

УДК 541.64 : 539.199 : 547.458.82

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ
ТРИАЦЕТАМЕТИЛОЛЦЕЛЛЮЗЫ ПО ДАННЫМ
ДИФФУЗИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА
И ВИСКОЗИМЕТРИИ**

Погодина Н. В., Мельников А. Б., Богатова И. Н.,
Степченкова Т. А., Денисов В. М., Козлов И. Л.,
Захаров В. И., Цветков В. Н.

Методами поступательной диффузии, скоростной седиментации, вискозиметрии исследованы конформационные свойства молекул триацетаметилолцеллюзы со средней степенью замещения по метилольным группам $MS=4,5$ в ДМФА в интервале $M=(1,8-111,0)\cdot 10^4$. Получены уравнения типа Марка – Куна – Хаувинка $[\eta]=2,0\cdot 10^{-3} M^{0,98\pm 0,03} \text{ см}^3/\text{г}$, $D_0=5,10^{-4} M^{-0,67\pm 0,02} \text{ см}^2/\text{с}$, $S_0=7,5\cdot 10^{-15} M^{0,33\pm 0,01} \text{ с}$, средние значения гидродинамического инварианта $A_0=(3,60\pm 0,20)\cdot 10^{-10} \text{ эрг}/\text{град}\cdot \text{моль}^{1/2}$ и безразмерного параметра $\gamma=0,6\pm 0,1$, параметры полидисперсности образца $M_w/M_n=2,04$; $M_z/M_w=1,44$. С использованием теории гидродинамических свойств червеобразных цепей проведена оценка сегмента Куна $A=(420\pm 40)\cdot 10^{-8} \text{ см}$ и гидродинамического диаметра цепи $d=(10\pm 3)\cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Определение молекулярных характеристик целлюлозы в растворах наталкивается на значительные трудности, связанные как с механизмом растворения целлюлозы в многокомпонентных растворителях, ведущим к образованию комплексов, так и с деструкцией его молекул, проявляющейся особенно сильно в концентрированных минеральных кислотах [1]. В связи с этим сведения о молекулярных характеристиках целлюлозы получают косвенным путем, исследуя ее разнообразные эфиры, легко растворимые до молекулярного уровня в органических растворителях. Однако процесс этерификации целлюлозы, как правило, сопровождается значительной деструкцией ее цепи, что изменяет молекулярно-весовые характеристики исходного образца целлюлозы. Поэтому проблема перевода целлюлозы в раствор без деструкции цепи весьма актуальна.

Есть основания полагать, что перспективная система, растворяющая целлюлозу без значительной деструкции цепи, – система формальдегид – полярный амидный растворитель [2–5]. При действии на целлюлозу формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ происходит образование метилолцеллюлозы. Последняя, однако, является неустойчивым соединением, склонным к отщеплению метилольных групп, что приводит к потере растворимости целлюлозы. Для предотвращения этого метилолцеллюлоза подвергается ацетилированию с образованием устойчивого триацетата метилолцеллюлозы (ТАМЦ). Имеющиеся литературные сведения по изучению ТАМЦ в растворах ограничиваются спектральными исследованиями структуры полимера [3–5]. Сведения о молекулярных характеристиках ТАМЦ отсутствуют. Настоящая работа посвящена определению молекулярных параметров ТАМЦ в растворах методами вискозиметрии, диффузии и седиментации.

Образец ТАМЦ получали на основе древесной целлюлозы Светогорского ЦБК в системе формальдегид – ДМФА по модифицированной методике, позволяющей регулировать процесс термического разложения параформа $\text{HO}(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ и скорость прохождения газообразного формальдегида через реакционную смесь, что является необходимым условием полного растворения целлюлозы. Использование в качестве

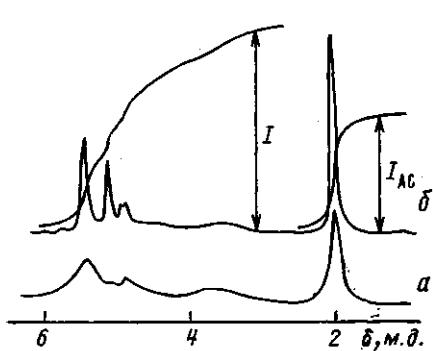


Рис. 1

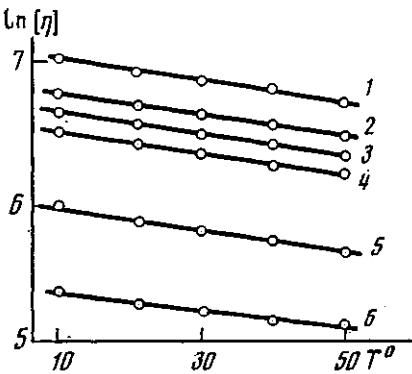


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ПМР триацетата метилолцеллюлозы в ТФУК при концентрации полимера $2 \cdot 10^{-2}$ г/см³ для свежеприготовленного раствора при 65° (a) и раствора, выдержанного при 21° в течение недели (b)

