

УДК 541.64:539.199:547.458.82

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
МАКРОМОЛЕКУЛ И СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ
ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ**

Рыскина И. И., Вакуленко Н. А.

Изучены структурные превращения макромолекул триацетата целлюлозы при изменении температуры в специфически действующем растворителе — уксусной кислоте. При увеличении температуры до 50° отмечается увеличение равновесной термодинамической гибкости цепи и улучшение качества растворителя. Обнаружена температура (в области 50°), при которой в системе триацетат целлюлозы — уксусная кислота осуществляется конформационное превращение макромолекул, сопровождаемое фазовым переходом. Реологическими и электронно-микроскопическими исследованиями показаны изменения в структуре флукуационной сетки макромолекул, форме и размере надмолекулярных образований в растворе.

Исследование влияния температуры на молекулярную структуру и свойства растворов жесткоцепного полимера триацетата целлюлозы (ТАЦ), проявляющего в твердом состоянии конформационный полиморфизм, в уксусной кислоте (УК), специфически действующей на систему водородных связей в полимере, является неотложной и важной задачей, диктуемой запросами техники и практикой использования ТАЦ. Полиморфизм ТАЦ представляет еще одну возможность целенаправленного управления надмолекулярной структурой в процессах переработки полимера.

В литературе не имеется сведений, касающихся механизма возникновения различных морфологических форм кристаллизующегося из раствора ТАЦ, формирование молекулярной структуры которого происходит в системе ТАЦ — УК, образующейся в процессе ацетилирования целлюлозы. Температурные условия процесса, вероятно, определяют морфологию кристаллической структуры ТАЦ, что может вызываться специфическим действием УК, которая изменяет с температурой свою структуру и способность воздействия на систему водородных связей полимера [1].

Известно, что ТАЦ существует в двух кристаллических модификациях ТАЦ-I и ТАЦ-II, отличающихся конформационным состоянием макромолекул и их упаковкой в элементарной ячейке [2, 3]. Кристаллическая структура ТАЦ-I описывается ортогональной двухцепной элементарной ячейкой: две цепи упакованы с параллельной полярностью и связаны винтовой осью второго порядка, совпадающей с осями цепи. Структура ТАЦ-II имеет орторомбическую элементарную ячейку большего, чем ячейка ТАЦ-I, размера: полимерные цепи связаны по парам, в одной элементарной ячейке существуют две антипараллельные пары цепей [2]. Установлено различие структуры I и II по числу и характеру внутри- и межмолекулярных водородных связей [4]: в структуре II появляется дополнительная межмолекулярная водородная связь, наличие которой обуславливает большую термодинамическую устойчивость этой структуры, отличающейся меньшей слоистостью и способностью к набуханию [5].

Имеются определенные сведения, касающиеся корреляции свойств системы и структуры макромолекул полимеров, способных проявлять конформационный полиморфизм. Для ТАЦ обнаружено [6] различие в свойствах растворов ТАЦ-I и ТАЦ-II по вязкости, оптическому вращению, способности к застудневанию, объяснить которое можно, если предполо-

жить, что при растворении полимер неполностью диссоциирует на отдельные макромолекулы и, таким образом, раствор является частично структурированным и сохраняет память о структуре полимера. Предположение об ассоциации макромолекул ацетатов целлюлозы в разбавленных растворах высказывалось ранее [7] на основании анализа данных по среднеквадратичному радиусу, второму вириальному коэффициенту и характеристической вязкости как функций температуры и молекулярной массы. Степень разрушения межмолекулярных контактов в твердом ТАЦ зависит от полярности растворителя, изменяющейся с температурой. По-видимому, по этим причинам в разбавленных растворах ацетатов целлюлозы обнаруживается ряд характерных аномалий температурных зависимостей свойств, которые не удается наблюдать у гибкоцепных полимеров [8]. В жесткоцепном полимере теория предполагает более сложный механизм гибкости цепных молекул и состоит в деформации связей и валентных углов, помимо вращения вокруг валентных связей в гибкоцепном полимере [9].

