 \AA в бромоформе. Столь большие значения A свидетельствуют о значительной жесткости молекулярного скелета ТБЦ. Полученные значения сегмента Куна A коррелируют со значениями, приведенными для молекул ТБЦ в работе [5], где из данных по диффузии получены значения $A = 260 \text{ \AA}$ в МЭК и $A = 130 \text{ \AA}$ в бромоформе. Обращает на себя внимание существенная разница в значениях сегмента Куна для молекул ТБЦ в МЭК и бромоформе. По-видимому, эту разницу следует отнести за счет специфического влияния бромоформы на конформационные характеристики молекул ТБЦ, растворенных в нем.

Из полученных данных видно, что молекулы исследованных фракций ТБЦ имеют конформацию гауссова клубка, а равновесная жесткость их цепей велика ($A = 200 \text{ \AA}$ в МЭК). Повышенная жесткость приво-

дит к более «рыхлому» строению полимерного клубка (по сравнению с гибкокепной молекулой той же длины), что ослабляет гидродинамическое взаимодействие в макромолекуле (эффект протекания). Как уже указывалось выше, при наличии эффекта протекания следует ожидать отклонения экспериментальных значений параметров P и Φ от их предельного значения P_∞ и Φ_∞ . Экспериментальные значения $(R_z^2)^{1/2}$, D , $[\eta]$ и M_w для фракций ТБЦ по формулам (1) и (2) (если в них заменить P_∞ и Φ_∞ на P и Φ) позволяют вычислить соответствующие значения для P и Φ (таблица). Они могут быть сопоставлены со значениями P и Φ , предсказываемыми теориями гидродинамических свойств жесткоцепных полимеров [4]. Так,

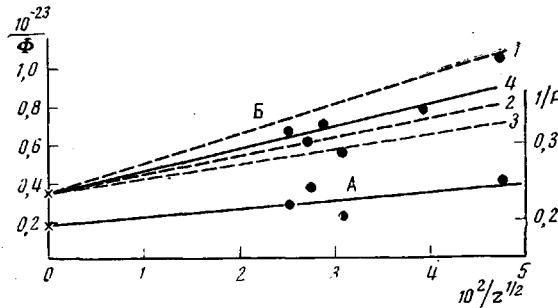


Рис. 3. А – Зависимость $1/P$ от $z^{-1/2}$ для фракций ТБЦ в МЭК; Б – Зависимость $1/\Phi$ от $z^{-1/2}$. Пунктир – теоретические кривые [11] для $L \gg A$ при $d/A = 0,01$ (1), 0,03 (2), 0,06 (3), 4 – проведена через экспериментальные значения $1/\Phi$ и теоретическое значение $1/\Phi_\infty$

в области достаточно больших молекулярных масс, где конформация молекулы может быть описана червеобразным гауссовым клубком, теория дает

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_\infty} + \frac{1}{3\pi} \left(\frac{M_\infty A}{\lambda} \right)^{1/2} \left[\ln \frac{A}{d} - Q \right] M^{-1/2}, \quad (4)$$

где d – диаметр червеобразной цепи, $P_\infty = 5,11$, $Q = 1,43$ по теории [6] и $Q = 1,05$, по теории [10]. Из уравнения (4) следует, что зависимость $1/P$ от $M^{-1/2}$ изображается прямой, отсекающей на оси ординат величину $1/P_\infty$ и имеющей положительный наклон, пропорциональный $A^{1/2} \left[\ln \frac{A}{d} - Q \right]$.

Построение, соответствующее формуле (4), выполнено на рис. 3, А, где точками представлены экспериментальные значения $1/P$ для фракций ТБЦ в МЭК как функция $z^{-1/2}$ (z – степень полимеризации). Экспериментальные точки группируются около прямой в области значений P , меньших предельного значения P_∞ , что непосредственно указывает на наличие эффекта протекания в молекулах ТБЦ. Однако значительный разброс точек делает невозможным определение по экспериментальным данным не только величины, но и знака наклона прямой. Если дополнительно использовать теоретическое значение $1/P_\infty$ (отмеченное крестом на оси ординат рис. 3, А), то прямая может быть проведена так, как это выполнено на рис. 3, А). Ее наклон (с учетом того, что $A = 200 \text{ \AA}$) приводит к значениям поперечника молекулярной цепи $d = 9 \text{ \AA}$ (при $Q = 1,43$ [6] или $d = 12,5 \text{ \AA}$ при $Q = 1,05$ [10]). Полученные значения A и d разумно коррелируют с данными работы [5].

Аналогичные построения могут быть выполнены при сравнении экспериментальных и теоретических значений Φ . Для этой цели удобно воспользоваться теорией [11], где значения Φ приведены в таблицах в зависимости от L/A при различных значениях d/A . На рис. 3, Б пунктирными

линиями представлены теоретические кривые [11] зависимости $1/\Phi$ от $z^{-1/2}$ при различных значениях d/A . Точки соответствуют экспериментальным данным для фракций ТБЦ. Так же как и в случае поступательного трения (параметр P), экспериментальные значения Φ значительно ниже его теоретического предела $\Phi_\infty=2,87$, что указывает на заметное влияние эффекта протекания во вращательном трении (вязкости) молекул исследованных фракций. Раэброс экспериментальных данных по светорассеянию слишком велик, чтобы по полученным точкам можно было установить наклон кривой зависимости $1/\Phi$ от $z^{-1/2}$ и определить предельное значение Φ_∞ . Однако из рис. 3, Б видно, что экспериментальные точки группируются внутри интервала, ограниченного теоретическими значениями d/A от 0,01 до 0,06, что соответствует значениям $d=2-12 \text{ \AA}$ и, следовательно, не противоречит результатам работы [5].

Заметим, что обработка экспериментальных данных с использованием теории вязкости в работе [7] приводит к значительно менее разумным значениям d . Этот факт иллюстрирует преимущества теории вязкости жесткоцепных полимеров, изложенной в работе [11], по сравнению с другими аналогичными теориями, на что указывалось уже ранее [12].

Таким образом, использование метода светорассеяния в комбинации с данными вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа показывает, что для молекул ТБЦ характерно наличие эффекта протекания, вызванного значительной равновесной жесткостью их цепей. Этот результат оправдывает применение теорий гидродинамических свойств жесткоцепных полимеров при интерпретации экспериментальных данных для эфиров целлюлозы, как это было сделано в работе [5] и в ряде других аналогичных работ [2, 3].

Физический институт
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
5 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. В. Н. Цветков, Успехи химии, 28, 1674, 1969.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
4. H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971.
5. С. Я. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина, А. В. Троицкая, В. Н. Курлянкина, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 691, 1973.
6. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1429, 1962.
7. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
8. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
9. H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 57, 2839, 1972.
10. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973.
11. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
12. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 395, 1976.