Рис. 2. Температурная зависимость $[\eta]$ для растворов в ДМФА фракций ТАМЦ 3 (1), 2 (2), 10 (3), 6 (4), 16 (5) и 20 (6)

растворителя ДМФА предпочтительно с нашей точки зрения, поскольку позволяет вести ацетилирование метилолцеллюлозы непосредственно в растворе. Для удаления адсорбционной воды образец целлюлозы и параформ подвергали тщательной вакуумной осушке в течение нескольких часов, а ДМФА — вакуумной перегонке при 65–70°.

В два термостойких сосуда емкостью 15–20 мл, соединенных вместе единным выходом, помещали по 3 г высущенного парафина и добавляли по 3 мл силиконового масла. Перемешиванием масла с парафином смесь доводили до однородного состояния, после чего сосуды помещали в глицериновую баню, нагретую до 160–170°. Возгоняющийся парафин пробульчивали при интенсивном перемешивании через смесь целлюлозы (0,1 г) и ДМФА (40 мл), нагретую до 85°. Образующийся при этом прозрачный раствор метилолцеллюлозы термостатировался в глицериновой бане при 130–140° в течение 2–3 мин для удаления избытка формальдегида и охлаждения до комнатной температуры с последующим ацетилированием метилолцеллюлозы стандартным способом. Растворение целлюлозы по предложенной методике обеспечило получение образца ТАМЦ, образующего молекулярно-дисперсные, стабильные растворы в ДМФА.

Образец ТАМЦ фракционировали при 293 К методом дробного осаждения в системе ДМФА (растворитель) — дистилловый эфир (ДЭЭ) (осадитель). Концентрация ТАМЦ в ДМФА составляла $0,5 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Фракции выделяли препаративным центрифугированием в течение 1 ч с последующей промывкой смесью ДМФА — ДЭЭ и высушиванием до постоянного веса. В результате исходный образец ТАМЦ был расфракционирован с выходом 98% в общей сложности на 32 фракции. Химическая структура полимера $[C_6H_{10}O_2(OCH_2)_x(OCOCH_3)_3]_n$, где $x = MS$ — содержание метилольных групп в глюкозидном цикле, подтверждена спектральными исследованиями ИК- и ПМР-спектров его растворов в хлороформе и трифтормускусной кислоте (ТФУК), ИК-спектры не обнаружили гидроксильных групп в цепи, что свидетельствует об их полном замещении. Спектры ПМР получены на спектрометре «JEOL C-60HL» (60 МГц) при 25–65°. На рис. 1 приведен спектр 2%-ного раствора триэфира целлюлозы в ТФУК. Интенсивный синглетный сигнал (~2 м.д.) обусловлен тремя группами $O-CO-CH_3$, на каждое повторяющееся звено целлюлозы; метилольные группы $-CH_2-O-$ дают сигнал и в области 5–5,5 м.д., а семь протонов глюкозидного цикла обуславливают поглощение в области 3–5 м.д. Содержание метилольных групп MS в глюкозидном цикле определяли из сравнения интегральных интенсивностей сигналов по формуле

$$MS = \frac{9I - 7I_{AC}}{2I_{AC}}, \quad (1)$$

где I — интенсивность сигналов всех протонов повторяющегося звена, кроме ацетатных; I_{AC} — интенсивность сигналов протонов трех ацетатных групп.

Исследованные фракции и нефракционированный образец в хлороформе и ТФУК дают совпадающие спектры и характеризуются в пределах экспериментальной погрешности одинаковым числом метилольных групп на глюкозидный цикл $MS = 4,5 \pm 0,5$.