В настоящей работе сделана попытка обнаружить конформационные превращения макромолекул ТАЦ в УК, происходящие под влиянием температуры, оценить изменение термодинамической гибкости цепи, взаимодействия полимер — растворитель, а также соответствующие изменения в надмолекулярной структуре растворов. С этой целью изучены температурные зависимости характеристической вязкости, удельного объема, оптического вращения, абсолютной вязкости растворов, сорбции растворителя, получены электронно-микроскопические снимки растворов. Рассчитаны термодинамическая равновесная гибкость макромолекул, вискозиметрическая постоянная Хаггинаса k' , показатель a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, являющийся мерой вытянутости макромолекулярного клубка.

Использовали промышленный образец ТАЦ и фракции, полученные методом дробного осаждения [10]. Молекулярную массу ТАЦ определяли с помощью вискозиметра Уббеледе в растворе бинарной смеси метиленхлорида и метилового спирта (9 : 1 по объему) и рассчитывали по уравнению Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = -K \cdot M^a$ ($K = 3,8 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,74$ [11]), содержание связанный уксусной кислоты — по ОСТ 6-85-444-78; вискозиметрическую константу — по уравнению Хаггинаса $\eta_{ud}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$.

Характеристики исходного образца и фракций приведены в таблице. Для приготовления растворов использовали ледянную УК, т. кип. 118,1°, n_D^{20} 1,370; растворы готовили по методике [12].

Для определения удельного объема растворов при разных температурах применяли дилатометры Флори [13], емкость 20–30 см³, радиус капилляра 0,03–0,04 см. В качестве ограничивающей жидкости использовали ртуть, коэффициент термического расширения которой (как и чистого растворителя) в исследованном диапазоне температур постоянен. Температура раствора изменялась на 2° за 1 сут. Точность измерения объема составляла 0,0002 см³. Дилатометрические исследования проведены с растворами ТАЦ — УК концентрации 0,37 г/дл в интервале температур 10–100°, а также чистой УК (холостой опыт).

Температурную зависимость оптического вращения растворов в интервале 20–80° измеряли с помощью автоматического спектрополяриметра марки СПУ-Е при длине волны 434 нм, источник света — ртутная лампа высокого давления ДРШ-250. Растворы с концентрацией 1 г/дл помещали в стеклянную термостатируемую кювету длиной 1 дм, с кварцевыми стеклами.

Для измерения сорбции (удерживаемый объем) паров растворителя полимером применяли метод обращенной газовой хроматографии. Исследования проводили с

Характеристика фракций образца ТАЦ

(Исходный образец: $[\eta] = 1,99$ дл/г, $M_v = 106 \cdot 10^3$, содержание связанный уксусной кислоты 61,4%)

| $[\eta]$, дл/г | $M_v \cdot 10^{-3}$ | Содержание связанный уксусной кислоты, % | $[\eta]$, дл/г | $M_v \cdot 10^{-3}$ | Содержание связанный уксусной кислоты, % | $[\eta]$, дл/г | $M_v \cdot 10^{-3}$ | Содержание связанный уксусной кислоты, % |
|-----------------|---------------------|--|-----------------|---------------------|--|-----------------|---------------------|--|
| 2,89 | 175,0 | 60,2 | 2,43 | 142,0 | 61,6 | 1,79 | 94,0 | 61,0 |
| 2,70 | 160,0 | 62,5 | 2,20 | 121,5 | 62,3 | 1,21 | 54,2 | 61,1 |
| 2,50 | 144,5 | 62,5 | 1,83 | 95,4 | 61,6 | 0,80 | 30,7 | 61,0 |

