

14. Umberger I. Q. // Photogr. Sci. and Engng. 1967. V. 11. № 6. P. 385.

15. Езринова Т. Н. Концентрирование веществ и действие ферментов в коацерватах. М., 1966.

Казанский инженерно-строительный
институт
Всесоюзный научно-исследовательский
киноФотоИнститут

Поступила в редакцию
31.VII.1986

УДК 541.64 : 539.199 : 547.458.81

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Лущик В. Б.,
Паутов В. Д., Петропавловский Г. А., Шек В. М.

При изучении структурообразования в растворах полимеров динамика полимерных цепей, особенно наносекундные релаксационные процессы, представляет интерес как индикатор, чувствительный к изменениям межмолекулярных взаимодействий в растворах полимеров, к конформационным превращениям макромолекул, к изменению их строения [1–3].

В настоящей работе проведено сравнительное изучение внутримолекулярной подвижности полимерных цепей целлюлозы и ее производных (метилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы с различными степенями замещения γ) в различных растворителях. Цель исследования — установление факторов (особенностей химического строения, состава и природы растворителя), влияющих на структурообразование в растворах целлюлозы и ее производных и на кинетическую гибкость полимерных цепей.

Для изучения динамики полимерных цепей целлюлозы в растворе необходимо найти условия, обеспечивающие ее растворимость хотя бы при низком содержании полимеров в растворе, и использовать метод, позволяющий изучать динамику полимерных цепей (наносекундные релаксационные процессы) в разбавленных растворах.

Эффективными растворителями целлюлозы оказались N-метилморфолин-N-оксид (ММО) и его смеси с ДМФА [4]. В качестве метода, позволяющего изучать наносекундные релаксационные процессы в макромолекулах при низком содержании полимера в растворе, был выбран метод поляризованной люминесценции [1–3, 5]. Как известно, этот метод требует ковалентного присоединения к макромолекулам исследуемых полимеров люминесцирующих меток определенного строения. Для получения целлюлозы и ее производных с ковалентно присоединенными люминесцирующими метками антраценовой структуры разработан и использован метод, основанный на взаимодействии 9-антрилметилизоцианата с гидроксильными группами макромолекул [6]. Исследовали микрокристаллическую целлюлозу (степень полимеризации 165), ацетилцеллюлозу (степень замещения 0,55 и 2,53), метилцеллюлозу (степень замещения 1,85). Содержание люминесцирующих меток в полимерных цепях целлюлозы и ее производных — одна метка на 1000–3000 звеньев полимера. Растворитель, используемый для растворения целлюлозы, ММО-1 H₂O ($T_{п.л.}=72^\circ$) был получен по методу, описанному в работе [7], и очищен многократной кристаллизацией в люминесцентно чистом ДМФА. Чтобы предотвратить кристаллизацию ММО в смесях с ДМФА, использованных для растворения целлюлозы и ее производных, при охлаждении до 25° в состав растворителя добавляли воду в количестве 2 вес. % ([H₂O]/[ММО]=0,3) [8]. Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимера, определяли с помощью уравнения

$$\tau = (1/P_0' + 1/3) 3\tau_\phi / (1/P - 1/P_0'),$$

где P (поляризация люминесценции раствора меченого полимера) определяли, как описано в работе [5]; τ_ϕ — длительность флуоресценции) измеряли на фазовом флуориметре ИФ-39; $1/P_0'$ — параметр, характеризующий амплитуду высокочастотных движений люминесцирующей метки [1, 2]. Для сравнения времен релаксации, определенных для полимеров в растворителях разной вязкости, значения τ приводили

к одному значению вязкости растворителя ($\eta_{\text{пр}}=0,38 \text{ сП}$), с помощью уравнения

$$\tau^{\text{пр}} = \tau \frac{\eta_{\text{пр}}}{\eta}$$

Изучение внутримолекулярной подвижности (ВМП) в смесях ММО — ДМФА в разбавленных растворах с помощью метода поляризованной люминесценции позволило обнаружить высокую кинетическую гибкость полимерных цепей целлюлозы, сопоставимую с кинетической гибкостью ПММА в хороших растворителях (табл. 1). Изучение ВМП целлюлозы

Таблица 1

Времена релаксации $\tau^{\text{пр}}$ в растворе и значения $1/P_0'$
при разных температурах, а также $\tau^{\text{пр}}$ для ПММА
в хорошем растворителе при 25°
($\eta_{\text{пр}}=0,38 \text{ сП}$, концентрация полимера 0,15%)

T°	$1/P_0'$	$\tau^{\text{пр}}, \text{нс}$	
	МКЦ * в ДМФА : ММО = 50 : 50%	ПММА в метилацетате	
25	14	$2,9 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,3$
40	17	$3,0 \pm 0,3$	—
60	21	$2,9 \pm 0,3$	—
80	28	$3,0 \pm 0,3$	—

* Микрокристаллическая целлюлоза.