Идентичность спектров фракций и исходного образца ТАМЦ свидетельствует о том, что фракционирование проведено по ММ при сохранении постоянного значения степени замещения глюкозидной цепи. Хотя процесс образования ТАМЦ не исключ

чает возможности присутствия низкомолекулярных полиоксиметиленов [4, 5], однако предварительная тщательная препаративная обработка, переосаждение и отмыка фракций позволяет отнести значение $MS=4,5$ к целлюлозной цепи. Полученное значение $MS=4,5$ несколько отличается от величин MS , определенных в работах [4, 5]; кроме того, оно остается постоянным с течением времени (рис. 1) и при вариации растворителя (хлороформ, ТФУК). Отмеченный факт может быть связан с модификацией методики получения ТАМЦ, приводящей к стабильным, хорошо растворимым образцам ТАМЦ, характеризующимся повышенным содержанием метилольных групп.

Гидродинамические свойства молекул ТАМЦ исследовали в ДМФА квалификации ч. с плотностью $\rho_0=0,946 \text{ г/см}^3$, вязкостью $\eta_0=0,809 \cdot 10^{-2} \text{ г (с·см)}^{-1}$ при 298 К и $\rho_0=0,950 \text{ г/см}^3$, $\eta_0=0,846 \cdot 10^{-2} \text{ г (с·см)}^{-1}$ при 294 К. Характеристическую вязкость $[\eta]=\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta-\eta_0}{\eta_0 c}$ (η_0 и η — вязкость растворителя и раствора при концентрации c)

измеряли при 294 К в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения ДМФА $\tau_0=70$ с. Значения характеристических вязкостей $[\eta]$ и констант Хаггинаса K' представлены в таблице. Среднее по фракциям значение $K'=0,43$. Изучение температурной зависимости $[\eta]$ (рис. 2) обнаружило отрицательный температурный коэффициент $\delta = \frac{d \ln [\eta]}{dT} = -(0,73 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ град}^{-1}$ (таблица), что является характерным свойством всех жесткоцепных полимеров [6], в том числе производных целлюлозы [6, 7] и хитина [8].

Измерения коэффициентов поступательной диффузии D молекул ТАМЦ выполняли на поляризационном диффузометре [9] с величиной двоения шпаторов 0,10 см в кювете с тефлоновым вкладышем, длина которого по ходу светового луча 3 см. Концентрационную зависимость коэффициента диффузии $D(c)$ исследовали в интервале концентраций полимера $c=(0,16-0,34) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$; она практически отсутствовала (рис. 3). Поэтому коэффициенты диффузии D , полученные при конечных концентрациях, принимали за экстраполированные на нулевую концентрацию D_0 . Обра-

