

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1979

УДК 541.64:547.458.82:539.199

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Уринов Э.,  
Хрипунов А. К., Кущенко Л. И., Цветков В. Н.

Исследованы поступательная диффузия, скоростная седиментация и характеристическая вязкость фракций трех эфиров целлюлозы: бензоата целлюлозы (средняя степень замещения  $x=2,3$ ) в диоксане,monoфенилацетата целлюлозы ( $x=2,6$ ) в бензole и дифенилфосфонокарбамата целлюлозы ( $x=2,3$ ) в диоксане. Получены соотношения, связывающие гидродинамические характеристики макромолекул с молекулярными массами. Оценка равновесной жесткости макромолекул этих эфиров целлюлозы в растворах, выполненная с использованием гидродинамических теорий для поступательного трения, приводит к величинам сегмента Куна  $A=240 \pm 60 \text{ \AA}$  и эффективного поперечника цепей  $d=20 \pm 5 \text{ \AA}$ , коррелирующих с химическим строением макромолекул эфиров целлюлозы. Сравнение равновесной жесткости макромолекул исследованных эфиров целлюлозы с жесткостью макромолекул как гибкоцепных, так и жесткоцепных полимеров приводит к выводу, что аномально большое значение фактора заторможенности  $\sigma=4,5$  вокруг связей цепи у эфиров целлюлозы следует рассматривать как показатель сильного взаимодействия между боковыми радикалами, возникающего за счет образования внутримолекулярных водородных связей.

Изучение электрооптических, динамооптических и гидродинамических свойств эфиров целлюлозы в растворах [1–8] показывает, что для молекул этих полимеров характерна значительная равновесная и кинетическая жесткость, что позволяет относить их к классу жесткоцепных полимеров.

В данной работе для таких исследований были использованы методы седиментации, диффузии и вискозиметрии. Объектами исследования служили три эфира целлюлозы, ранее изучавшиеся методами двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле [2].

Исследовали следующие эфиры целлюлозы с общей формулой  $(C_6H_{10}O_2)_{x} \cdot (OH)_{3-x} \cdot n$ : бензоат (БЦ),  $R=-COOC_6H_5$ ; monoфенилацетат (МФАЦ),  $R=-COCH_2C_6H_5$  и дифенилфосфонокарбамат (ДФФКЦ),  $R=-CONHPO(OCC_6H_5)_2$ . МФАЦ и БЦ получали действием на хлопковый линтер соответствующих кислот в присутствии трифтормукусного ангидрида и свободной трифтормукусной кислоты по методу, описанному ранее [9, 10]. ДФФКЦ получали при взаимодействии целлюлозы с изоцианатом дифенилфосфорной кислоты при  $20^\circ$ ; осаждение ДФФКЦ проводили метанолом, этанолом или диэтиловым эфиром аналогично тому, как это проводилось в работе [11]. Методом дробного осаждения МФАЦ фракционировали в системах ацетон – гептан и бензол – гептан, БЦ и ДФФКЦ – в системе хлороформ – этанол.

Степени замещения эфиров  $x$  по фракциям определяли методом элементного анализа (табл. 1). Молекулярные массы мономерных звеньев  $M_0$  рассчитывали с учетом степени замещения.

Измерения характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов поступательной диффузии  $D$  и седиментации  $S$  фракций БЦ и ДФФКЦ выполнены в диоксане при температуре  $26,6^\circ$  ( $\rho_0=1,03 \text{ г/мл}$ ,  $\eta_0=1,08 \text{ спуз}$ ), а фракций МФАЦ – в бензole при  $26^\circ$  ( $\rho_0=0,87 \text{ г/мл}$ ,  $\eta_0=0,603 \text{ спуз}$ ). Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда с временем течения диоксана и бензола 121 и 75 сек. соответственно. Значения  $[\eta]$  фракций БЦ, МФАЦ и ДФФКЦ приведены в табл. 1.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  фракций измеряли на поляризационном диффузометре [12] в кювете длиной 3 см по ходу луча. Инкременты показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  равны: для системы БЦ – диоксан 0,125±0,002; для системы ДФФКЦ – диоксан 0,097±0,003 и для системы МФАЦ – бензол 0,065±0,005 д.а./г. Использованные концентрации растворов не превышали 0,05–0,07 г/дл. Концентрационная зависимость коэффициентов поступательной диффузии практически отсутствовала, поэтому полученные значения  $D$  при таких концентрациях не отличались от значений  $D_0$  при  $c \rightarrow 0$ .

