

УДК 541.64 : 539.199 : 547.458.82

© 1990 Е. В. Корнеева, И. Н. Штеников, В. П. Шибаев, С. И. Кленин,
Г. Ф. Колбина, И. В. Екаева, С. А. Диценко

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ

Исследованы гидродинамические свойства – характеристические вязкости $[\eta]$, поступательная диффузия D и седиментация S_0 образцов и фракций оксипропилцеллюзы в ряде растворителей. Установлены соотношения, связывающие величины $[\eta]$, D и S_0 со степенью полимеризации. Из данных по поступательной диффузии и вискозиметрии определена равновесная жесткость макромолекул; величина статистического сегмента составляет $(210\text{--}240)\cdot 10^{-8}$ см. Высокая жесткость макромолекул определяет возможность образования мезофазы в растворах и расплавах оксипропилцеллюзы.

В настоящее время широко исследуют условия и закономерности формирования мезофазы оксипропилцеллюзы (ОПЦ), простого эфира целлюлозы, способного к проявлению мезоморфных свойств как в расплаве, так и в ряде органических растворителей и в воде [1–3]. Установлено, что в интервале температур $160\text{--}205^\circ$ в расплавах ОПЦ наблюдается образование термотропной холестерической мезофазы [1–3]. Показано также, что в широком интервале концентраций в ряде растворителей ОПЦ обраzuет лиотропные ЖК-растворы.

При анализе этих закономерностей важно знание молекулярных параметров ОПЦ, поскольку, как было установлено [4, 5], возникновение термотропной или лиотропной ЖК-фазы определяется конформационными свойствами макромолекул. Однако для ОПЦ известны только исследования характеристической вязкости $[\eta]$ в ряде растворителей и получено соотношение, связывающее $[\eta]$ с ММ в этаноле [6]. Сведения о равновесной жесткости молекул этого эфира целлюлозы получены из вискозиметрических данных [2] с использованием ММ, измеренных в другом растворителе [6].

С целью оценки равновесной жесткости макромолекул ОПЦ и изучения их конформационного состояния в настоящей работе выполнены исследования гидродинамических свойств ОПЦ методами вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа.

Образец ОПЦ с $[\eta]=1,1\cdot 10^2$ см³/г в ДМАА расфракционировали методом дробного осаждения из 2,5%-ного раствора в диоксане гептаном на 14 фракций. В исходном образце ОПЦ на одно мономерное звено приходится 3,3 оксипропильных группы. Мольные степени замещения MS (среднее число групп оксипропилены на 1 моль повторяющихся ангидроглюкозных единиц) фракций ОПЦ, определенные методом окисления хромовым ангидридом [7], приведены в таблице 1.

Характеристические вязкости фракций измеряли в капиллярных вискозиметрах в ДМАА, тетрахлорэтане и этиловом спирте при времени течения растворителей 87 с (ДМАА), 49,9 с (тетрахлорэтан) и 71,2 с (этиловый спирт). Для двух высокомолекулярных образцов 1 и 2 измеряли зависимость вязкости от градиента скорости; в таблице приведены величины $[\eta]$, экстраполированные на нулевое значение градиента скорости.

Константы седиментации S_0 получали из данных центрифугирования образцов на ультрацентрифуге МОМ-3170В (Венгрия) с использованием ячейки с подслаживанием раствора. Скорость вращения ротора $\omega=45\cdot 10^3$ об/мин. Для большинства иссле-

¹ Авторы искренне благодарят В. И. Никонову за определение MS исследованных фракций.

дованных фракций выполнены измерения зависимости S от концентрации раствора в диапазоне концентраций $(0,07-0,7) \cdot 10^{-2}$ г/см³. Концентрационная зависимость S для большинства фракций невелика, и значения коэффициента k_s в уравнении $1/S = 1/S_0(1+k_s c)$ лежат в пределах 0,1-0,3. Значения характеристической величины $\gamma_s = k_s/[\eta]$ для целлюлозы и ее производных возрастают с увеличением степени полимеризации фракции для исследованной системы ОПЦ-ДМАА от величин $\gamma_s = 0,1-0,3$ для низкомолекулярных фракций до $\gamma_s = k_s/[\eta] = 0,5-0,8$ для образцов 1 и 2 (таблица) [8].