Гидродинамические характеристики молекул ТАМЦ в ДМФА при 25°

| Фракция, № | $[\eta] \cdot 10^{-2}$ (при 21°), см ² /г | K' | $D_0 \cdot 10^7$, см ² /с | $S_0 \cdot 10^{10}$, с | γ | $M_{SD} \cdot 10^{-4}$, г/моль | $A_0 \cdot 10^{10}$, эр/град. · моль ^{1/2} | dn/dc , см ³ /г | $\delta \cdot 10^2$, град ⁻¹ |
|------------|--|------|--|----------------------------|----------|------------------------------------|--|---------------------------------|---|
| 1 | 12,00 | 0,62 | 0,47 | 6,54 | 0,44 | 111,0 | 3,03 | 0,027 | |
| 2 | 13,50 | 0,60 | 0,58 | 6,25 | 0,66 | 96,0 | 3,17 | 0,029 | 0,68 |
| 3 | 13,30 | 0,58 | 0,50 | 5,88 | 0,37 | 94,0 | 3,15 | 0,031 | 0,76 |
| 4 | 11,80 | 0,48 | 0,59 | 6,45 | 0,76 | 87,30 | 3,65 | 0,031 | |
| 5 | 9,50 | 0,61 | 0,70 | 5,55 | 0,53 | 63,30 | 3,46 | 0,032 | |
| 6 * | 8,30 | 0,40 | 0,81 | 5,90 | 0,60 | 57,80 | 3,73 | 0,032 | 0,76 |
| 7 | 6,60 | 0,55 | 0,75 | 5,20 | 0,48 | 55,40 | 3,14 | 0,026 | |
| 8 | 8,60 | 0,57 | 0,74 | 4,67 | 0,36 | 50,40 | 3,28 | 0,034 | |
| 9 | 8,00 | 0,75 | 0,87 | 5,00 | 0,49 | 43,90 | 3,64 | 0,033 | |
| 10 | 7,50 | 0,53 | 0,98 | 5,46 | 0,64 | 44,50 | 3,97 | 0,027 | 0,76 |
| 11 | 5,80 | 0,45 | 0,99 | 5,00 | 0,55 | 40,30 | 3,72 | 0,031 | |
| 12 | 5,80 | 0,50 | 1,05 | 4,80 | 0,55 | 36,50 | 3,66 | 0,032 | |
| 13 | 5,10 | 0,49 | 1,10 | 4,75 | 0,65 | 34,50 | 3,60 | 0,032 | |
| 14 | 5,40 | 0,40 | 1,13 | 4,75 | 0,66 | 33,60 | 3,74 | 0,030 | |
| 15 | 7,20 | 0,39 | 1,15 | 4,65 | 0,44 | 32,30 | 4,13 | 0,032 | |
| 16 | 3,44 | 0,46 | 1,39 | 3,85 | 0,48 | 22,10 | 3,44 | 0,030 | 0,74 |
| 17 | 3,47 | 0,37 | 1,56 | 3,60 | 0,57 | 18,40 | 3,65 | 0,032 | |
| 18 | 3,05 | 0,19 | 1,70 | 3,53 | 0,56 | 16,60 | 3,68 | 0,028 | |
| 19 | 2,11 | 0,30 | 1,93 | 3,77 | 1,11 | 15,70 | 3,60 | 0,030 | |
| 20 | 2,66 | 0,31 | 1,79 | 3,35 | 0,39 | 15,00 | 3,57 | 0,029 | 0,66 |
| 21 | 2,50 | 0,38 | 1,95 | 3,55 | 0,58 | 14,60 | 3,78 | 0,032 | |
| 22 | 2,30 | 0,36 | 1,88 | 3,34 | 0,49 | 14,20 | 3,51 | 0,031 | |
| 23 | 2,85 | 0,27 | 2,09 | 3,45 | 0,51 | 13,20 | 4,09 | 0,030 | |
| 24 | 2,18 | 0,35 | 2,06 | 3,17 | 0,55 | 12,30 | 3,60 | 0,029 | |
| 25 | 1,58 | 0,13 | 2,00 | 3,08 | 0,58 | 12,30 | 3,14 | 0,029 | |
| 26 | 1,44 | 0,26 | 2,74 | 3,07 | 0,80 | 9,00 | 3,76 | 0,029 | |
| 27 | 1,40 | 0,41 | 2,40 | 2,67 | 0,62 | 8,90 | 3,26 | 0,031 | |
| 28 | 1,35 | 0,28 | 2,93 | 2,75 | 0,58 | 6,44 | 3,52 | 0,033 | |
| 29 | 0,71 | 0,47 | 3,82 | 2,27 | 0,51 | 4,75 | 3,35 | 0,030 | |
| 30 | 0,74 | 0,44 | 3,84 | 2,28 | 0,51 | 4,74 | 3,41 | 0,028 | |
| 31 | 0,42 | 0,50 | 4,64 | 2,20 | 0,70 | 3,80 | 3,17 | 0,027 | |
| 32 | 0,45 | 0,45 | 6,30 | 2,10 | 0,66 | 2,66 | 3,91 | 0,031 | |
| 33 | 0,22 | 2,80 | 9,02 | 2,00 | 0,38 | 1,77 | 3,84 | 0,030 | |

* Нефракционированный образец.

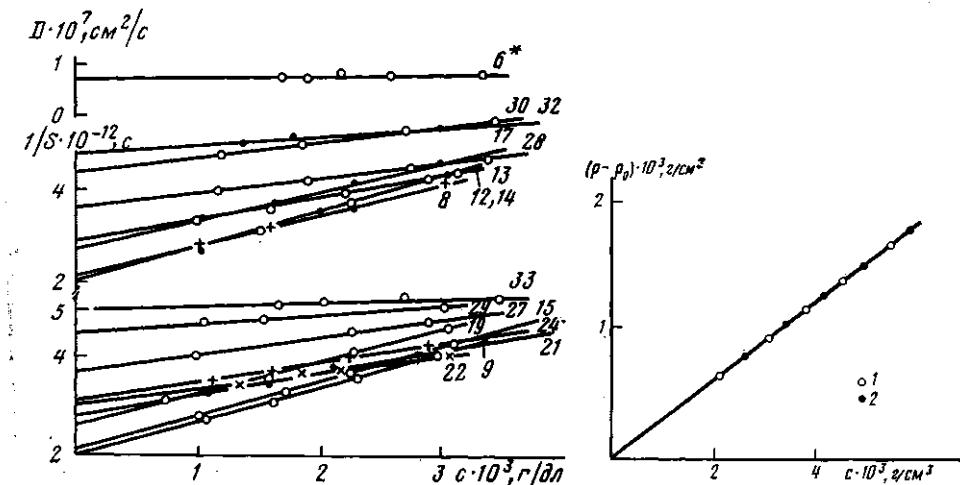


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость от концентрации коэффициентов диффузии и седиментации для растворов ТАМЦ в ДМФА. Цифры у кривых соответствуют номерам фракций таблицы