Результаты обрабатывали по методу площадей и максимальных ординат. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости  $1/K=4Dt$  от времени  $t$  для фракций МФАЦ, по наклонам которых определены коэффициенты поступательной диффузии для фракций изученных полиэфиров. Значения  $D$  приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Гидродинамические характеристики БЦ, МФАЦ, ДФФКЦ

Полимер	Фракция	$x$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ , д.а./г	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$
БЦ в диоксане	1	2,13	660	6,7	0,25	2,1
	2	2,45	660	6,0	0,36	2,9
	3	2,19	560	4,0	0,53	3,7
	4	2,20	390	4,5	0,55	2,7
	5	2,20	160	3,0	1,03	2,1
	6	2,12	190	2,8	1,08	2,6
	7	2,10	51	1,2	2,25	1,4
МФАЦ в бензоле	1	2,5	5410	8,2	0,35	25,0
	2	2,7	3700	7,0	0,45	22,0
	3	2,8	2160	7,5	0,70	20,0
	4	2,8	1800	5,2	0,70	16,5
	5	2,9	760	3,5	1,30	13,5
	6	2,7	450	3,3	1,25	7,4
	7	2,3	450	1,9	1,24	7,4
	8	2,9	260	2,7	2,30	7,9
	9	2,4	230	1,3	2,50	7,5
	10	2,6	224	2,4	2,10	6,2
	11	2,4	150	1,4	2,40	4,8
	12	2,9	150	1,2	2,40	4,8
	13	2,3	65	0,85	4,90	4,2
ДФФКЦ в диоксане	1	2,4	1670	3,70	0,49	10,0
	2	2,5	1080	2,50	0,64	8,5
	3	1,8	850	3,10	0,67	7,0
	4	2,7	710	3,75	0,71	6,2
	5	1,3	500	1,00	0,72	4,4
	6	1,9	490	1,25	0,91	5,5
	7	2,4	460	2,50	0,69	5,0
	8	—	430	1,35	0,78	4,1
	9	2,8	365	1,00	0,92	4,1
	10	2,5	305	1,85	1,28	4,8
	11	2,6	210	0,80	1,27	3,3
	12	1,4	137	0,60	1,66	2,8
	13	2,4	135	0,95	2,50	4,1
	14	1,5	104	0,51	2,20	2,8
	15	—	85	0,50	2,30	2,4
	16	2,1	30	0,23	4,00	1,5
	17	3,0	1	0,03	32,5	0,4

Скоростную седиментацию макромолекул БЦ, МФАЦ и ДФФКЦ в растворах исследовали на аналитической ультраконцентрифуге «МОМ 3130» (Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [13], при скорости вращения ротора 40 000 об/мин в односекторной кювете; низкомолекулярные фракции ДФФКЦ исследовали в двухсекторной кювете с искусственно создаваемой концентрационной границей капиллярного типа. Обработка интерферограмм была аналогична описанной ранее [4]. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости коэффициентов седиментации фракций, которые описываются уравнением  $1/S = (1/S_0)(1 + k_{sc})$ . Между параметрами этих зависимостей  $k_{sc}/[\eta]$  и  $M$  наблюдалась корреляция.

Средние значения отношений  $k_{sc}/[\eta]$  равны 0,8; 1,2 и 0,7 для БЦ, МФАЦ и ДФФКЦ соответственно, т. е. близки к единице, как и для других эфиров целлюлозы, и меньше соответствующей величины 1,6–1,7 для гибкоцепных макромолекул [14].