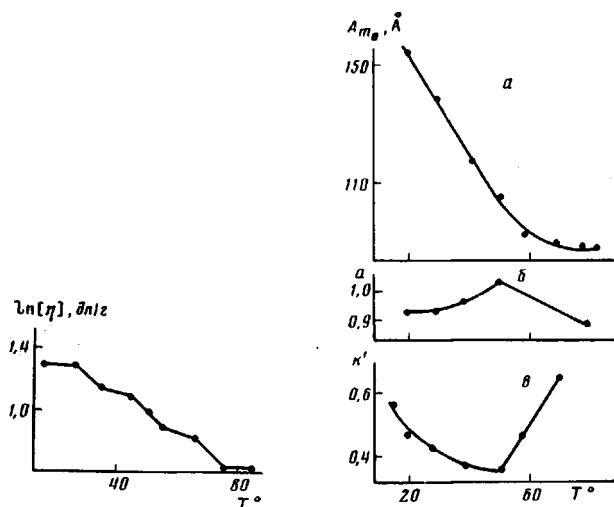


Рис. 1

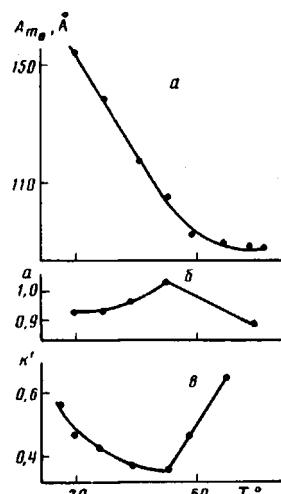


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость характеристической вязкости растворов ТАЦ – УК для фракции ТАЦ, $\bar{M}_v=142 \cdot 10^3$

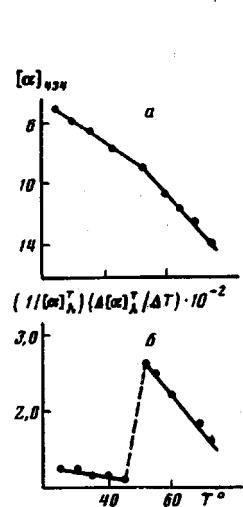


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости равновесной гибкости цепи A_{m_0} (а), показателя a в уравнении Марка – Кунна – Хаувинка (б) и вискозиметрической постоянной Хаггинса k' (в) в растворах ТАЦ – УК

Рис. 3. Температурная зависимость удельного оптического вращения растворов ТАЦ – УК (а) и параметра $\frac{1}{[\alpha]_M^T} \cdot \frac{\Delta[\alpha]_M^T}{\Delta T}$ растворов ТАЦ – УК (б)

помощью хроматографа ЛХМ-8Д с детектором по теплопроводности. Инертным носителем служила фракция 0,25–0,50 мм измельченного кварцевого стекла. Сорбентом являлись смеси кварцевого стекла с частицами полимера того же диаметра. Содержание полимера в смеси, определяемое прокаливанием отдельных проб при 800°, составляло 5, 10 и 20%. Пары ледяной УК являлись сорбатом. Удельную поверхность сорбента определяли методом тепловой десорбции аргона. Для смеси ТАЦ – кварц, содержащей 20% полимера, удельная поверхность равнялась 2,5 м²/г, для смеси ТАЦ – кварц, содержащей 10% полимера, удельная поверхность составляла 0,72 м²/г. Сорбент загружали в колонки из нержавеющей стали, длиной 1 м и диаметром 0,3 см. Газом-носителем служил азот. Хроматографические исследования проводили в интервале 40–150°. В результате исследования получены хроматограммы, по которым рассчитывали значения удельного удерживаемого объема (v_d) [14].

Электронно-микроскопические исследования реплик структуры растворов при 52, 53, 54, 55° проводили на электронном микроскопе марки «Tesla BS-500» просвечивающего типа с разрешающей способностью в 7 Å. Препарирование объекта осуществляли методом теплового прикрепления к подложке (слюде) [15]. Со слюды снимали самооттененные углеродно-платиновые реплики, которые отделяли от слюды и просматривали в микроскоп.

Реологические исследования растворов проводили с помощью вискозиметра Хенпилера, оценивали начальную вязкость η_0 растворов. Термодинамическую гибкость – длину сегмента Куна A – рассчитывали с использованием теории гидродинамических свойств червеобразной цепи [16].

Температурная зависимость характеристической вязкости. Для фракций, представленных в таблице, изучена температурная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (определенной в растворе УК), которая приведена на рис. 1. Во всех случаях наблюдаются большие отрицательные температурные коэффициенты $[\eta]$, характерные для растворов производных целлюлозы. В изученном температурном интервале для ТАЦ – УК эта зависимость нелинейна. С целью выяснения особенностей зависимости $\lg [\eta] = f(T)$ для растворов ТАЦ – УК оценивали влияние температуры на равновесную гибкость цепи (A_{m_0}) (рис. 2, а), показатель a в уравнении Марка – Кунна – Хаувинка (рис. 2, б), а также вискозиметрическую постоянную Хаггинса k' (рис. 2, в). На рис. 2 представлена температурная зависимость указанных характеристик ТАЦ с $\bar{M}_v=142,0 \cdot 10^3$; аналогичный вид имеет эта зависимость для всех остальных фракций.