Рис. 4. Зависимость разности плотностей раствора и растворителя $\rho - \rho_0$ от концентрации с для фракций 12 (1) и 6 (2) ТАМЦ в ДМФА

ботку диффузионных интерферограмм проводили методом площадей и максимальных ординат [9]. Среднее по фракциям значение инкремента показателя преломления, рассчитанное по площади под диффузионной кривой при длине волны 546 нм, составляло $dn/dc = (0,030 \pm 0,002) \text{ см}^3/\text{г}$.

Скоростную седиментацию ТАМЦ в ДМФА исследовали на аналитической ультрапентрифуге модели 3180 (МОМ, Венгрия) при скорости вращения ротора 670 об/с и регистрировали с помощью поляризационно-интерферометрической приставки [9]. Величина двоения шпаторов составляла 0,067 см. Опыты проводили в полиамидной двухсекторной кювете с насыщением капиллярного типа высотой 1,2 см. Длительность опытов составляла 60 мин. Коэффициенты седиментации S рассчитывали из наклона прямолинейных зависимостей $\Delta \lg x = f(t)$, где x – координата седиментационной границы.

Концентрационную зависимость $S(c)$ исследовали для всех фракций (рис. 3). Она отвечала уравнению

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s c), \quad (2)$$

где $S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S$.

Установлена зависимость $k_s = 7,4 \cdot S_0^{2,44 \pm 0,08}$ (величины S выражены в ед. Сведберга). Среднее значение параметра $\gamma = \frac{k_s}{[\eta]} = 0,6 \pm 0,1$ (таблица) значительно ниже, чем для гибкоцепных полимеров [10] и характерично для других полисахаридов [8, 11, 12].

Парциальный удельный объем \bar{V} определен пикнометрически в пикнометре объемом 27,4 см³ (рис. 4). Среднее значение факторов плавучести $1 - \bar{V}\rho_0 = 0,31$, что соответствует величине $\bar{V} = \left(1 - \frac{\rho - \rho_0}{\rho}\right) \frac{1}{\rho_0} = 0,73$ (ρ_0 и ρ – плотность растворителя и раствора при концентрации c). ММ рассчитывали по уравнению Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{V}\rho} \frac{S_0}{D_0} \quad (3)$$

Значения D_0 , $\frac{dn}{dc}$, S_0 , γ и M_{SD} представлены в таблице для каждой фракции. Там же содержатся значения гидродинамического инварианта A_0 [9], рассчитанного по уравнению

$$A_0 = \eta_0 D_0 \left(\frac{M[\eta]}{100} \right)^{\frac{1}{n}} T^{-1} \quad (4)$$

Среднее по фракциям значение $A_0 = (3,6 \pm 0,20) \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль² практически совпадает со значением A_0 в системе нитрохитин – ДМФА [12] и в пределах погрешности согласуется с величиной A_0 , получаемой для полисахаридов в органических растворителях [8, 13, 14].

Гидродинамические характеристики молекул ТАМЦ не изменились при хранении полимера в растворе ДМФА в течение 1 года, что свидетельствует об отсутствии деструкции полимера.

По результатам фракционирования с использованием M_{SD} и весовых долей фракций определены параметры полидисперсности образца ТАМЦ $M_w/M_n=2,04$, $M_z/M_w=1,44$, что характерно для природных полимеров [8, 12, 14]. Отметим, что с 10%-ной погрешностью для исследованного образца ТАМЦ выполняется соотношение $M_w - M_n = M_z - M_w$, которое характерно для распределения Шульца.