Для остальных фракций значения  $S_0$  определяли из значений  $S$  при данной концентрации с использованием экспериментально определенной зависимости  $k_s$  от  $S_0$ .

Молекулярные массы фракций рассчитывали по формуле Сведберга по значениям  $S_0$  и  $D_0$  при величинах парциального удельного объема  $\bar{v}$ , определенных пикнометрически (табл. 2). Так как фракции несколько отличались одна от другой по степеням замещения, дальнейшие построения выполняли в зависимости от степени полимеризации  $Z=M/M_0$ , где  $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена для данной фракции.

Зависимости характеристической вязкости, коэффициентов диффузии и седиментации фракций БЦ, МФАЦ и ДФФКЦ, представленные на рис. 3, можно описать уравнениями типа Марка – Куна

$$[\eta] = K_\eta Z^a, \quad D_0 = K_D Z^{-b}, \quad S_0 = K_S Z^{1-b}$$

Параметры этих соотношений представлены в табл. 2.

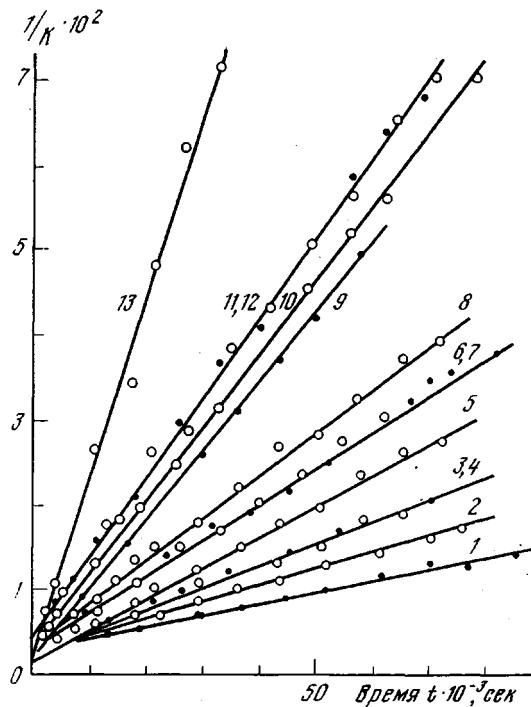


Рис. 1. Зависимость  $1/K$  от времени  $t$  для фракций МФАЦ в бензоле. Здесь и на рис. 2 и 5 цифры у прямых – номера фракций

Для количественного определения равновесной жесткости молекул исследованных эфиров целлюлозы использовали теорию поступательного трения червеобразных цепей, учитывающую фактор протекания макромолекул [15]. Согласно этой теории, коэффициент  $D_0$  (или  $S_0$ ) в области больших ММ связан с величиной статистического сегмента Куна  $A$ , диаметром моделирующей цепи  $d$  и степенью полимеризации  $Z$  уравнением

$$\frac{D_0 Z \eta_0}{kT} = \frac{S_0 N_A \rho_0}{M(1-\bar{v}\rho_0)} = \frac{Z^{1/2}}{P(\lambda A)^{1/2}} + \frac{1}{3\pi\lambda} \left[ \ln \frac{A}{d} - 1,43 \right] \quad (1)$$

Здесь  $\lambda=5,15 \text{ \AA}$  – длина проекции мономерной единицы на направление молекулярной цепи,  $P=5,11$ ,  $k$  – константа Больцмана. Зависимость  $\frac{D_0 Z \eta_0}{kT}$  от  $Z^{1/2}$  представлена на рис. 4.