Коэффициенты поступательной диффузии D образцов и фракций ОПЦ изменили на поляризационном диффузометре с использованием кюветы длиной 3 см по ходу луча. Инкремент показателя преломления системы ОПЦ-ДМАА $dn/dc = -0,045 \pm 0,003$, что позволило измерять значения D в области концентраций растворов, не превышающих $0,4 \cdot 10^{-2}$. Поскольку концентрационная зависимость коэффициентов D практически отсутствовала, то полученные при конечных значениях концентраций с величинами D совпадали с величинами D_0 при $c \rightarrow 0$.

Фактор плавучести $1-\bar{\rho}$, необходимый для расчета ММ фракций по формуле Сведберга

$$M = S_0 RT / D_0 (1 - \bar{\rho}) \quad (1)$$

определенный в ДМАА пикнометрическим методом, оказался равен 0,21, что соответствует величине парциального удельного объема ОПЦ $\bar{\rho} = 0,815$ (ρ – плотность используемого растворителя, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура).

По экспериментальным значениям коэффициентов поступательной диффузии D и седиментации S_0 с использованием величины $1 - \bar{\rho} = 0,21$ рассчитаны в соответствии с формулой Сvedberga MM образцов и фракций ОПЦ (таблица). По формуле

$$A_0 = \eta_0 D (M[\eta])^{1/2} T^{-1} \quad (2)$$

рассчитаны также значения гидродинамического инварианта полимерных молекул [9] A_0 (таблица), средняя величина которого для ОПЦ в ДМАА составляет $A_0 = (3,30 \pm 0,20) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹ моль^{-1/2} и практически совпадает со средним значением A_0 , полученным для производных целлюлозы в органических растворителях [9].

Использование молекулярных масс M_{SD} и результатов фракционирования (в таблице приведены веса полученных фракций P_i) позволило установить ММР образцов ОПЦ и средние значения M_w , M_z и M_n , оцененные как отношения соответствующих моментов весового распределения [10]. Параметры полидисперсности $M_w/M_n \leq 1,61$ и $M_z/M_w = 1,17$ свидетельствуют о незначительной полимолекулярности образца ОПЦ. Для расширения «рабочего» интервала ММ использовали три других нефракционированных образца ОПЦ, имеющие величины MS , близкие к соответствующим зна-

Гидродинамические характеристики образцов и фракций оксипропицеллюлозы в ДМАА

Образец, №	MS	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-8}$	$z \cdot 10^{-3}$	γ_s	$A_0 \cdot 10^{10}$	P_i
1 *	3,80	6,0	0,60	2,1	4,45	1,082	0,48	3,54	–
2 *	2,90	5,4	0,72	2,0	3,29	0,997	0,77	3,66	–
3	3,02	1,45	1,40	1,20	0,99	0,293	0,20	3,19	0,210
4	2,71	1,42 (1,90, 1,62)	1,20	0,95	0,94	0,294	–	2,80	0,146
5	2,46	1,46	1,44	1,10	0,79	0,259	–	3,18	0,150
6	3,06	1,5	–	–	0,74	0,295	–	–	0,480
7	–	1,30	–	–	0,62 **	0,183	–	–	0,213
8 *	3,38	1,30 (1,38/–)	2,38	1,06	0,53	0,147	–	4,23	–
9	–	1,29	–	–	0,58	0,180	–	–	0,150
10	3,17	1,16 (1,10/–)	1,60	1,04	0,77	0,222	0,25	3,15	0,682
11	3,58	1,10	1,90	0,85	0,53	0,143	–	3,20	0,390
12 *	3,26	1,10 (1,25/1,15)	1,80	0,80	0,44	0,130	–	3,16	–
13	3,43	0,90 (0,67/–)	2,46	0,70	0,42	0,117	–	–	0,470
14	3,50	0,70 (0,58/0,73)	2,6	0,70	0,36	0,097	0,27	3,18	0,350
15	–	0,47	–	–	0,16 **	0,048	–	–	0,126
16	3,76	0,40 (0,44/–)	2,5	0,50	0,24	0,062	–	2,70	0,226
17	3,20	0,26	4,4	–	0,17	0,0445	–	–	0,165
18	–	0,10 (0,09/–)	9,0	–	0,064 ***	0,016	–	–	0,179

* Нефракционированные образцы. ** $M_{[\eta]}$. *** $M_{D[\eta]}$.