На рис. 5 точками представлены экспериментальные зависимости $[\eta]$, D_0 и S_0 от M_{SD} для фракций ТАМЦ, которые могут быть аппроксимированы по методу наименьших квадратов линейными уравнениями

$$[\eta] = 2,0 \cdot 10^{-3} M^{0,98 \pm 0,03} \text{ см}^3/\text{г},$$

$$D_0 = 5,5 \cdot 10^{-6} M^{-0,67 \pm 0,02} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$S_0 = 7,5 \cdot 10^{-15} M^{0,33 \pm 0,01} \text{ с},$$

справедливыми в исследованной области ММ ($1,8 - 111,0 \cdot 10^4$). Повышенные значения показателей степени $a=0,98$ и $b=0,67$ связываются нами с эффектами протекания цепи, что косвенно подтверждается значительным отрицательным температурным коэффициентом $[\eta]$ (рис. 2). Поэтому при интерпретации гидродинамических данных используются теории, учитывающие эффекты внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия и частичной протекаемости молекул, но пренебрегающие влиянием объемных эффектов [15–18]. Так, на рис. 5 кривые 1–3 проведены согласно теории Ямакава – Фуджи [15, 16] для модели перистого цилиндра. Наилучшее совпадение с экспериментальными точками дают кривые 2, 3, которые соответствуют длине сегмента Куна $A = -300 - 400 \text{ \AA}$ при значении гидродинамического диаметра цепи $d = 15 \text{ \AA}$. При этом в исследованном интервале ММ показатель степени a в уравнении Марка – Куна изменяется от 0,8 до 1,2, что иллюстрирует изменение конформации молекул ТАМЦ с уменьшением ММ от клубкообразной до стержневидной.

Равновесную жесткость цепи ТАМЦ определяли с использованием теорий поступательного трения [17, 18], которые моделируют полимерную цепь червеобразным ожерельем [18] и сфероцилиндром [17] и приводят в области контурных длин $L/A \geq 2,23$ [18], $L/A \geq 2,28$ [17] к соотношению

$$\frac{S_0}{1 - \bar{V} p_0} = \frac{DM}{RT} = \frac{1}{P_\infty N_A \eta_0} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{\frac{1}{n}} M^{\frac{1}{n}} + \frac{M_0}{3\pi N_A \eta_0 \lambda} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right) \quad (5)$$

Совокупность уравнений (4) и (5) может быть представлена выражением

$$\left(\frac{M^2}{[\eta]} \cdot 100 \right)^{\frac{1}{n}} = \frac{R}{P_\infty A_0 N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{\frac{1}{n}} M^{\frac{1}{n}} + \frac{RM_0}{3\pi N_A A_0 \lambda} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right) \quad (6)$$

Здесь $P_\infty = 5,11$; $R = 8,3 \cdot 10^7$ эрг; T – абсолютная температура; M_0 – ММ

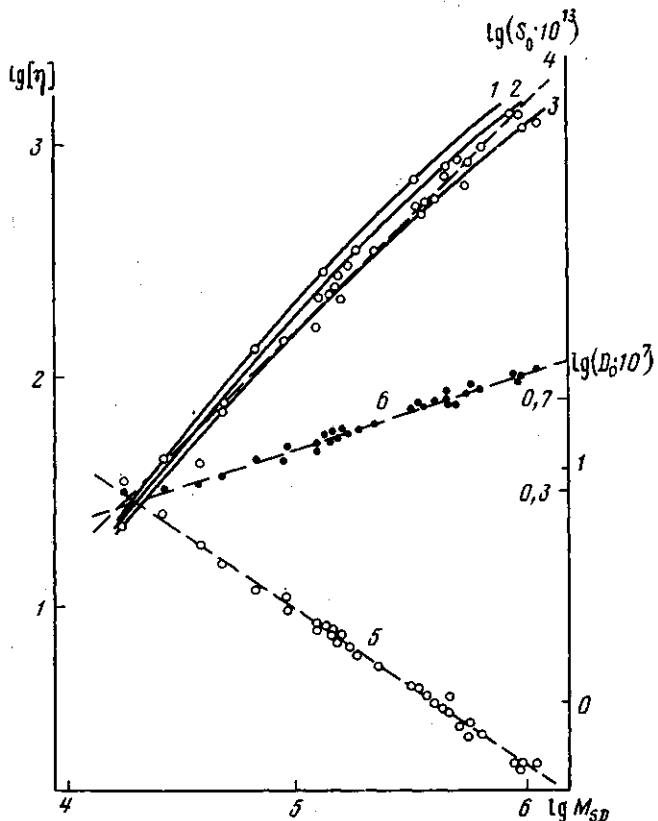


Рис. 5. Зависимости $[\eta]$ (1–4), D_0 (5) и S_0 (6) от M_{SD} в логарифмическом масштабе. Штриховые прямые проведены по методу наименьших квадратов. 1–3 – теоретические кривые, построенные согласно работам [15, 16] при $A \cdot 10^{-8}$ см: 500 (1), 400 (2), 300 (3) и $d = 15 \cdot 10^{-8}$ см

мономерного звена, составляющая при указанной степени замещения величину $M_0 = 423$; A – длина сегмента Куна, $Q = 1,43$ [18]; 1,056 [17].