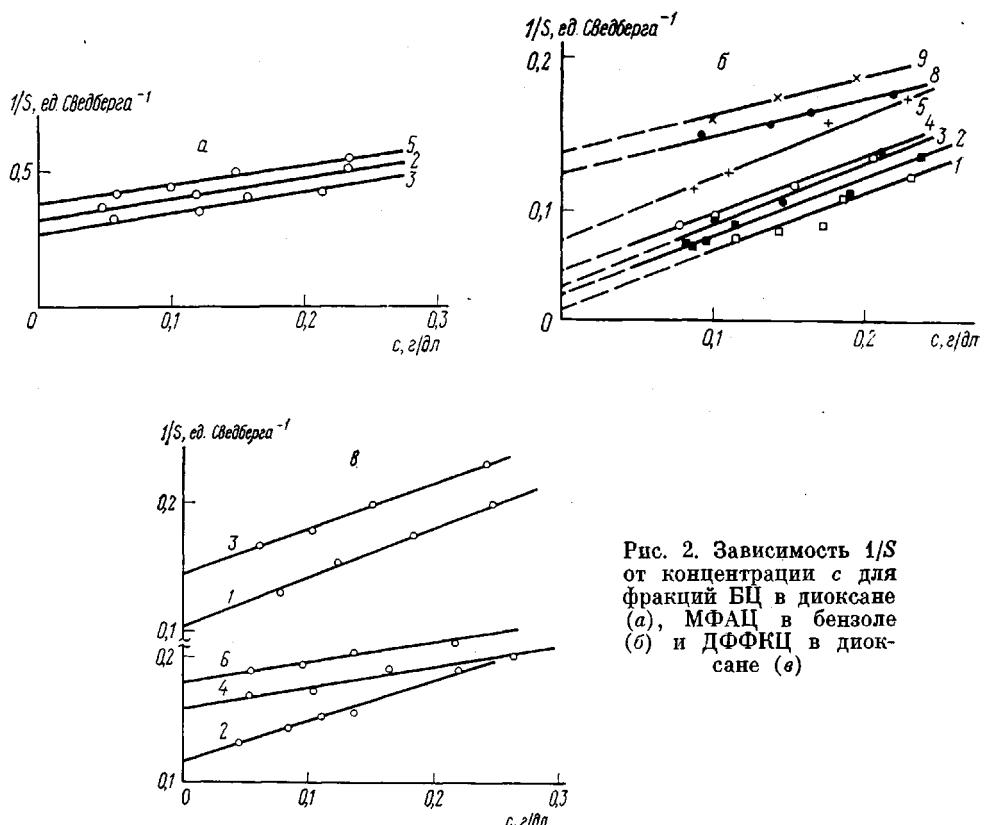


Рис. 2. Зависимость  $1/S$  от концентрации  $c$  для фракций БЦ в диоксане (а), МФАЦ в бензоле (б) и ДФФКЦ в диоксане (в)

Наклоны соответствующих прямых (пропорциональные  $A^{-1/2}$ ) лежат в пределах от  $6 \cdot 10^5$  до  $5 \cdot 10^5$ . Это соответствует значениям  $A$  от 200 до  $300 \text{ \AA}$ . Поэтому среднее значение длины сегмента  $A$  принято нами для всех трех эфиров равным  $(240 \pm 60) \text{ \AA}$ . Число мономерных единиц в сегменте Куна  $s = A/\lambda = 46 \pm 12$ . Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат (по которому можно оценить значение поперечника цепи  $d$ ), равна  $(1-4) \cdot 10^6$ , среднее значение  $d = (20 \pm 5) \text{ \AA}$ . Значение  $A$  для исследованных БЦ, МФАЦ и ДФФКЦ, в 10 и более раз превосходящее величину, характерную для гибкоцепных макромолекул, указывает на высокую равновесную жесткость макромолекул изученных эфиров целлюлозы и их принадлежность к классу жесткоцепных полимеров [16]. Подобные величины  $A$  были получены ранее для других эфиров целлюлозы [2-8].

Таким образом, различные по химической структуре заместители в молекулах БЦ, МФАЦ и ДФФКЦ при данных степенях замещения не оказывают существенно различного влияния на равновесную жесткость молекулярных цепей эфиров целлюлозы в растворах.