Примечание. Значение характеристической вязкости в скобках измерено в тетрахлорэтане (числитель) и в этаноле (знаменатель).

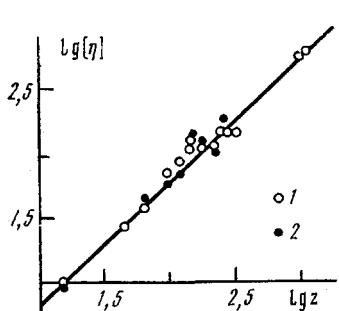


Рис. 1

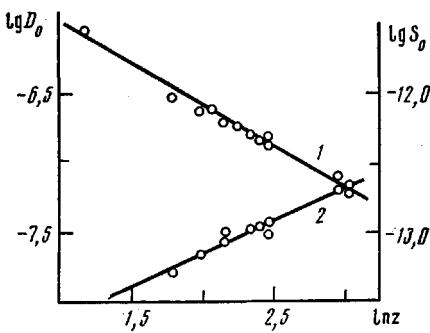


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от степени полимеризации z образцов и фракций ОПЦ в ДМАА (1) и тетрахлорэтане (2)

Рис. 2. Зависимость D_0 (1) и S_0 (2) от степени полимеризации z образцов и фракций ОПЦ в ДМАА

чениям MS исходного образца в предположении, что и их степень полидисперсности невелика.

Поскольку, как видно из экспериментальных данных, величины MS по фракциям не совсем постоянны, а имеют некоторую тенденцию к уменьшению с ростом ММ, то характеристические вязкости $[\eta]$ и другие молекулярные параметры ОПЦ следует сопоставлять не с ММ, а со степенью полимеризации образцов и фракций $z = M/M_0$ (M_0 — молекулярная масса мономерного звена ОПЦ, рассчитанная в соответствии с величиной MS и приведенная в таблице).

На рис. 1 и 2 в логарифмических координатах представлены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов поступательной диффузии D и седиментации S_0 фракций и образцов ОПЦ в ДМАА от z . В интервале степеней полимеризации 15–1100 экспериментальные зависимости могут быть аппроксимированы следующими уравнениями типа уравнения Марка – Куна:

$$[\eta] = 0,853 \cdot z^{0,937 \pm 0,009} \quad (3)$$

$$D = 3,97 \cdot 10^{-6} \cdot z^{-0,60 \pm 0,04} \quad (4)$$

$$S_0 = 8,22 \cdot 10^{-15} \cdot z^{-0,46 \pm 0,04} \quad (5)$$

Как и для ряда исследованных ранее эфиров целлюлозы [11], уравнение, связывающее $[\eta]$ со степенью полимеризации z , характеризуется высоким показателем степени: величина показателя экспоненты в уравнении (3) больше 0,9, что может быть обусловлено для эфиров целлюлозы в первую очередь значительным влиянием близкодействия, определяющего повышенную жесткость и протекаемость молекулярной цепи. Подтверждением этого является температурная зависимость характеристической вязкости ОПЦ. На рис. 3 приведены зависимости величин $[\eta]$ от температуры для образцов 1 и 2 ОПЦ в ДМАА, образца 12 и фракции 10 в тетрахлорэтане. Они характеризуются высоким (по модулю) отрицательным температурным коэффициентом $d \ln [\eta]/dT$, величина которого лежит в пределах $- (9,75-6,7) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Высокое значение показателя экспоненты в уравнении (3) и характер температурной зависимости $[\eta]$ позволяют подойти к интерпретации гидродинамических данных и оценке равновесной жесткости молекул ОПЦ на основе теорий, учитывающих высокую протекаемость молекул [12, 13]. В соответствии с теорией поступательного трения червеобразной цепной молекулы [12] на рис. 4 выполнено построение

$$Dz/RT = (P\eta_0 N_A)^{-1} (A\lambda)^{-1} z^{1/2} + (3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right), \quad (6)$$