Сопоставление теоретических зависимостей (5) и (6) с экспериментальными данными на рис. 6 приводит к значениям длины сегмента Куна и диаметра цепи $A_D = (460 \pm 40) \cdot 10^{-8}$ см, $d_D = (9 \pm 13) \cdot 10^{-8}$ см по уравнению (5) и $A_n = (390 \pm 40) \cdot 10^{-8}$ см, $d_n = (13 \pm 19) \cdot 10^{-8}$ см по уравнению (6). При этом в расчетах по уравнению (6) принимали среднее по фракциям экспериментальное значение $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль⁴. Построение зависимости $\frac{M}{[\eta]} = f(M^{1/2})$ [6, 15, 16] не позволяет для данного полимера оценить молекулярные параметры цепи (рис. 6, кривая 3), что неоднократно отмечалось ранее для ряда жесткоцепных полимеров [6] и связано с асимптотическим характером формулы ($L/A > 20$), используемой для этого построения.

Полученные результаты сопоставляются с данными работы [19], в которой наиболее детально изучены конформационные свойства молекул близкой структуры – триацетата целлюлозы (ТАЦ) в родственном амидном растворителе – ДМАА. Использование построения (6) позволяет сравнить результаты вязкостных и диффузионно-седиментационных измерений молекул ТАЦ в ДМФА с данными по вискозиметрии и ММ определенным методом светорассеяния, для ТАЦ в ДМАА [19]. Согласно уравнению (6), при $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль⁴ для молекул ТАЦ в ДМАА получаем $A_n = 160 \cdot 10^{-8}$ см, что в 2,5 раза ниже A_n молекул ТАЦ в ДМФА. Хотя молекулярные размеры эфира целлюлозы могут сильно различаться в разных растворителях, однако, учитывая сходство двух используемых амидных растворителей, можно полагать, что обнаружен-

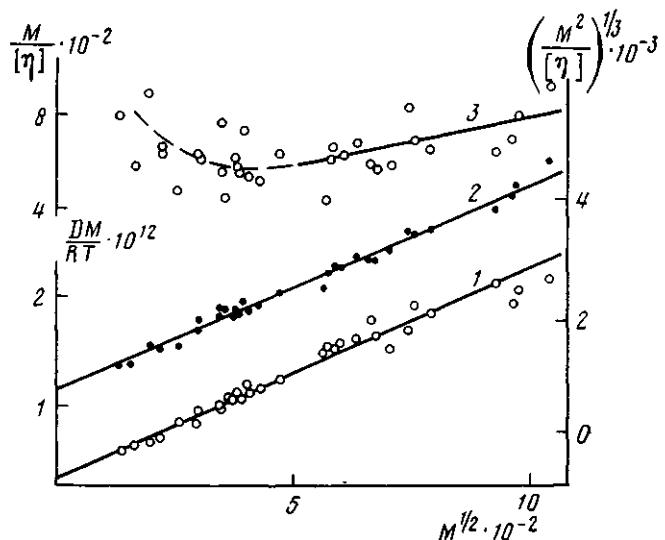


Рис. 6. Зависимости DM/RT (1), $(M^2/[\eta])^{1/3}$ (2) и $M/[\eta]$ (3) от $M^{1/2}$ для растворов ТАМЦ в ДМФА

ное увеличение A_n молекул ТАМЦ в сравнении с ТАЦ вызвано в некоторой степени присутствием метилольных заместителей.

Учитывая высокую ММ исследуемого полимера $M \sim 10^6$, уместно оценить возможную роль эффектов исключенного объема в его конформационных свойствах. Если использовать значение параметров набухания $\alpha=1,1$ и негауссности $\varepsilon=0,07$, характерные для большинства эфиров целлюлозы [6, 7, 19], то интерпретация экспериментальной зависимости

$DM = f(M^{1/2})$, согласно теории [20], приводит к величине сегмента Куна молекул ТАМЦ $A_D=370 \cdot 10^{-8}$ см. Таким образом, учет возможного влияния объемных эффектов несколько снижает равновесную жесткость цепи ТАМЦ, однако это снижение незначительно и не оказывается принципиальным образом на конформационные свойства исследуемого жесткоцепного полимера.