Как видно из рис. 2, гибкость цепи полимера при 20–50° возрастает, а качество растворителя улучшается — значения k' уменьшаются.

Известно, что УК с температурой претерпевает сложные структурные превращения [1], которые изменяют ее растворяющую способность. При 20° структура жидкой УК в основном представляется в виде неполярных кольцевых димеров. Кроме них в жидкой фазе имеются полярные ассоциаты линейной формы (димеры, тримеры), а также мономеры. С повышением температуры происходит разрушение кольцевых димеров. При температуре >50° разрушение становится более интенсивным. Количественное соотношение различных структурных единиц меняется с температурой.

Можно предположить, что в результате сложных структурных превращений УК с повышением температуры становится более хорошим растворителем ТАЦ.

Параметр a , являющийся показателем вытягивания макромолекулярного клубка, при этом почти не изменяется. Несмотря на улучшение качества растворителя, возрастание гибкости цепи с температурой в области до 50°, значения характеристической вязкости уменьшаются. По-видимому, увеличение гибкости обязано разрушению внутримолекулярных водородных связей и нарушению ориентационного взаимодействия полимер — растворитель по мере роста температуры. С этими процессами связано увеличение энтропии системы, что находит отражение в улучшении качества растворителя — уменьшение значений k' . В области температур >50° характер температурной зависимости параметров k' и a изменяется в противоположном направлении, а значение $A_{m\theta}$ остается неизменным. Особенno следует подчеркнуть существенное уменьшение равновесной гибкости цепи до значений, равных 90 Å, не наблюдавших в других растворителях. Представляется, что это можно объяснить конформационными изменениями макромолекул и связанным с ними фазовым переходом, которые могут происходить в ТАЦ под влиянием УК, способной разрушать внутри- и межмолекулярные водородные связи. Такие фазовые превращения, как нам кажется, должны оказаться на изменении удельного объема раствора с температурой. В связи с этим представляло интерес изучить изменение оптического вращения (по которому можно прямо судить об изменении конформаций) и удельного объема растворов (по которому можно судить о фазовых переходах).

Температурная зависимость оптического вращения. Как оказалось (рис. 3), температурная зависимость удельного вращения $[\alpha]_D^T$ растворов ТАЦ — УК лежит в области отрицательных значений $[\alpha]$, при этом оптическое вращение линейно увеличивается с ростом температуры. Отмечается, что в области 50° угол наклона зависимости $[\alpha]_D^T = f(T)$ резко увеличивается. Изменение характера этой зависимости обязано влиянию температуры на соотношение конформационных форм макромолекул [17].

Параметр $\frac{1}{[\alpha]_D^T} \cdot \frac{\Delta [\alpha]_D^T}{\Delta T}$ (рис. 3, a), рассчитанный по зависимости $[\alpha]_D^T = f(T)$, скачкообразно меняется с температурой в области 50°, что свидетельствует о конформационном изменении макромолекул в этой области температур. Возрастание тангенса угла наклона зависимости $\frac{1}{[\alpha]_D^T} \cdot \frac{\Delta [\alpha]_D^T}{\Delta T}$ от температуры указывает на увеличение доли более оптически активных конформационных форм.

Температурная зависимость удельного объема. На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного объема коэффициента расширения $\Delta v_{уд}/\Delta T$ исследуемых растворов. Наблюдающееся скачкообразное изменение $v_{уд}$ при 53° свидетельствует о фазовом переходе в растворе при этой температуре. На рисунке видны также два релаксационных перехода. В чистой УК какие-либо превращения при этих температурах отсутствуют. Фазовый переход в растворе ТАЦ — УК совпадает с конформационным, наблюдаемым в той же области температур.

