

© 1989 Х. И. Акбаров

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ГИБКОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Используя метод расчета термодинамической гибкости полимеров, разработанный Аскадским с сотр., определены значения сегмента Куна для различных конформаций изолированной макромолекулы целлюлозы, а также рассчитано значение термодинамического сегмента целлюлозы с учетом полной энергии внутри- и межмолекулярных водородных связей. Результаты расчетного определения сегмента Куна целлюлозы сравниваются с имеющимися в литературе экспериментально полученными значениями данного параметра. Расчетное значение сегмента Куна целлюлозы получено в предположении 100%-ного действия всех водородных связей. Отмечается, что отсутствие водородного связывания даже в малой степени приводит к заметному снижению энергии взаимодействия и уменьшению величины сегмента Куна.

До настоящего времени нет единого мнения о величинах параметров гибкости целлюлозы и ее эфиров [1]. Это связано, с одной стороны с ограниченным набором растворителей целлюлозы, которые к тому же являются многокомпонентными и имеют сложный характер взаимодействия с атомными группами целлюлозы; с другой стороны — с разнообразием внутри- и межмолекулярных водородных связей, образуемых элементарными звеньями целлюлозы с растворителями, а также геометрическими особенностями взаимодействующих компонентов. Согласно вискозиметрическим данным [2, 3], параметр гибкости цепи целлюлозы составляет 200–300 Å, что дает основание отнести данные полимеры к жесткоцепным. По мнению авторов работ [4, 5], макромолекулы целлюлозы и ее производных имеют гибкость того же порядка, что и обычные алифатические полимеры.

В работе [6] предполагают, что на гидродинамическое поведение макромолекул целлюлозы влияет специфическое взаимодействие между повторяющейся единицей целлюлозной цепи и растворителем. Это изменяет невозмущенные конформационные параметры цепи. Целлюлоза растворима только в сложных комплексных растворителях и указанные растворы, как правило, не являются истинными. Поэтому сведения о молекулярной структуре целлюлозы получены главным образом на основании анализа ее производных, в частности эфиров. Согласно данным табл. 1, значения сегмента Куна эфиров целлюлозы, определенные различными экспериментальными методами, имеют пределы ~75–350 Å в зависимости от используемого метода и вида растворителя. Заметная разница в величинах A ,

Таблица 1

Параметры жесткости различных эфиров целлюлозы по данным светорассеяния, вискозиметрии и двойного лучепреломления, полученные разными авторами

Полимер	Растворитель	Метод	$A \cdot 10^8$, см	S	Литература
Диацетат целлюлозы	ДМФА	Светорассеяние	134–230	26–45	[7]
	Ацетон	»	110–145	21–28	[8]
	ТГФ	»	75–137	15–27	[8, 9]
Нитроцеллюлоза	Этилацетат	Двойное лучепреломление	200	39	[10]
	Бутилацетат		260	50	[10]
Трикарбанилат целлюлозы	Циклогексанон	Светорассеяние	210	48	[1]
	»	Вязкость	160	34	[1]
	Ацетон	Светорассеяние	240	47	[1]
	»	Вязкость	205	40	[1]
	Дпоксан	Светорассеяние	350	68	[1]
	»	Вязкость	245	43	[1]

Таблица 2

Значения сегмента Куна целлюлозы в различных растворителях

Растворитель	Сегмент Куна $A \cdot 10^8$ (см) по данным работ					
	[11]	[12]	[13]	[14, 15]	[16]	[17]
Метилмурфолиноксид	—	100	70	—	—	—
ДМАА+LiCl	504	250	165	—	—	—
Кадоксен	—	—	—	100	80–100	50–150
Железовиннонатриевый комплекс	—	—	—	—	120–200	250

полученных в разных растворителях, является косвенным указанием на влияние фактора исключенного объема. Приравнивание термодинамической гибкости целлюлозы к гибкости ее эфиров, по нашему мнению, не совсем правомерно, так как при переходе к эфирам целлюлозы конформация цепи претерпевает определенные изменения, меняется система водородных связей и их энергия.