Незначительная величина эффектов исключенного объема для молекул ТАМЦ в ДМФА подтверждается также зависимостью $DM/RT = f(M^{1/2})$ (рис. 6, прямая 1), сохраняющей линейный характер в пределах погрешности эксперимента вплоть до высоких ММ. Сопоставление полученного значения длины сегмента Куна молекул ТАМЦ $A=(460-390) \cdot 10^{-8}$ см с расчетной величиной равновесной жесткости полиглюкозидной цепи при свободном вращении вокруг О-С-связей $A_s=12 \cdot 10^{-8}$ приводит к величине параметра заторможенности внутреннего вращения в цепи ТАМЦ $\sigma=(A/A_s)^{1/2}=6,2-5,7$. Высокие значения $A=(420 \pm 40) \cdot 10^{-8}$ см и $\sigma=6,0 \pm 0,2$ молекул ТАМЦ, превышающие соответствующие характеристики целлюлозы в растворах, обусловлены, по-видимому, как жесткими глюкозидными циклами основной цепи, так и взаимодействием массивных метилольных и ацетатных заместителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hudson S. M., Cuculo J. A. // J. Macromol. Sci. C. 1980. V. 18. P. 1.
2. Seymour R. B., Johnson E. L. // Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. P. 382.
3. Shiraishi N., Katawama T., Yokota T. // Cellulose Chem. Technol. 1978. V. 12. № 4. P. 429.
4. Baker T. J., Schroeder L. R., Johnson D. C. // Carbohydrate Res. 1978. V. 67. P. 4.
5. Baker T. J., Schroeder L. R., Johnson D. C. // Cellulose Chem. Technol. 1981. V. 15. № 3. P. 311.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 379 с.
7. Flory P. J., Spurr O. K., Carpenter D. K. // J. Polymer Sci. 1958. V. 27. P. 231.

8. Погодина Н. В., Павлов Г. М., Бушин С. В., Мельников А. Б., Лысенко Е. Б., Нудьга Л. А., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
9. Цветков В. Н., Эскин Е. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
10. Wales M., Wan Holde K. E. // J. Polymer Sci. 1954. V. 14. P. 84.
11. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 859.
12. Павлов Г. М., Погодина Н. В., Бушин С. В., Мельников А. Б., Лысенко Е. Б., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
13. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
14. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Евлампиева Н. П. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 3.
15. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. № 1. Р. 128.
16. Yamakawa J., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. Р. 633.
17. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. Р. 407.
18. Hearst I. E., Stokmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. Р. 1425.
19. Kamide K., Miyazaki Y., Abe T. // Polymer J. 1979. V. 11. № 7. Р. 523.
20. Gray H. B., Bloomfield V. A., Hearst I. E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. Р. 1493.

Институт физики при Ленинградском
государственном университете

Поступила в редакцию
30.XI.1987

CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF METHYLOLCELLULOSE TRIACETATE FROM THE DATA OF DIFFUSION-SEDIMENTATIONAL ANALYSIS AND VISCOMETRY

Pogodina N. V., Mel'nikov A. B., Bogatova I. N., Stepchenkova T. A.,
Denisov V. M., Kozlov I. L., Zakharov V. I., Tsvetkov V. N.

Summary

Conformational properties of methyloolcellulose triacetate molecules having the average degree of substitution towards the methyol groups $S_M=4.5$ in DMFA in the $M=(1.8-111.0)\cdot10^4$ range have been studied by translational diffusion, velocity sedimentation and viscometry methods. The equations of the Mark-Kuhn-Hawink type have been derived: $[\eta]=2.0\cdot10^{-3}\cdot M^{0.98\pm0.03}$ cm³/g, $D_0=5.5\cdot10^{-4}\cdot M^{-0.67\pm0.02}$ cm²/s, $S_0=7.5\cdot10^{-15} M^{0.33\pm0.01}$ s, the average value of the hydrodynamic invariant $A_0=(3.60\pm0.20)\cdot10^{-10}$ erg/grad·mol^{1/2} and the dimensionless parameter $\gamma=0.6\pm0.1$, polymolecularity parameters $M_w/M_n=2.04$ and $M_z/M_w=1.44$. Using the theory of hydrodynamic properties of worm-like chains the Kuhn segment $A=(420\pm40)\cdot10^{-8}$ cm and the hydrodynamic diameter of the chain $d=(10\pm3)\cdot10^{-8}$ cm were evaluated.