

УДК 541.64 : 535 : 532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАДОКСЕНЕ

*С. Я. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина,
А. В. Троицкая, А. К. Хрипунов, Э. У. Уринов*

Исследованы седиментация S , поступательная диффузия D , характеристическая вязкость $[\eta]$ и двойное лучепреломление в потоке растворов линтерной целлюлозы в кадоксене в области молекулярных масс $M = 2 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^5$. Получены соотношения: $[\eta] = 4,5 \cdot 10^{-4} M^{0,74}$; $D = 7,2 \cdot 10^{-5} M^{-0,58}$; $S = 1,8 \cdot 10^{-15} M^{0,42}$. Величина сегмента Куна $A = 100 \text{ \AA}$ для целлюлозы в смеси кадоксена: вода = 1 : 1, что свидетельствует о повышенной жесткости макромолекул целлюлозы. Целлюлоза в кадоксене обладает положительной по знаку анизотропией $(\alpha_1 - \alpha_2) = 180 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2$, обусловленной в основном вкладом анизотропии микроформы. Замена кадоксена смесью кадоксена – вода (1 : 1,9) вызывает увеличение $[\eta]$ и $(\alpha_1 - \alpha_2)$ из-за возрастания жесткости макромолекул. Показано, что природа целлюлозы (бактериальная, гидратцеллюлоза, мерсеризованная, линтерная) не влияет на оптическую анизотропию ее макромолекул.

В отличие от эфиров целлюлозы в органических растворителях [1, 2], целлюлоза в кадоксене исследована сравнительно мало [3, 4]. Многие вопросы, связанные со структурой целлюлозной молекулы (например, жесткость макромолекул, их конформация, характер взаимодействия с растворителем), являются до сих пор дискуссионными. Оптическая анизотропия, которая весьма чувствительна к конформации макромолекул, для целлюлозы вообще не исследовалась.

Цель данной работы – провести комплексное исследование оптических (двойное лучепреломление в потоке) и гидродинамических (вязкость, седиментация, поступательная диффузия) свойств молекул целлюлозы в широком интервале молекулярных масс M для определения конформации и жесткости целлюлозных цепей и выяснения характера связывания целлюлозы с кадмийэтилендиаминовым комплексом.

Для получения коэффициентов седиментации S , коэффициентов диффузии D , молекулярной массы M_{SD} целлюлозы в кадоксене, являющимся сложным комплексным растворителем, применяли специальные методические приемы, описанные в [5].

В качестве исходных материалов использовали хлопковый линтер (образец Л) и длинноволокнистый хлопок (образец Д), очищенные по методу [6].

Для получения фракций с различной молекулярной массой проводили гидролиз целлюлозы соляной или трифтормускусной кислотой [7, 8].

Кроме того, исследовали гидратцеллюлозную пленку (образец Г) и бактериальную целлюлозу (образец Б), синтезированную посредством *Acetobacter xylinum* из глюкозы [9]. Мерсеризацию целлюлозы (образец Л_М) проводили стандартным образом.

Полимолекулярность образцов определяли по расширению седиментационных границ во времени, которое обусловлено полидисперсностью и диффузией [10]

$$\Delta^2 = 2D_0 t_0 + x_m^2 \omega^4 \bar{\sigma}_s^2 t_0^2, \quad (1)$$

где x_m — координата максимума седиментационной границы; $\bar{\sigma}_s^2$ — дисперсия по константам седиментации, ω — угловая скорость вращения раствора, D_0 — коэффициент

Таблица 1

Гидродинамические и оптические характеристики целлюлозы
в кадоксene K_1 и K_2

Образец	K_2						K_1	
	$D_0 \cdot 10^8$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	M_z/M_w	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[\eta]}{[\eta_0]} \cdot 10^{10}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[\eta]}{[\eta_0]} \cdot 10^{10}$
Д	3,2	5,6	700	1,1	10,0	26,2	8,5	19,0
Л	4,0	5,0	500	1,1	7,8	22,8	7,2	18,0
Л ₁	4,7	4,4	380	1,6	5,9	23,5	5,8	—
Л ₂	4,6	3,3	290	1,5	4,7	—	—	—
Л ₃	6,0	3,4	230	1,5	4,5	23,6	3,6	—
Л ₄	5,6	2,9	205	1,5	5,0	—	4,7	18,0
Л ₅	6,3	2,4	151	2,0	4,1	—	3,6	18,0
Л ₆	6,3	2,3	146	1,4	3,7	24,2	—	—
Л ₇	8,0	2,0	102	1,5	2,8	23,4	2,5	18,0
Л ₈	10,4	2,2	85	2,6	3,2	—	—	—
Л ₉	9,2	1,6	72	2,0	2,1	23,0	1,9	18,8
Л ₁₀	10,9	1,7	63	3,0	2,0	23,2	1,6	18,6
Л ₁₁	11,1	1,6	57	2,0	1,8	—	—	18,7
Л ₁₂	15,6	1,5	38	1,5	0,9	22,0	0,9	15,0
Л ₁₃	17,0	1,1	26	1,9	1,0	—	—	—
Л ₁₄	21,0	1,2	24	5,0	0,6	19,5	0,6	16,0
Л ₁₅	41,0	0,8	7,5	6,0	0,25	18,2	—	—
Л ₁₆	100	0,5	2	1,5	0,15	—	0,2	13,5
Г	—	—	100*	—	2,4	24,0	2,2	18,4
Б	—	—	115*	—	2,6	23,4	2,3	19,0
Л _м	3,5	4,5	520	—	7,6	24,3	7,0	18,1

* M рассчитаны из данных по $[\eta]$.

диффузии, t_0 — истинное время седиментации. Дисперсию седиментационной границы Δ^2 вычисляли по полуширине седиментограмм γ

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{1}{2\sqrt{2}\ln 2} \quad (2)$$

В табл. 1 приведены значения M_z/M_w , связанные с $\bar{\sigma}_s^2$ известным соотношением Шульца [11, 12]

$$\frac{M_z}{M_w} - 1 = \frac{\sigma_m^2}{M^2} \approx \left(\frac{1}{1-b} \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_s^2}}{S_0} \right)^2, \quad (3)$$

где $\bar{\sigma}_m^2$ — дисперсия по молекулярным массам; $(1-b)$ — показатель степени в соотношении $S_0 = k_2 M^{1-b}$.

В качестве растворителя использовали кадоксен (K_1) с содержанием кадмия 4,65% и этилендиамина 25,8% (плотность $K_1 = 1,061 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкость $\eta_0 = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ пас}$), а также смеси кадоксена с водой состава 1:1 (K_2) и 1:1,9 (K_3). Постоянство состава использованного кадоксена тщательно контролировали, так как небольшое его изменение влияет на значения $[\eta]$, S и D .

Гидродинамические свойства макромолекул. Зависимость S , D и $[\eta]$ от M в интервале $M = 2 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^5$ для целлюлозы в K_2 (рис. 1 и 2) могут быть описаны следующими уравнениями:

$$[\eta] = 4,5 \cdot 10^{-4} M^{0,74}, \quad (4)$$

$$D = 7,2 \cdot 10^{-5} M^{-0,58}, \quad (5)$$

$$S = 1,8 \cdot 10^{-15} M^{0,42} \quad (6)$$

На рис. 1 прямая $\lg [\eta]$ как функция $\lg M$ проведена через точки, соответствующие фракциям с небольшой полидисперсностью по молекулярным массам ($M_z/M_w \leq 1,5$). Однако из рис. 1 видно, что полидисперсность не изменяет существенным образом ход полученной зависимости $[\eta]$ от M .

Высокое значение α в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$ указывает на то, что макромолекула целлюлозы представляет собой частично протекаемый клубок. Влиянием объемных эффектов можно пренебречь, поскольку для целлюлозы в кадоксене коэффициент набухания мал [4] (1,04–1,15) даже при очень высоких значениях M .

Для количественной оценки равновесной жесткости молекул целлюлозы применяли теорию поступательного трения червеобразных цепей [13, 14]. Для червеобразных цепей длиной L больше 2,2 Å, D_0 связан с

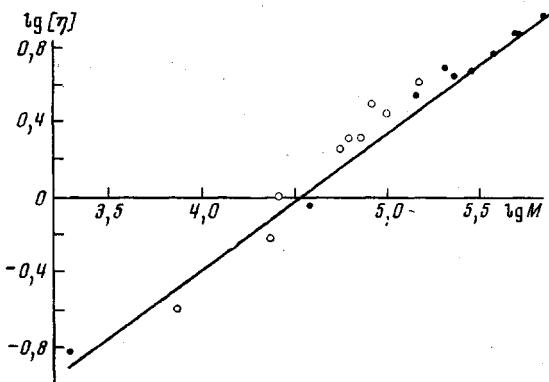


Рис. 1. Зависимость $\lg M$ от $\lg [\eta]$ для целлюлозы в кадоксене K_2 . Здесь и на рис. 2, 3 кружки с меньшим диаметром соответствуют фракциям с $M_z/M_w \leq 1,5$

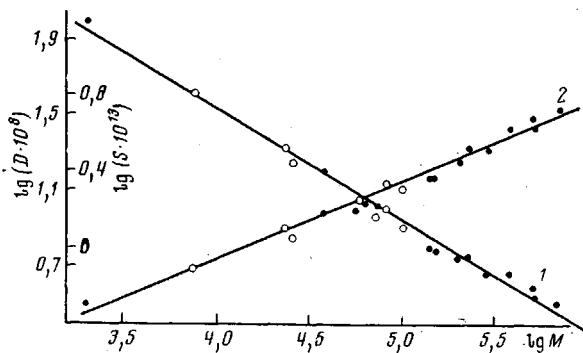


Рис. 2. Зависимость $\lg D$ (1) и $\lg S$ (2) от $\lg M$ для целлюлозы в K_2

величиной статистического сегмента Кунда A , диаметром полимерной цепи d и M соотношением

$$\frac{D_0 M \eta_0}{kT} = \frac{M^{1/\alpha}}{P} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} + \left(\frac{M_0}{3\pi\lambda} \right) \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (7)$$

где λ — проекция мономерного звена на направление молекулярной цепи, равное для целлюлозы 5,15 Å, P — гидродинамическая постоянная [13, 14]. Откладывая по экспериментальным данным левую часть уравнения (7) как функцию $M^{1/\alpha}$, по наклону полученной прямой 1 (рис. 3), полагая $P=5,2$, получили величину $A_d=97 \pm 5$ Å, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует $d=7$ Å.

На основе вискозиметрических результатов выполнено построение зависимости $M/[\eta]=f(M^{1/\alpha})$, изображенное на рис. 3 прямой 2. Прямолиней-

ный ход $M/[\eta]$ соответствует уравнению

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{1}{\Phi_0} \left\{ \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + 0,93 \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right] \left(\frac{M_0}{\lambda} \right)^{1/2} \frac{1}{A} \right\}, \quad (8)$$

где $\Phi_0 = 2,2 \cdot 10^{23}$. Из наклона прямой 2 рис. 3 получили $A_n = 91 \pm 7 \text{ \AA}$. Как видно из приведенных значений, величины A_d и A_n довольно близки.

Величине $A = 94 \text{ \AA}$ соответствует число глюкозидных звеньев в сегменте Куна $[S] = A/\lambda \approx 18$, что в 2,5–2 раза меньше соответствующих величин для производных целлюлозы (например, для нитроцеллюлозы в ацетоне [1] ($[S] = 60$)).

Оптические свойства. Длина сегмента Куна A , или персистентная длина $a = A/2$, являясь мерой равновесной жесткости цепной макромолекулы, отражает и другое важное свойство – ориентационный порядок в молекуле.

Однако более непосредственной и значительно более чувствительной мерой ориентационной упорядоченности структуры молекулы является оптическая анизотропия, экспериментально определяемая из двойного лучепреломления Δn растворов полимеров [12].

Изучение Δn растворов целлюлозы в кадоксene показало, что все образцы дают истинные молекулярные растворы, величина Δn положительна по знаку и пропорциональна напряжению сдвига $g(\eta - \eta_0)$ (η – вязкость раствора) во всей области исследованных градиентов скорости g . Для всех образцов величина $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ не зависит от концентрации полимера. Величины $[n]/[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ приведены в табл. 1, из ко-

торой видно, что в области $M = 7 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$ величина $[n]/[\eta]$ практически постоянна. Постоянство $[n]/[\eta]$ при изменении M в 25 раз свидетельствует о том, что конформация целлюлозного клубка (гауссов клубок) сохраняется неизменной. Об этом же свидетельствует и тот факт, что в этом интервале M зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ (рис. 1) в отличие от имеющихся в литературе данных [15] изображается одной прямой. Дальнейшее уменьшение M от $3 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^5$ приводит к уменьшению величины $[n]/[\eta]$ на 25–30%, что указывает на некоторое отклонение конформации целлюлозной молекулы от конформации гауссова статистического клубка.

Асимптотический предел $([n]/[\eta])_{M \rightarrow \infty}$ соответствует области молекулярных масс, где молекулы целлюлозы могут быть моделированы гауссовыми клубками, для которых выполняется формула Куна [12]

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

где n – показатель преломления растворителя, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность поляризуемостей сегмента. Для целлюлозы в кадоксene $[n]/[\eta] = 18,5 \cdot 10^{-4}$ и $(\alpha_1 - \alpha_2) = 240 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. В исследованной системе инкремент показателя преломления довольно велик ($\partial n / \partial c = 0,18$) и наблюдаемое значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ является суммой собственной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ и анизотропии микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_f$, [12]. Анизотропия макроформы для целлюлозы мала и ее можно пренебречь. Оценка величины

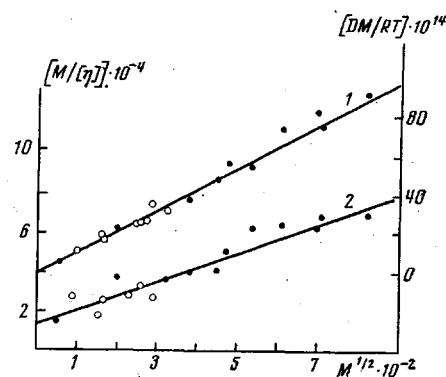


Рис. 3. Зависимость $M/[\eta]$ (1) и DM/RT (2) от $M^{1/2}$ для целлюлозы в K_2

$(\alpha_1 - \alpha_2)_{ss}$, проведенная в работе [5], показывает, что измеренное значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ практически обусловлено вкладом величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_{ss}$. По-видимому, анизотропия глюкозидного звена $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ невелика по абсолютной величине, однако определить знак $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ пока не представляется возможным.

Исследование двойного лучепреломления в потоке растворов целлюлозы различной природы (линтерная, мерсеризованная, бактериальная, гидратцеллюлоза), обладающих в волокне или пленке различной надмолекулярной структурой [16] (степень кристалличности, тип кристаллической решетки), показало (табл. 1), что в растворах кадоксена оптическая анизотропия молекул целлюлозы не зависит от ее природы.

Таблица 2

Значения величин $[\eta]$ и $[n]/[\eta]$ целлюлозы и ГЭЦ в смесях кадоксена с водой

Поли- мер	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{дл/с}$				$[n]/[\eta] \cdot 10^{10}$			
	K ₁	K ₂	K ₃	H ₂ O *	K ₁	K ₂	K ₃	H ₂ O *
ГЭЦ	3,2	3,6	4,5	10	28	35	42	58
Д	8,5	10,0	11,0	н.р.	19	26	30	н.р.
Л	7,2	7,8	8,0	н.р.	18	23	28	н.р.
Л ₇	2,5	3,0	3,4	н.р.	18	22	33	н.р.
Л ₁₀	1,6	2,0	2,2	н.р.	18	23	29	н.р.

* н.р — не растворяется.

Влияние природы растворителя. Сравнительно небольшое значение величины A для целлюлозы, по-видимому, объясняется специфическим взаимодействием кадоксена с макромолекулами целлюлозы. Для подтверждения этой точки зрения были измерены значения $[\eta]$ и $[n]/[\eta]$ целлюлозы и гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) в кадоксene и в смесях кадоксена с водой. Как видно из табл. 2, для целлюлозы переход от K₁ к K₃ сопровождается возрастанием величины $[\eta]$ на 25–30%, а $[n]/[\eta]$ — на 50%; для ГЭЦ замена кадоксена водой приводит к увеличению $[\eta]$ в 3 раза, при этом двойное лучепреломление возрастает в 2 раза. Молекулярная масса образцов сохраняется постоянной при варировании растворителя. Второй вириальный коэффициент $A_2 = 12 \cdot 10^{-4}$ для ГЭЦ в кадоксene, а в воде $A_2 = 4 \cdot 10^{-4}$, поэтому объемными эффектами нельзя объяснить возрастание $[\eta]$ при переходе от кадоксена к воде [17]. Не рассматривая весьма сложного и дискуссионного вопроса о характере взаимодействия кадмийэтилендиаминового комплекса с глюкозидными звеньями [18, 19], отметим, что кадоксен разрывает в целлюлозе внутримолекулярные водородные связи. В связи с этим можно полагать, что при ухудшении растворителя (разбавление раствора целлюлозы или ГЭЦ водой) внутримолекулярные водородные связи могут вновь образоваться, приводя к внутримолекулярным «сшивкам», которые увеличивают эффективную жесткость цепи, что, в свою очередь, ведет к возрастанию величин $[\eta]$ и $[n]/[\eta]$.

Таким образом, в отличие от гибкоцепных полимеров, для целлюлозы в кадоксene наблюдается, как и для эфиров целлюлозы в органических растворителях [20–22], сильная зависимость термодинамической гибкости цепи от природы растворителя.

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

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1675, 1969.
 2. D. W. Tanner, G. G. Berry, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 941, 1974.
 3. H. Vink, Arkiv kemi, 14, 195, 1959; Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Ж. прикл. химии, 34, 659, 1961.
 4. D. Henley, Arkiv kemi, 18, 327, 1962.
 5. С. И. Кленин, С. Я. Любина, А. В. Троицкая, И. А. Стрелина, В. И. Курлянкина, В. А. Молотков, Высокомолек. соед., А17, 1975, 1975.
 6. Methods in Carbohydr Chem., Ed. R. Z. Whistler, v. 3, N. Y., 1963, p. 4.
 7. А. К. Хрипунов, Е. А. Плиско, Л. А. Лайус, Ю. Г. Баклагина, В. В. Петрова, В. А. Герасимова, Высокомолек. соед., Б17, 600, 1975.
 8. S. Watanabe, J. Hayashi, T. Akahori, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1065, 1974.
 9. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, С. Ждан-Пушкина, В. А. Молотков, Высокомолек. соед., 5, 492, 1963.
 10. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1502, 1953.
 11. G. Shulz, F. Blaschke, J. Prakt. Chem., 158, 130, 1941.
 12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
 13. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 14, 193, 1953.
 14. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
 15. В. Браун, Сб. Целлюлоза и ее производные, т. 1, «Мир», 1974, стр. 450.
 16. Д. Б. Джонс, Сб. Целлюлоза и ее производные, т. 1, «Мир», 1974, стр. 119.
 17. W. J. Brown, Tappi, 49, 367, 1966.
 18. H. Vink, G. Dahlström, Makromolek. Chem., 109, 249, 1967.
 19. B. Lindberg, B. Swan, Acta Chem. Scand., 17, 913, 1963.
 20. P. J. Flory, O. K. Spurr, D. K. Carpenter, J. Polymer Sci., 27, 231, 1958.
 21. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2517, 1952.
 22. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина, А. В. Троицкая, В. И. Курлянкина, Высокомолек. соед., А15, 691, 1973.
-