Таблица 2

Времена релаксации $\tau^{\text{пр}}$ для целлюлозы и АЦЦ
с разными степенями замещения γ в ДМФА и в смеси
ДМФА — ММО
(25° ; $\eta_{\text{пр}}=0,38 \text{ сП}$; концентрация полимера 0,15%;
все исследуемые растворы полимеров перед измерениями
прогревали в течение 15–20 мин при 60 – 80°)

Полимер	$\tau^{\text{пр}}, \text{нс}$	
	ДМФА : ММО = = (50 : 50%)	ДМФА
Целлюлоза $\gamma=0$	$2,9 \pm 0,3$	Не растворяется
Ацетилцеллюлоза $\gamma=0,55$	$3,4 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$
Ацетилцеллюлоза $\gamma=2,53$	$3,0 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$

при разных температурах показало, что наблюдаемый релаксационный процесс не зависит от температуры (параметром, чувствительным к изменению температуры, оказывается лишь амплитуда движения самой метки или характеризующая ее величина $1/P_0'$) (табл. 1). Этот результат может означать, что наносекундными временами описывается крутильно-колебательное движение участков полимерных цепей. Представленные данные показывают, что в молекулах целлюлозы с высокой термодинамической жесткостью [9] возможны наносекундные релаксационные процессы.

Анализ данных, полученных для эфиров целлюлозы в смеси ДМФА — ММО, показывает, что молекулы всех исследованных производных целлюлозы, как и молекула самой целлюлозы, имеют в ДМФА — ММО высокую кинетическую гибкость, практически не зависящую ни от строения заместителей, ни от степени замещения γ при изменении γ в ряду значений 0; 0,55; 2,53 (табл. 2). Напротив, при переходе от смешанного растворителя ДМФА — ММО к ДМФА без добавок ММО (такой переход возможен

для эфиров целлюлозы и невозможен для целлюлозы) влияние степени замещения γ на кинетическую гибкость производных целлюлозы становится заметным (табл. 2). Из сопоставления значений времен релаксации для ацетилцеллюлозы (АЦЦ) с различными степенями замещения γ становится очевидным роль добавок ММО и влияние различных степеней замещения на внутреннюю структуру молекул АЦЦ. Кинетическая гибкость молекул АЦЦ при высоких степенях замещения ($\gamma=2,53$) оказывается такой же высокой не только в смесях ДМФА — ММО, но и в ДМФА без добавок ММО.

Напротив, в молекулах АЦЦ с низкой степенью замещения ($\gamma=0,55$) в ДМФА без добавок ММО проявляется существенная внутримолекулярная заторможенность по сравнению с динамикой полимерных цепей в смесях ДМФА — ММО, т. е. заторможенность в цепях АЦЦ в ДМФА уменьшается с увеличением γ (табл. 2). Полученные данные показывают, что причиной внутримолекулярной заторможенности в молекулах АЦЦ в ДМФА являются межзвенные водородные связи, которые разрушаются при добавлении ММО и последующем прогревании (табл. 2). Вероятность образования таких связей уменьшается при увеличении γ , т. е. при уменьшении доли гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей.

Высокая степень замещения ($\gamma=2,53$) в молекулах АЦЦ обеспечивает растворимость этого полимера в различных органических растворителях, что позволило провести сопоставление времен релаксации для АЦЦ в различных средах. Анализ результатов, представленных ниже, показывает, что наибольшая кинетическая гибкость в молекулах АЦЦ с $\gamma=2,53$ при 25° , $\eta_{pr}=0,38$ сП, концентрации полимера 0,15% наблюдается в ДМФА, тогда как в других органических растворителях (хлороформ, метилацетат) наносекундные релаксационные процессы оказываются более заторможенными.