Исследование сорбции паров УК (метод обращенной газовой хрома-

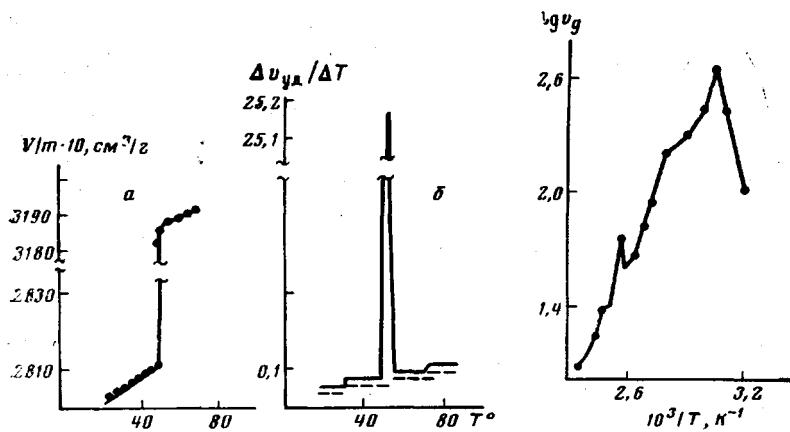


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости удельного объема $v_{yд}$ растворов ТАЦ – УК (а) и коэффициента расширения $\Delta v_{yд}/\Delta T$ (б)

Рис. 5. Температурная зависимость удельного удерживаемого объема v_g системы ТАЦ – УК

Рис. 5

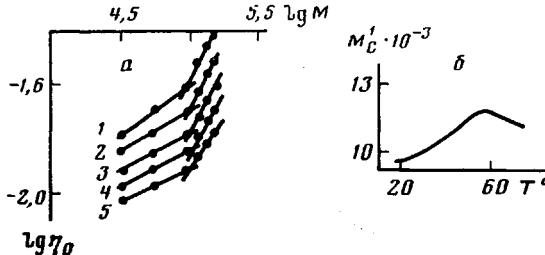


Рис. 6. Зависимость $\lg \eta_0$ от $\lg M$ полимера при 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 80° (5) для растворов ТАЦ – УК (а) и температурная зависимость M_c' для растворов ТАЦ – УК (б)

тографии). Этот метод позволяет определить сорбцию растворителя полимером и структурные изменения в полимере под влиянием температуры и наличия растворителя. На рис. 5 приведена зависимость $\lg v_g - f(1/T)$ для системы ТАЦ – УК. Как видно при повышении температуры наблюдается резкое возрастание v_g , достигающее максимума при 54°, выше которой значения v_g уменьшаются. Такой характер изменения сорбции с температурой обычно связывают с фазовым переходом в системе [18].

Реологические исследования структуры растворов при изменении температуры. Изучали зависимость начальной вязкости η_0 от молекулярной массы полимера в растворе ТАЦ – УК. Начальная вязкость возрастает с увеличением молекулярной массы (рис. 6, а), но при некотором критическом значении последней тангенс угла наклона зависимости увеличивается от 0,4 до 1,0, принимает значения, характерные для статистической сетки, образованной перекрывающимися клубками макромолекул. Значения критической молекулярной массы образования статистической сетки посредством перекрывания клубков M_c изменяются с температурой, как показано на рис. 6, б. Следует отметить корреляцию этой зависимости с температурной зависимостью равновесной гибкости цепи $A_{m\alpha}$, представленной на рис. 2, а. Для макромолекул большей гибкости наблюдаются большие значения M_c . Гибкость цепи не способствует возникновению межмолекулярных контактов между статистически перекрывающимися клубками. Для случая более гибкой цепи наблюдается образование более редкой сетки.

Электронно-микроскопические исследования растворов. На рис. 7 приведены снимки электронно-микроскопических реплик растворов ТАЦ – УК при температурах в области фазового перехода, из которых видно, что фор-

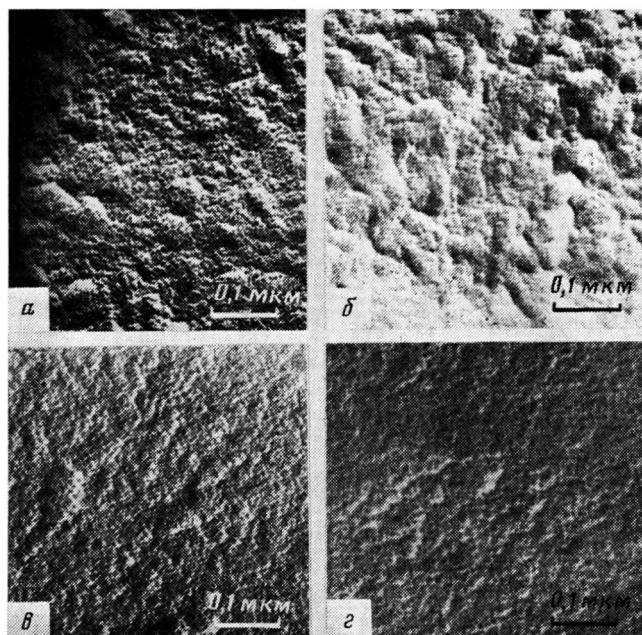


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки реплик с растворами ТАЦ – УК при 52 (а), 53 (б), 54 (в) и 55° (г)

ма и размер структурных образований существенно изменяются в области 53–54°. Результаты этих исследований подтверждают описанный выше структурный переход в растворах ТАЦ–УК в области 53°.

Таким образом, полученные результаты дают основание высказать предположение о полиморфных превращениях молекулярных спиральных структур ТАЦ, которые не диссоциируют до отдельных молекул при растворении в среде УК и ведут себя обычно в растворе как длинные тонкие стержни. Полярный растворитель УК, специфически действующий на систему водородных связей, способен вызвать конформационные изменения цепи, сопровождающиеся фазовым переходом в растворе. Полимер, выделенный из такой системы при температурах, расположенных по разные стороны от точки фазового перехода, по-видимому, должен иметь разную морфологию кристаллической структуры, что является предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Шахпаронов М. И., Касымходжаев Н. С., Левин В. В., Лупина М. И. Физика и физикохимия жидкостей: Сб. статей/Под ред. Шахпаронова М. И. М.: Изд-во МГУ, 1973, с. 11.
- Stipanovic A. J., Sarko A. Polymer, 1978, v. 19, № 1, p. 3.
- Roche E., Changy H., Boudeulle M., Marchessault R. H., Sundararajan P. Macromolecules, 1978, v. 11, № 1, p. 86.
- Kolpak F. J., Blackwell J. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 273.
- Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наук. думка, 1982, с. 72.
- Рыскина И. И., Федорова И. Ю. В кн.: Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1985, ч. 1, с. 127.
- Tanner D. W., Berry G. C. J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 941.
- Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974, т. 1.
- Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
- Вострилова В. Н., Короткова Т. Ф., Усманова Х. У. В кн.: Структура и модификация хлопковой целлюлозы/Под ред. Усманова Х. У. Ташкент: Фан, 1966, с. 46.
- Дымарчук Н. П., Корнилова Н. В., Талмуд С. Д. В кн.: Тр. Ленинград. технол. ин-та целлюлозно-бумажной пром-сти. Л., 1964, № 1, с. 144.
- Роговин З. Н., Рожанская Ф. М., Перепечкина Л. П. Хим. волокна, 1961, № 1, с. 48.
- Flory P., Garrett R. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 80, № 18, p. 4836.
- Тагер А. А., Кириллова Т. И., Иканина Т. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2543.

15. Стефанов С. Б. Биофизика, 1962, т. 7, № 6, с. 725.
16. Herst J. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 6, p. 1506.
17. Клабуновский Е. И. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 8, с. 1373.
18. Нестеров А. Е., Липагов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 47.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
6.VII.1985

**TEMPERATURE EFFECT ON CONFORMATIONAL CHANGES
OF MACROMOLECULES AND STRUCTURE OF SOLUTIONS
OF CELLULOSE TRIACETATE IN ACETIC ACID**

Ryskina I. I., Vakulenko N. A.

S u m m a r y

Structural transformations of cellulose triacetate macromolecules under the change of temperature in specific solvent – acetic acid – have been studied. An increase of temperature up to 50° is accompanied by increasing of the equilibrium thermodynamic flexibility and improving of the solvent quality. Near 50° there exists the temperature of the conformational transformation of macromolecules accompanied with the phase transition. The changes in the fluctuation network of macromolecules, in shape and size of supermolecular structures in solution have been shown by rheological and electron-microscopy studies.