Работы, посвященные прямому определению молекулярных характеристик целлюлозы, немногочисленны. В табл. 2 приведены данные по изучению термодинамической гибкости целлюлозы в различных растворителях. Значения сегмента Куна в основном изменяются в пределах от 50 до 250 Å в зависимости от используемого метода и вида растворителя. Но результат работы [11], полученный Маккорником с сотр., резко отличается от всех остальных. Изучая целлюлозу в растворе ДМАА+LiCl, авторы работы [11] получили значение персистентной длины ее макромолекул, равное 252 Å, а длина сегмента Куна оказалась равной 500 Å. В настоящее время трудно дать полное объяснение причин различия жесткости макромолекул целлюлозы в разных растворителях, особенно если иметь в виду сложный характер данных растворителей и их взаимодействие с атомными группами целлюлозы и другие вышеназванные факторы. Эта проблема непосредственно связана с механизмом растворения полимеров вообще, что остается мало изученной областью, особенно для целлюлозы [12].

В связи с этим представляется важным сравнение экспериментально определенных значений параметров жесткости целлюлозы с расчетными, разработанными в работах Аскадского с сотр. [18–23].

Расчет термодинамической гибкости целлюлозы проводили по методу, представленному в работах [18–23].

Из работы [18] термодинамическая гибкость S равна

$$S = E^s / E^*, \quad (1)$$

где E^* – мольная эффективная энергия когезии повторяющегося звена, выраженная в виде суммы инкрементов ΔE_i^* [19]; E^s – сумма групповых вкладов ΔE_i^s , учитывающих состав, строение макромолекулы и тип межмолекулярного взаимодействия [20].

Прямая мера величины S представляет собой отношение ван-дер-ваальсовых объемов сегмента V^s и повторяющегося звена V :

$$S = V^s / V \quad (2)$$

Теоретическое или экспериментальное определение V^s связано с определенными трудностями. Согласно определению S (2), минимальный объем, занимаемый сегментом вне зависимости от геометрии его расположения, составляет

$$V^s = N_A S \sum_i \Delta V_i \quad (3)$$

Переходя к энергетическим характеристикам по аналогии с мольной эффективной энергией когезии повторяющегося звена E_i^* [18], вводится понятие эффективной мольной энергии когезии сегмента E^s , тогда [18]

$$\sum_i \Delta E_i^s = N_A \delta^2 S \sum_i \Delta V_i = \delta^2 V^s \quad (4)$$

Таблица 3

Результаты расчета термодинамической гибкости целлюлозы при учете энергии различных конформаций изолированной макромолекулы, а также с учетом полной энергии внутри- и межмолекулярных водородных связей

Конформация	Энергия внутри- молекулярных водородных свя- зей, кДж/моль	$\sum_i \Delta E_i^*$	$\sum_i \Delta E_i^S$	$A \cdot 10^8$ см	S
		кДж/моль			
A1	33,1	63,73	13344,8	1078	209
A2	32,2	51,03		1347	261
B1	33,4	52,23		1316	255
B2	31,3	50,13		1371	266
C	29,6	48,43		1419	275
С учетом внутри- и межмоле- кулярных Н-связей	92,0	110,84		620	120

Зависимость (2) выражена в виде безразмерного отношения мольных энергий когезии [18]

$$S = \frac{\sum_i \Delta E_i^S}{\sum_i \Delta E_i^*} \quad (5)$$

В табл. 3 приведены результаты теоретического определения термодинамической гибкости для различных конформаций изолированной макромолекулы целлюлозы, а также определены значения сегмента Куна A и числа повторяющихся звеньев в сегменте S при учете энергии всех внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей [24–27]. Полученный результат $A=620 \text{ \AA}$ отличается от общепринятых значений сегмента целлюлозы и приближается к результату работы [11].