где A — длина статистического сегмента Куна; d — гидродинамический

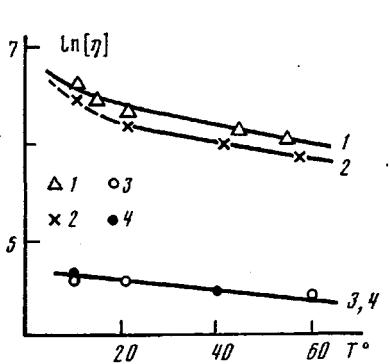


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры: 1 – ОПЦ, образец 1; 2 – ОПЦ, образец 2 в ДМАА; 3 – ОПЦ, фракция 10; 4 – ОПЦ, образец 12 в тетрахлорэтане

Рис. 4. Зависимость Dz/RT от $z^{1/2}$ для образцов и фракций ОПЦ в ДМАА. Прямые 1 и 2 построены в соответствии с уравнениями (6) и (7)

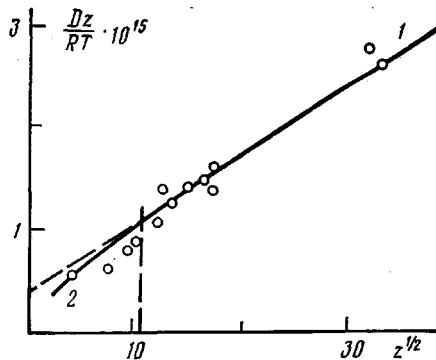


Рис. 4

диаметр молекулы; N_A – число Авогадро; η_0 – вязкость растворителя; λ – длина проекции мономерного звена целлюлозной цепи на ее основное направление, равная $5,15 \cdot 10^{-8}$ см; P и Q – теоретические константы [11].

Как следует из теории [12], в области длин молекул $L/A \geq 2,3$ (соответствующая величина $z^{1/2}$ отмечена на рис. 4 вертикальной линией) эта зависимость линейна, наклон прямой $Dz/RT = f(z^{1/2})$ равен $(P\eta_0 N_A)^{-1} \times (A\lambda)^{-1/2} = 0,070 \cdot 10^{-15}$. Ему соответствует величина сегмента Кунга $A = (240 \pm 10) \cdot 10^{-8}$ см при $P = 5,11$ [12]. Отрезок, отсекаемый на оси ординат продолжением прямой $Dz/RT = f(z^{1/2})$ (прямая 1), равен $(3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} \times (\ln A/d - Q) = (0,40 \pm 0,03) \cdot 10^{-15}$, что позволяет оценить гидродинамический диаметр цепи ОПЦ: $d = (20 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ при $Q_1 = 1,056$ [13] и $d = (15 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ см при $Q_2 = 1,43$ [12].

В области малых z (когда не выполняется условие $L \geq 2,3A$) наблюдается отклонение экспериментальных точек от прямой 1. Тогда, согласно теории поступательного трения червеобразного цилиндра [14], можно построить теоретическую зависимость Dz/RT от $z^{1/2}$

$$Dz/RT = (3\pi\eta_0 \lambda N_A)^{-1} \{ C_1 \ln(L/d) + C_2 + C_3(L/A) + C_4(L/A)^2 + C_5(L/A)^3 + C_6(L/A)^4 + C_7(L/A)^5 + \dots \} \quad (7)$$

Значения коэффициентов C_n , зависящие от отношения d/L и L/A , даны в работах [11, 14].

В соответствии с формулой (7) и с использованием экспериментальных значений $A = 240 \cdot 10^{-8}$ и $d = 19 \cdot 10^{-8}$ см, определенных в области больших z , построена кривая 2 на рис. 4. Экспериментальные точки группируются около теоретической кривой 2, подтверждая тем самым, что конформация молекул ОПЦ в области малых ММ близка к конформации слабо изогнутого стержня.