#### Параметры уравнений типа Марка – Куна и характеристики жесткости

Полимер	R	$x$	M	$\bar{v}$
БЦ в диоксане	$-\text{COC}_6\text{H}_5$	$2,3 \pm 0,1$	$(51-600) \cdot 10^3$	0,768
МФАЦ в бензоле	$-\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$2,6 \pm 0,2$	$(0,15-4) \cdot 10^6$	0,674
ДФФКЦ в диоксане	$-\text{CONHPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	$2,3 \pm 0,5$	$(30-1700) \cdot 10^3$	0,668

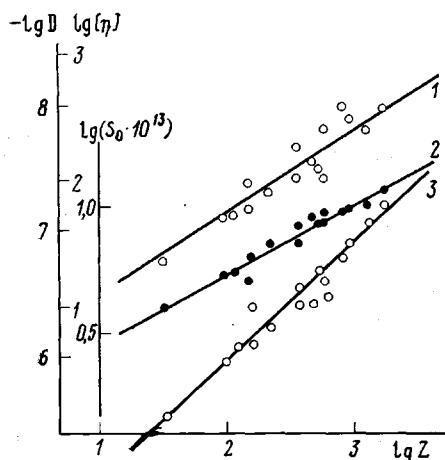


Рис. 3

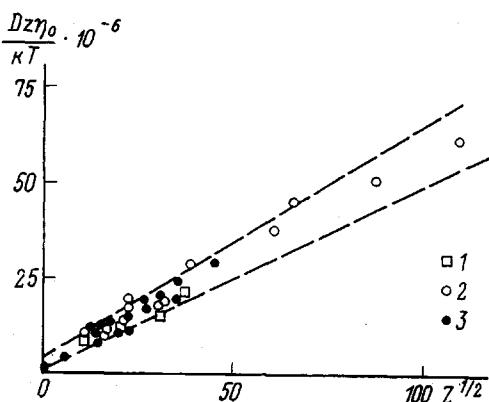
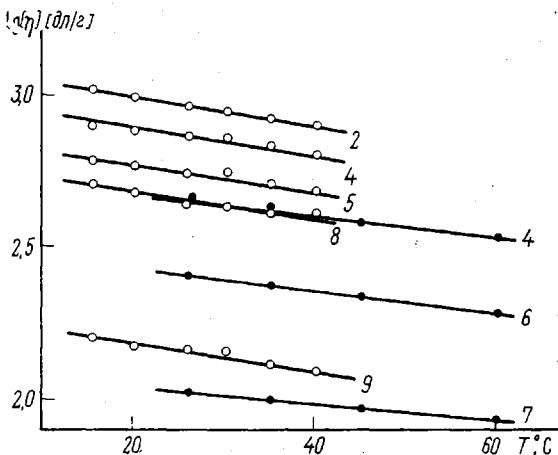


Рис. 4

Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  (1), коэффициентов диффузии  $D$  (2) и седиментации  $S$  (3) фракций ДФФКЦ в диоксане

Рис. 4. Зависимость  $DZ\eta_0/kT$  от  $Z^{1/2}$  для БЦ в диоксане (1), МФАЦ в бензоле (2) и ДФФКЦ в диоксане (3); пунктирные прямые соответствуют крайним случаям экстраполяции этой прямолинейной зависимости

Рис. 5. Изменение характеристической вязкости фракций БЦ в диоксане (4, 6, 7) и фракций МФАЦ в бензоле (2, 4, 5, 8, 9) с температурой



Так же как и для других производных целлюлозы, характеристическая вязкость растворов БЦ и МФАЦ уменьшается с температурой (рис. 5). Отрицательные температурные коэффициенты, описывающие эти изменения, оказываются близкими к полученным для других эфиров целлюлозы, а именно:  $\Delta \ln [\eta]/\Delta T = -0,003$  (БЦ) и  $-0,004$  (МФАЦ).

Наблюдаемое повышение  $[\eta]$  с падением температуры может объясняться увеличением жесткости молекулярных цепей с понижением температуры, что является характерным свойством жесткоцепных полимеров [17].

Таблица 2

для полимеров БЦ, МФАЦ и ДФФКЦ общей формулы  $(C_6H_{10}O_2(OR)_x(OH)_{3-x})_n$

$a$	$b$	$K_\eta$	$K_D \cdot 10^6$	$K_S \cdot 10^{14}$	$A, \text{ \AA}$	$s$	$d, \text{ \AA}$	$\sigma$
0,70	0,66	3,47	5,75	2,69	$240 \pm 60$	$46 \pm 12$	$20 \pm 5$	$4,5 \pm 0,5$
0,70	0,57	1,86	7,08	4,37	$240 \pm 60$	$46 \pm 12$	$20 \pm 5$	$4,5 \pm 0,5$
0,75	0,56	1,41	3,02	2,90	$240 \pm 60$	$46 \pm 12$	$20 \pm 5$	$4,5 \pm 0,5$

Полученные значения длины сегмента  $A$  можно сравнить с параметрами равновесной жесткости молекулярной цепи эфиров целлюлозы, которые могут быть вычислены из статистических размеров полиглюкозидной цепи. Источником гибкости последней является внутреннее вращение вокруг двух связей ОС кислородного мостика, соединяющего два соседних глюкозных цикла цепи. Валентный угол  $\pi - \vartheta$  между соседними связями вращения равен  $110^\circ$ . Как известно [18, 19], для вычисления статистических размеров полиглюкозидной цепи ее мономерное звено заменяют двумя виртуальными параллельными связями  $l=2,7 \text{ \AA}$ , вокруг которых осуществляется вращение, и одной  $b=1,45 \text{ \AA}$ , нормальной к ним, вокруг которой вращения нет. Средний квадрат расстояния между концами такой цепи при полной свободе вращения вычисляется из соотношения [19]

$$\bar{h}_f^2 = Z[b^2 + 4l^2(1+\cos\vartheta)(1-\cos\vartheta)] \quad (2)$$

Длина сегмента целлюлозной цепи при полной свободе вращения равна

$$A_f = \bar{h}_f^2 / Z\lambda = \bar{h}_f^2 / \left( 2l \cos \frac{\vartheta}{2} + b \sin \frac{\vartheta}{2} \right) Z \quad (3)$$

Сопоставление соотношений (2) и (3) и подстановка значений  $b$ ,  $l$  и  $\vartheta$  дают  $A_f = 12 \text{ \AA}$ . Эта величина намного меньше экспериментальных значений  $A$ , полученных выше для трех исследованных эфиров целлюлозы. Сравнение  $A$  и  $A_f$  позволяет определить параметр заторможенности внутреннего вращения  $\sigma = (A/A_f)^{1/2}$ . Значение  $\sigma$  приведено в табл. 2. Эта величина соответствует значениям  $\sigma$ , полученным разными исследователями для других производных целлюлозы [19].

Обращает на себя внимание факт высокой заторможенности вращения в цепях производных целлюлозы по сравнению как с гибкоцепными линейными полимерами (где  $\sigma$  обычно не превосходит 3 [20]), так и с жесткоцепными циклосодержащими ароматическими полимерами (где  $\sigma$  не превосходит 2 [21, 22]). Поскольку от последних эфиры целлюлозы отличаются прежде всего наличием сложных боковых радикалов, повышенную заторможенность в целлюлозных цепях естественно приписать взаимодействию этих радикалов. Однако известно [19], что взаимодействие даже очень массивных боковых групп (гребнеобразные молекулы), если они не образуют вторичных внутримолекулярных структур, не увеличивает значение  $A$  более чем в 2–3 раза и, следовательно, не приводит к возрастанию  $\sigma$  более чем в 1,5–2 раза.

Поэтому аномально большие значения  $\sigma$  у эфиров целлюлозы следует рассматривать как показатель специфически сильного взаимодействия между их боковыми радикалами, возникающего за счет образования внутримолекулярных водородных связей. На это же указывают значительные изменения равновесной жесткости целлюлозной цепи при переходе от одного растворителя к другому [3], так же как уменьшение жесткости цепи с повышением температуры, наблюдавшееся как в этой работе, так и в ряде других [17, 23].

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР.

Поступила в редакцию  
26 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Сб. Целлюлоза и ее производные под ред. З. А. Роговина, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 74, 80.
2. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, 207, 1173, 1972; Европ. Полимер. Ж., 9, 1, 1973.
3. С. Я. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина, А. В. Троицкая, В. И. Курлянкина, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 691, 1973.

4. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, П. Н. Лавренко, Л. И. Кученко, Европ. Polymer J., 10, 563, 1974; J. Polymer Sci., C 44, 217, 1974.
5. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ф. М. Алиев, Л. И. Кученко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1368, 1975.
6. Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, М. Г. Витовская, Э. У. Уринов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 2676, 1975.
7. Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. И. Кученко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., B17, 326, 1975; Faserforsch. und Textiltechn., 28, 117, 1977.
8. Л. Н. Андреева, В. Ю. Елоховский, Высокомолек. соед., B19, 111, 1977.
9. А. К. Хрипунов, О. П. Козьмина, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Ж. прикл. химии, 43, 2581, 1970.
10. Л. Г. Ревельская, А. К. Хрипунов, Н. И. Кленкова, Химия древесины, 1, 51, 1977.
11. Л. И. Кученко, А. Д. Киселев, С. Н. Данилов, Ж. прикл. химии, 10, 2308, 1967.
12. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; A9, 1249, 1967; A13, 2251, 1971.
14. П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, А. А. Горбунов, Высокомолек. соед., B18, 859, 1976.
15. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
17. P. J. Flory, O. K. Spritt, Jr. and D. K. Carpenter, J. Polymer Sci., 27, 231, 1958; A. И. Григорьев, В. Н. Згонник, О. З. Короткина, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., B17, 884, 1975.
18. H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 376, 1948.
19. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
20. Roamer Handbook, II Ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y., 1975.
21. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 1621, 1976.
22. В. Н. Цветков, В. В. Коршак, И. Н. Штеникова, Х. Раухбах, Е. С. Кронгауз, Г. М. Павлов, Г. Ф. Колбина, С. О. Цепелевич, Высокомолек. соед., A21, 83, 1979.
23. W. Burchard, Makromolek. Chem., 59, 16, 1963; 64, 110, 1963; 88, 11, 1965; A. K. Gupta, E. Marchal, W. Burchard, Macromolecules, 8, 843, 1975; П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. Н. Андреева, К.-И. Липов, Г. Даугченберг, Б. Филипп, Высокомолек. соед., A18, 2579, 1976.

---

## HYDRODYNAMICAL PROPERTIES AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF CERTAIN CELLULOSE ESTER MOLECULES IN SOLUTIONS

*Korneeva E. V., Lavrenko P. N., Urinov E., Khripunov A. K.,  
Kutsenko L. I., Tsvetkov V. N.*

### Summary

The translational diffusion, speed sedimentation and characteristic viscosity of the fractions of three ethers of cellulose are investigated — cellulose benzoate (the average substitution degree  $x=2.3$ ) in dioxane, cellulose monophenylacetate ( $x=2.6$ ) in benzene and cellulose diphenylphosphoncarbamate ( $x=2.3$ ) in dioxane. The relationships are obtained that relate the hydrodynamical characteristics of macromolecules with molecular masses. The estimation of the equilibrium rigidity of macromolecules of these cellulose esters in solutions made with the use of hydrodynamical theories for translational friction leads to the values of the Kuhn segment  $A=240\pm 60$  Å and the effective transversal dimension of chains  $d=20\pm 5$  Å that are reasonably correlated to the chemical structure of the macromolecules of cellulose esters. The comparison of the equilibrium rigidity of the macromolecules of cellulose esters investigated with the rigidity of macromolecules of both elastic — chain and rigid — chain polymers leads to the conclusion that the anomalously large value of the deceleration factor  $\sigma=4.5$  around chain bonds for cellulose esters should be considered as an index of strong interaction between side radicals resulting from the formation of intramolecular hydrogen bonds.