Полученный расчетным путем результат относится к идеальной химической структуре целлюлозы. При экспериментальном определении сегмента Куна в растворе используют реальные препараты целлюлозы, в которых доля разнозвездных структур может быть достаточно велика. Поэтому получающееся экспериментальное значение, с одной стороны, существенно отличается друг от друга, а с другой — меньше расчетного значения. Следует иметь в виду, что расчетное значение A получено в предположении 100%-ного действия всех водородных связей. Учитывая, что вклад их по сравнению с другими взаимодействиями очень велик, отсутствие водородного связывания даже в малой степени заметно снижает энергию взаимодействия и величину сегмента Куна. Поэтому неудивительно, что расчетное значение A получается больше экспериментальных величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Павлова С. А. // Методы исследования целлюлозы. Рига, 1981. С. 179.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964, 719 с.
- Flory P. J. // Makromolek. Chem. 1966. В. 98. С. 128.
- Kurata M., Stockmayer W. H. Fortscher. Hochpolymer Forsch. 1963. В. 3. С. 196.
- Brown W., Wiesler R. // Europ. Polymer J. 1965. V. 1. P. 1.
- Jamakawa H. Modern Theory of Polymer Solution. 1971. 530 р.
- Ташмухamedов С. А., Акбаров Х. И., Мусаев Х. Н. // Узб. хим. журн. 1985. № 4. С. 29.
- Kamide K., Terakawa J., Mijazaki J. // Polymer J. 1979. V. 11. № 4. P. 285.
- Tanner D. W., Berry G. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 5. P. 941.
- Штеникова И. Н. // Методы исследования целлюлозы. Рига, 1981. С. 149.
- McCormick C. L., Callais P. A., Hutchinson B. N. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2394.
- Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 869.
- Прозорова Л. В., Иовлева М. М., Диброва А. К., Белоусов Ю. Я., Петрова Л. В., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 412.
- Hearst J. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 5. P. 1062.

15. Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов А. К., Уриков Э. У. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 244.
16. Henley D. // Arkiv. kemi. 1962. В. 18. S. 327.
17. Saito M. // Polymer. 1983. V. 15. № 3. P. 213.
18. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперин Е. Г., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 6. С. 1424.
19. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
20. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперин Е. Г., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 28. № 1. С. 24.
21. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1663.
22. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
23. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 857.
24. Перцин А. И., Нугманов О. К., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 23. № 10. С. 2147.
25. Каучур В. Г., Жбанков Р. Г. // Тез. докл. XVI годичной науч. конф. НИИХТЦ, Ташкент, 1981. С. 16.
26. Каучур В. Г. Тез. докл. V Всесоюз конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. С. 27.
27. Grican V. N., Zbankov R. G., Kacur V. G. // Acta Polymerica. 1982. В. 31. S. 20.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28.12.88

УДК 541.64:537.311.33

© 1989 Х. М. Гафуров

АНТИПАРАМАГНЕТИЗМ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Путем термообработки при различных температурах смеси ПАН и антрацена (50% по массе) получены вещества, обладающие магнитными свойствами, отличающимися от закона Кюри. Это выражается в увеличении интенсивности линии ЭПР при повышении температуры образца. При охлаждении образца до 77 К интенсивность линии ЭПР растет медленнее по сравнению с законом Кюри. На основании анализа полученных результатов, а также результатов других авторов предлагается называть данное явление антипарамагнетизмом.

Органические макромолекулы обладают интересными физическими и физико-химическими свойствами, отсутствующими в их отдельных звеньях. Одним из таких свойств является появление магнитного момента в полисопряженных системах, выражавшегося в возникновении узкой синглетной линии ЭПР поглощения. В термообработанном ПАН это обычный парамагнетизм, подчиняющийся закону Кюри [1]. В полифенилацетилене (ПФА) [2] и в термообработанном комплексе ПАН – антрацен [3] наблюдается магнетизм, не подчиняющийся закону Кюри, что выражается в увеличении интенсивности узкой синглетной линии ЭПР с повышением температуры образца. Данный эффект получил название «термовозбужденный парамагнетизм» [4].

Цель настоящей работы – сообщение о результатах исследования температурной зависимости магнитных свойств веществ, образующихся в процессе пиролиза комплекса ПАН – антрацен. Исследованные вещества получали термообработкой смеси ПАН и антрацен в вакуумированных ампулах по методике [3]. Вакуумирование, нагревание и охлаждение образца проводили в резонаторе радиоспектрометра непосредственно в процессе измерения.

На рисунке представлена температурная зависимость интенсивности I линии ЭПР полупроводника на основе ПАН, термообработанного при