Для низкомолекулярных фракций ОПЦ длина молекул меньше длины сегмента, и для анализа конформационных свойств молекулы можно воспользоваться поэтому и моделью длинного прямого стержня [15]. Зависимость коэффициента поступательной диффузии D от степени полимеризации для этой модели описывается следующим уравнением:

$$Dz/RT = (3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} (\ln z - \ln d/\lambda + 0,38) \quad (8)$$

На рис. 5 значения Dz для ОПЦ в ДМАА представлены в зависимости от $\ln z$. Отклонение экспериментальных точек от прямой (наклон экспериментальной касательной в области малых z рассчитан в соответствии с уравнением (8) при $\lambda = 5,15 \cdot 10^{-8}$ см) вверх при больших z означает отклонение конформации макромолекулы от палоч-

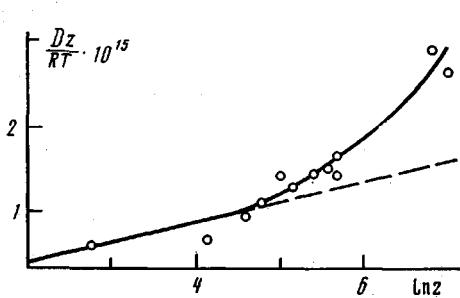


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость Dz/RT от $\ln z$ в соответствии с уравнением (8) для образцов и фракций ОПЦ в DMAA

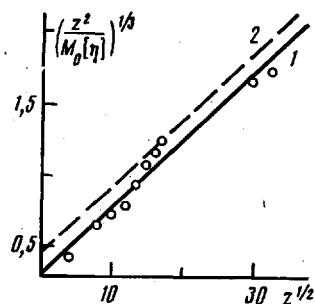


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $(z^2/M_0[\eta])^{1/2}$ от $z^{1/2}$ в соответствии с уравнением (9) для образцов и фракций ОПЦ в DMAA по данным настоящей работы (1) и по данным работы [6] (2)

кообразной и проявление гибкости молекулы с ростом ММ. Свободный $=0,244 \cdot 10^{-15}$, дает величину диаметра молекулы $d=(19 \pm 5) \cdot 10^{-8}$ см.

Согласно теории [15], жесткость молекулярной цепи может быть оценена другим независимым методом — из данных по характеристическим вязкостям. Для червеобразной цепи в области достаточно больших ММ, когда молекула может быть представлена в виде гауссовой цепи, теория приводит к соотношению [16]

$$(z^2/M_0[\eta])^{1/2} = \Phi^{-1/2}(A\lambda)^{-1/2}z^{1/2} + R(3\pi N_A A_0 \lambda)^{-1} \left[\ln \frac{A}{d} - Q \right], \quad (9)$$

где Φ — константа Флори.

Наклон зависимости $(z^2/M_0[\eta])^{1/2} = f(z^{1/2})$ дает возможность определить величину статистического сегмента Куна A , а по величине отсекаемого по оси ординат отрезка — гидродинамический диаметр молекулы d . Экспериментальная зависимость (9) (рис. 6) в представленной области степеней полимеризации имеет линейный характер. Отклонение последней точки от прямой 1 определяется тем, что она попадает в предельную область выполнимости условия $L/A \geq 2,3$. Рассчитанный по методу наименьших квадратов наклон прямой 1 $\Phi^{-1/2}(A\lambda)^{-1/2} = 4,649 \cdot 10^{-2}$ дает величину $A_\eta = (210 \pm 5) \cdot 10^{-8}$ см при $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23}$. Отсекаемому на оси ординат отрезку, равному $R(3\pi N_A A \lambda)^{-1} = 0,19$, соответствует величина гидродинамического диаметра цепи $d = 15 \cdot 10^{-8}$ см при $Q_1 = 1,056$ и $d = 10 \cdot 10^{-8}$ см при $Q_2 = 1,43$. В расчетах использовано экспериментальное определенное значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3,3 \cdot 10^{-10}$ (таблица).

Величины гидродинамического поперечника молекулярной цепи ОПЦ, полученные из независимых экспериментов, близки между собой и соответствуют химическому строению молекул исследуемого эфира целлюлозы, содержащего алифатические боковые группы, и величине диаметра, определенного из рентгеновских данных [1, 17].

Представленный эксперимент по вискозиметрии и поступательной диффузии молекул ОПЦ, проанализированный с позиций теоретических представлений о значительной протекаемости молекул, свидетельствует о высокой равновесной жесткости цепей исследуемого полимера: $A = (210-240) \cdot 10^{-8}$ см. Различие величин A_η и A_0 отражает отличие среднего экспериментального значения инварианта $A_0^{exp} = 3,30 \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль⁻¹ от предельного теоретического значения $A_0^{th} = 3,78 \cdot 10^{-10}$.

Близость характеристических вязкостей образцов и фракций ОПЦ в DMAA и тетрахлорэтане, что видно из совпадения на рис. 1 точек, принадлежащих разным растворителям, означает практическое совпадение равновесной жесткости молекул ОПЦ в этих растворителях.

Выполненная в настоящей работе оценка равновесной жесткости имеет важное значение для решения вопроса об условиях и причинах возникновения мезофазы в растворах и расплаве ОПЦ [2, 18], тем более что в ли-

тературе сведения о величине сегмента Куна молекул ОПЦ неоднозначны [2, 18].

Определение равновесной жесткости ОПЦ из вискозиметрических данных по методу Ямакава – Фуджи [19] выполнено при определении ММ по формуле, предложенной ранее [2, 6]. Такое построение дает величину $A = (130 \pm 15) \cdot 10^{-8}$ см в ДМАА.

Использование экспериментальных данных работы [6] и построения (9) [16], предложенного Цветковым и Бушинным, дает прямую 2 на рис. 6, практически параллельную прямой 1. Равенство наклонов (величина наклона равна $\Phi^{1/2} (A\lambda)^{-1/2}$) этих прямых означает совпадение величин A . Однако значение гидродинамического диаметра молекулы d , получаемое по отсекаемому на оси ординат отрезку, для прямой 2 составляет $d = (6 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ см, что значительно меньше реального диаметра макромолекул ОПЦ, определенного из данных рентгенографического исследования [1, 18].

Очевидно, преимущество построения в соответствии с формулой (9) [16] состоит в том, что величина наклона прямой $(z^2/M_0[\eta])^{1/2} = f(z^{1/2})$ менее существенно зависит от погрешности в оценке z (молекулярной массы), нежели построение зависимости $[\eta] = \Phi(L')^{1/2}/A^{-1}M$, где L' – приведенная контурная длина молекулы, равная $A^{-1}M/M_L$; M_L – масса единицы длины цепи.

Высокая равновесная жесткость молекул ОПЦ, установленная экспериментально, коррелирует с параметрами жесткости других производных целлюлозы [11]. Можно полагать, что, как и для большинства мезогенных полимеров [5], именно большая величина жесткого участка (статистического сегмента) определяет возможность образования мезофазы в растворах и расплавах ОПЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шибаев В. П., Екаева И. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2647.
2. Conio G., Bianchi E., Cifferi A., Tealdi A., Aden M. A. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1264.
3. Fried F., Gilli J. M., Sixou P. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 98. P. 209.
4. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981.
5. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платц Н. А. М., 1988.
6. Wirick M. G., Waldman M. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 3. P. 579.
7. Lemieux R. U., Purves C. B. // Canad. J. Res. 1947. V. 25. № 3. P. 485.
8. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 859.
9. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 19.
10. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантона М. М., 1971.
11. Цветков В. Н. Жесткочепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 148.
12. Hearst J. E., Stockmayer W. I. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
13. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
14. Norisuye T., Motooaka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 320.
15. Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 5. P. 1062.
16. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
17. Werbowyj R. S., Gray D. G. // Macromolecules. 1980. V. 3. № 1. P. 69.
18. Куличихин В. Г., Голова Л. К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
19. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21.07.88

Ye. V. Korneeva, I. N. Shtennikova, V. P. Shibaev, S. I. Klenin,
G. F. Kolbina, I. V. Yekaeva, S. A. Didenko

HYDRODYNAMIC PROPERTIES AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF OXYPROPYLCELLULOSE MOLECULES

S u m m a r y

Hydrodynamic properties (intrinsic viscosities $[\eta]$, translational diffusion D and sedimentation S_0) of samples and fractions of oxypropylcellulose in some solvents have been studied. The relations of $[\eta]$, D and S_0 with degree of polymerization are found. From the data of translational diffusion and viscometry the equilibrium rigidity of macromolecules is determined, the value of the statistical segment is equal to $(210-240) \cdot 10^{-8}$ cm. The high rigidity of macromolecules results in the possibility to form a mesophase in solutions and melts of oxypropylcellulose.