	$\tau^{pr} \pm 0,3$, нс	2,4	3,0	4,5	4,4	5,1
Растворитель	ДМФА	ДМФА : ММО	Дихлорметан	Хлороформ	Метилацетат (60 : 40)	

Высокие значения времен релаксации для всех водорастворимых производных целлюлозы в воде по сравнению с временами релаксации для растворов тех же полимеров в органическом растворителе (ДМФА) могут быть связаны с тем, что в водных растворах эфиров целлюлозы становится значительным вклад гидрофобных взаимодействий неполярных групп полимерных цепей. Отметим также, что времена релаксации производных целлюлозы в водных растворах заметным образом зависят от содержания полимера в растворе, что связано с существенным изменением вклада межцепных контактов и их влиянием на внутримолекулярную подвижность. Для эфиров целлюлозы с высокими степенями замещения этот вклад оказывается менее существенным, чем для эфиров целлюлозы с низкими степенями замещения (табл. 3).

Таблица 3

Времена релаксации τ^{pr} производных целлюлозы в воде при различном содержании полимера в растворе и в ДМФА (25° ; $\eta_{pr}=0,38$ сП)

Полимер	Вода		ДМФА	
	c, вес.%	τ^{pr} , нс	c, вес.%	τ^{pr} , нс
Ацетилцеллюлоза ($\gamma=0,55$)	0,1	18 ± 1	0,15	$5,0 \pm 0,3$
	0,2	28 ± 1		
	0,4	33 ± 1		
Метилцеллюлоза ($\gamma=1,85$)	0,5	23 ± 1	—	—

Примечание. c — концентрация полимера.

Эти данные означают, что в формировании межцепных контактов в водных растворах эфиров целлюлозы наряду с гидрофобными взаимодействиями неполярных групп существенную роль играют межмолекулярные водородные связи. Данные, полученные для карбоксилсодержащих полисахаридов — пектата и пектината [9], также показывают, что при замене части карбоксильных групп, способных участвовать в образовании водородных связей, в молекулах пектата на метилкарбоксилатные в молекулах пектината уменьшается структурообразующая роль водородных связей. Это проявляется в увеличении кинетической гибкости молекул пектината по сравнению с кинетической гибкостью молекул пектата.

Таким образом, изучение внутримолекулярной подвижности полимерных цепей целлюлозы и ее производных в различных растворителях позволило установить условия, в которых молекулы целлюлозы, как и молекулы производных целлюлозы различного химического строения, имеют высокую кинетическую гибкость, а также определить факторы, влияющие на структурообразование в растворах производных целлюлозы и на кинетическую гибкость полимерных цепей производных целлюлозы с различными степенями замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anufrieva E. V., Gotlib Yu. Ya. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 40. P. 1.
2. Anufrieva E. V. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 533.
3. Anufrieva E., Krakovyak M. // Physical Optics of Dynamic Phenomena and Processes in Macromolecular Systems/Ed. by Sedláček B. Berlin, N. Y., 1985. P. 251.
4. Franks N. E., Varga J. K. Pat. 4145532 USA. 1979.
5. Ануфриева Е. В. // Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982. С. 77.
6. Krakovyak M. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
7. McCorsley C. C. Pat. 4144080 USA. 1979.
8. Платонов В. А., Белоусов Ю. Я., Пожалкин И. С., Зенков И. Д., Куличихин В. Г. // Хим. волокна. 1983. № 1. С. 27.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 288.
10. Ануфриева Е. В., Некрасова Т. Н., Браудо Е. Е., Krakovyak M. Г., Лущик В. Б., Толстогузов В. Б., Юрьев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2347.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VIII.1986

УДК 541.64 : 539.2 : 532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Бартенев Г. М., Барышев И. И., Курмакова И. Н.,
Скворцов А. Г., Кабанов Н. М., Огарев В. А.

В работе [1] реологическим методом показано, что при определенных концентрациях в зависимости от природы растворителя и молекулярной массы в растворах эпоксидных олигомеров образуются ассоциаты и сетчатая структура из них. В последнее время опубликованы работы [2—4], посвященные применению нового структурного метода позитронной спектроскопии для изучения агрегации в мицеллярных растворах. В настоящей работе метод позитронной спектроскопии использован для исследования структурообразования в растворах эпоксидных олигомеров.

Объектами исследования служили растворы (0—50 вес.%) эпоксидного олигомера Э-05К ($M_n=3 \cdot 10^3$; $M_w/M_n=1,95$) в этилцеллозольве и ДМФА. Растворы готовили растворением навески эпоксидного олигомера при комнатной температуре в соответствующем количестве растворителя.

Для исследования структурообразования в растворах использовали метод изменения угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов.