

УДК 541.64 : 539.199

© 1990 г. С. В. Бушин, М. А. Безрукова, Э. П. Астаненко,
С. А. Диденко, А. К. Хрипунов, В. Н. Цветков

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ АЦЕТОБЕНЗОАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для ряда образцов ацетобензоата целлюлозы с близкими степенями замещения ($\gamma_{cp}=245$ по бензойной кислоте и $\gamma_{cp}=55$ по уксусной кислоте) и их фракций изучены (для растворов в диоксане) характеристическая вязкость $[\eta]$, поступательная диффузия D и скоростная седиментация S_0 . ММ определены из измерений скоростной седиментации и поступательной диффузии. Интервал ММ охватывает от $7,5 \cdot 10^3$ до $1,5 \cdot 10^6$. Для этой области ММ найдено: $M_0[\eta]=(3,59 \pm 0,30) \cdot 10^2 \cdot z^{0,88 \pm 0,03}$, $D=(4,73 \pm 0,13) \cdot 10^6 \cdot z^{-0,60 \pm 0,01}$, $S_0=(1,63 \pm 0,04) \cdot 10^{-14} \cdot z^{0,41 \pm 0,01}$ (z – степень полимеризации, M_0 – ММ повторяющегося звена цепи). Анализ гидродинамических данных исходя из модели червеобразной цепи приводит к средним величинам (по совокупности данных о поступательной подвижности и $[\eta]$) для длины сегмента Куна $A=210 \cdot 10^{-8}$ см и гидродинамического перекречника цепи $d=17 \cdot 10^{-8}$ см. Фактор заторможенности внутримолекулярных превращений $(\sigma^2)^{1/2}=4,2$. Предложено описание гибкости молекул эфиров целлюлозы на основе деформационного механизма. Из развиваемых представлений о гибкости получена оценка температурного коэффициента вязкости ацетобензоата целлюлозы, согласующаяся с данными, известными в литературе для эфиров целлюлозы.

Исследования свойств молекул эфиров целлюлозы и термотропных ароматических кислот в разбавленных растворах немногочисленны. В работе [1] такое исследование выполнено для эфира целлюлозы и бензойной кислоты из измерений диффузии, седиментации и вискозиметрии. В настоящей работе проведено исследование гидродинамических свойств и конформационных характеристик молекул смешанного эфира целлюлозы, содержащего наряду с остатками бензойной кислоты также остатки уксусной кислоты, что существенно улучшило его растворимость.

Полимер синтезировали по методике [2]. Характеристическую вязкость $[\eta]$, поступательную диффузию D и скоростную седиментацию S_0 измеряли для 22 фракций и исходных образцов ацетобензоата целлюлозы (АБЦ). Исходные образцы фракционировали дробным осаждением из раствора в хлороформе метанолом для образца с $[\eta]=0,16 \cdot 10^2$ см³/г и из растворов в диоксане бензолом для остальных образцов. Исследования гидродинамических свойств проводили в диоксане. Характеристическая вязкость $[\eta]$ определяли при 21°. Величины D и S для всех образцов и фракций, а также $[\eta]$ для образца с $[\eta]=1,1 \cdot 10^2$ см³/г и его фракций измеряли при 25°.

Вязкости растворов измеряли капиллярным вискозиметром Оствальда (время течения диоксана 91,4 с при 21°) по обычной методике [3]. Зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c линейны (рис. 1). Средняя по образцам и фракциям величина константы Хаггинса $k'=0,5 \pm 0,2$, что характеризует термодинамическое качество растворителя как плохое. В таблице приведены величины $[\eta]$.

Величины D измерены на поляризационном диффузометре [3]. Дисперсии диффузионной границы $\langle \sigma_D^2 \rangle$ в различные моменты времени t найдены из максимальных ординат диффузионных кривых и площадей под кривыми. Экспериментальные зависимости $\langle \sigma_D^2 \rangle$ от времени диффузии t линейны (рис. 2), величины D найдены из наклонов прямых. Концентрации растворов составляли от $0,04 \cdot 10^{-2}$ до $0,08 \cdot 10^{-2}$ г/см³, поэтому величины D практически равны значениям D_0 при $c \rightarrow 0$. В таблице приведены величины инкрементов показателя преломления dn/dc , найденные по формуле $dn/dc=kQ/c$, где Q – площадь под диффузионной кривой; c – концентрация раствора; k – оптическая постоянная диффузометра, равная $6,9 \cdot 10^2$ см⁻². Среднее по образцам и фракциям значение $(dn/dc)_{cp}=0,11 \pm 0,02$.

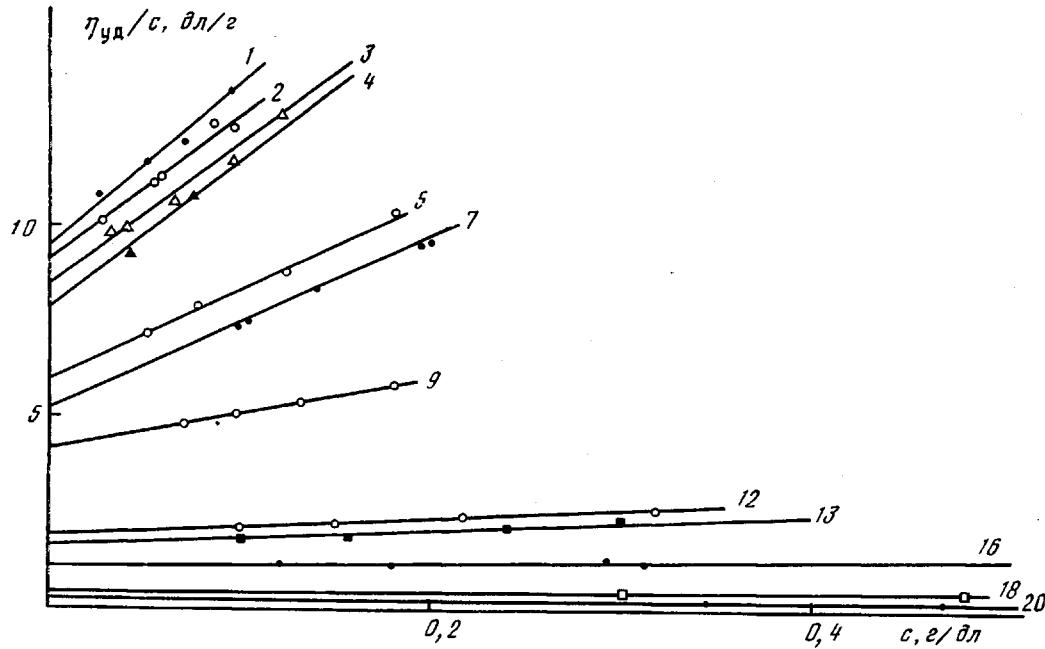


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости η_{ud}/c от концентрации c . Здесь и на рис. 2 и 3 цифры у прямых соответствуют номерам в таблице

Коэффициенты скоростной седиментации S определены на аналитической ультракентрифуге 3170/В фирмы МОМ (Венгрия), снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой [3] при скорости вращения ротора $40 \cdot 10^3$ об/мин. Измерения коэффициентов седиментации выполняли в односекторной и двухсекторной (с образованием искусственной границы) кюветах, причем последнюю использовали для низкомолекулярных образцов и фракций с $[\eta]=0,4 \cdot 10^2$ см³/г и меньше.

На рис. 3 приведены зависимости S^{-1} от концентрации c . Величины концентрации

Гидродинамические характеристики АБЦ в диоксане при 25°

Образец, №	$[\eta]$ (25°), дл/г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	dn/dc	$S_c \cdot 10^{13}$, с ⁻¹	γ	$M_{SD} \cdot 10^{-8}$	z	$A_0 \cdot 10^{10}$, эр/К	Степень замещения **	
									по бензойной кислоте	по уксусной кислоте
1	9,5	0,42	0,11	4,35	0,73	1224	2769	3,86	250	50
2	9,2	0,34	0,11	4,35	0,76	1512	3421	3,32	250	50
3	8,5	0,48	0,13	4,35	0,87	1070	2421	4,07	250	50
4	7,8	0,58	0,11	3,70	0,71	753,9	1706	4,23	250	50
5	6,0	0,56	0,10	3,03	0,63	640	1448	3,56	250	50
6	5,2	0,54	0,11	3,64	1,05	800	1773	3,54	265	35
7	5,2	0,51	0,12	3,03	0,66	700	1551	3,23	265	35
8	4,4	0,79	0,11	2,94	0,97	440	975	3,98	265	35
9	4,2	0,71	0,11	2,86	0,88	476	1077	3,63	250	50
10	3,4	0,79	0,10	3,30	1,21	490	1109	3,80	250	50
11	3,2	0,79	0,10	2,90	0,90	430	973	3,56	250	50
12	1,9	1,10	0,09	2,38	1,34	255,7	578	3,51	250	50
13	1,75	1,36	0,11	1,75	0,73	152	352	3,55	240	50
14	1,3 *	1,46	0,12	1,57	—	127,1	291	2,25	245	50
15	1,3 *	1,77	0,12	1,47	—	98,2	225	3,62	245	50
16	1,1 *	0,90	0,10	1,64	0,78	215	492	2,22	245	50
17	0,75 *	2,67	0,12	1,06	—	46,9	107	3,55	245	50
18	0,4	2,5	0,10	1,16	—	55	129	2,84	228	69
19	0,4	4,1	0,11	1,10	—	31,7	74	3,90	228	69
20	0,31	4,0	0,09	1,03	—	30,4	72	3,42	230	55
21	0,16	6,6	0,10	0,61	—	10,9	26	3,23	230	55
22	0,11	8,3	0,12	0,53	—	7,6	18	3,17	230	55

* Измерения $[\eta]$ выполнены при 25°.
** Степени замещения измерены В. М. Денисовым.

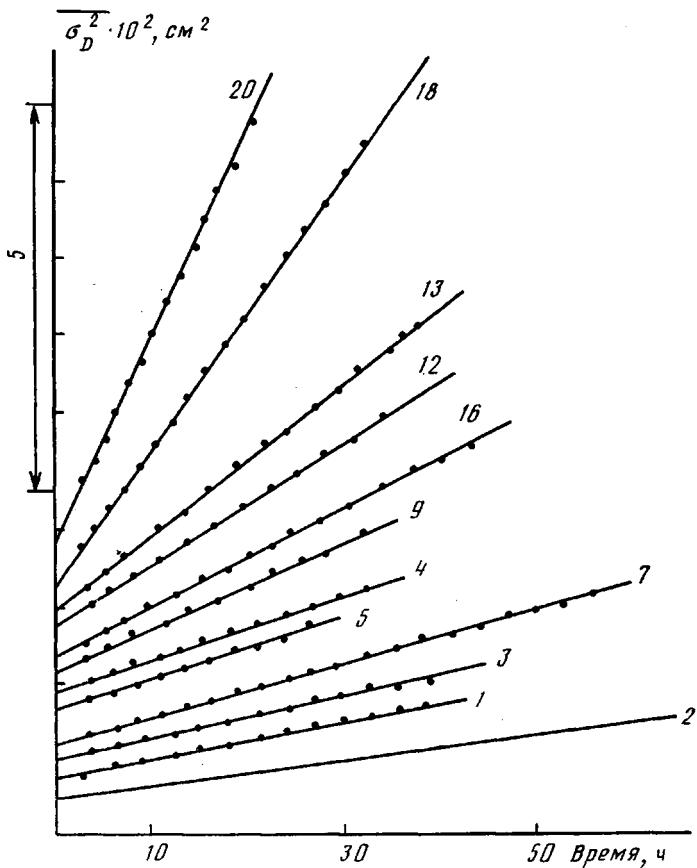


Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы $\sqrt{\sigma_D^2}$ от времени диффузии

онного параметра γ типичны для молекул с протеканием $(\gamma_{cp} = \left(\frac{S^{-1} - S_0^{-1}}{S_0^{-1} c[\eta]} \right)_{cp} = 0,87$).

Величины константы седиментации S_0 и параметра γ приведены в таблице. Там же приведены значения ММ образцов и фракций, найденные из измерений S_0 и D по формуле Свердберга: $M_{SD} = (S_0/D)RT/(1 - \bar{v}\rho)$. Величина фактора плавучести $1 - \bar{v}\rho = 0,209$ найдена из пикнометрических измерений. В таблице приведены также степени замещения по бензойному и ацетатному заместителям, найденные методом ПМР в растворе трифтормукусной кислоты и степени полимеризации z , рассчитанные из этих данных и величин ММ. Приведены также величины гидродинамического параметра Цветкова – Кленина $A_0 = \eta_0 D(M[\eta]/100)^{1/4}, T^{-1}$.

В более чем 200-кратном интервале изменения ММ отмечается тенденция к увеличению A_0 с ростом степени полимеризации. Увеличение A_0 может быть выражено эмпирическим уравнением

$$A_0 = (2,93 \pm 0,30) \cdot 10^{-14} z^{0,028 \pm 0,013} \quad (1)$$

На рис. 4 в логарифмическом масштабе представлены зависимости величин ($M_0[\eta]$), D и S_0 от степени полимеризации z (M_0 – ММ мономерного звена). Зависимости аппроксимированы прямыми с уравнениями

$$\begin{aligned} M_0[\eta] &= K_\eta z^a = (3,59 \pm 0,30) \cdot 10^2 z^{0,88 \pm 0,03} \text{ (см}^3/\text{г)} \\ D &= K_D z^{-b} = (4,73 \pm 0,13) \cdot 10^{-6} z^{-0,60 \pm 0,01} \text{ (см}^2/\text{с)} \\ S_0 &= K_s z^c = (1,63 \pm 0,04) \cdot 10^{-14} z^{0,44 \pm 0,01} \text{ (с)} \end{aligned} \quad (2)$$

Высокие показатели степени $a=0,88$ и $b=0,60$ характерны для эфиров целлюлозы и свидетельствуют о заметном протекании молекул и их высокой равновесной жесткости [4].

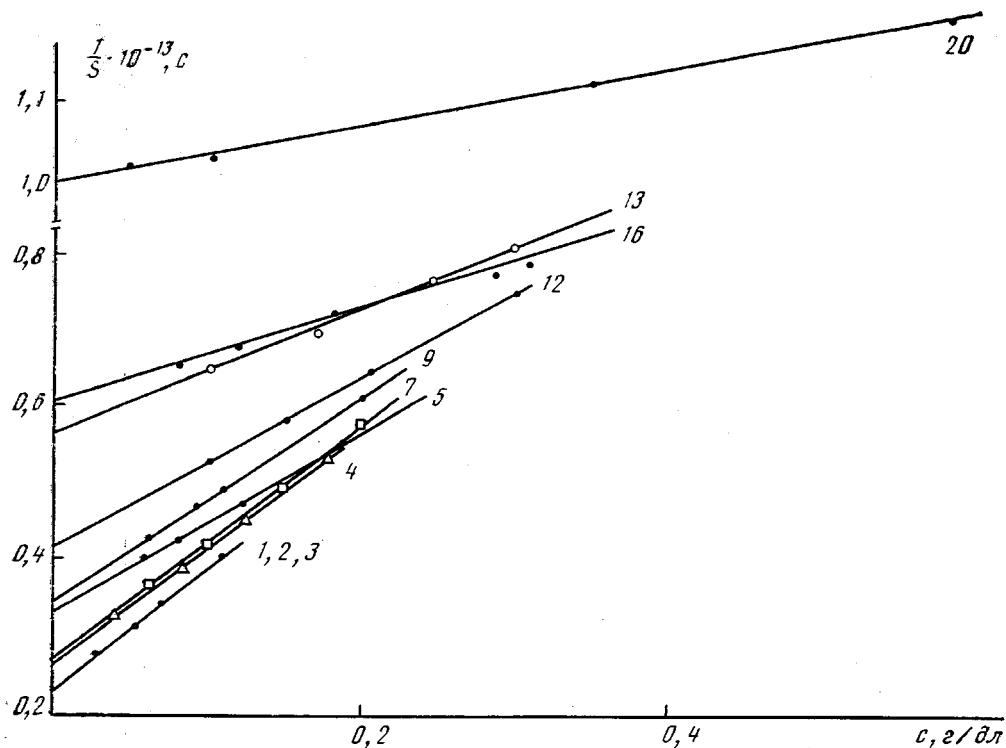


Рис. 3. Зависимость обратной величины коэффициента седиментации $1/S$ от концентрации c

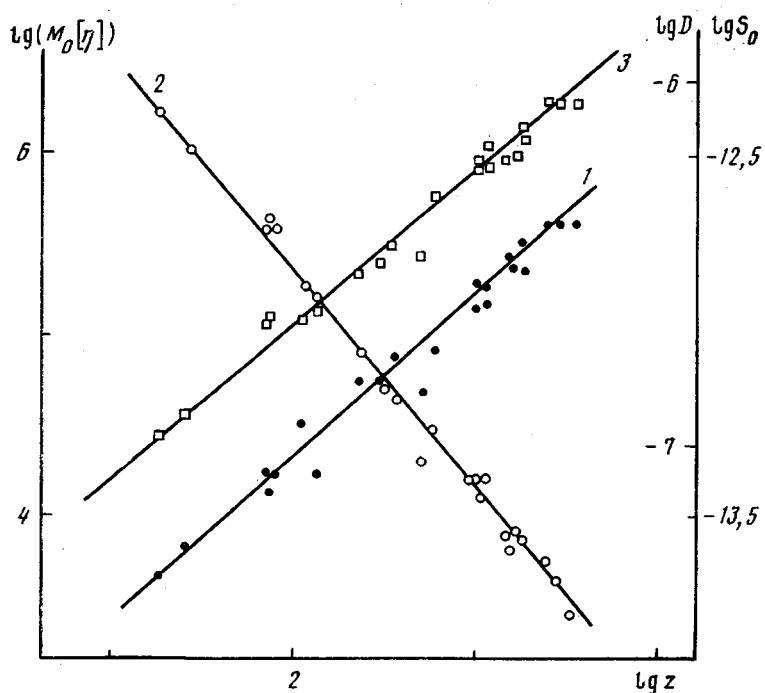


Рис. 4. Зависимости $(M_0[\eta])$ (1), D (2) и S_0 (3) от степени полимеризации z в логарифмических координатах

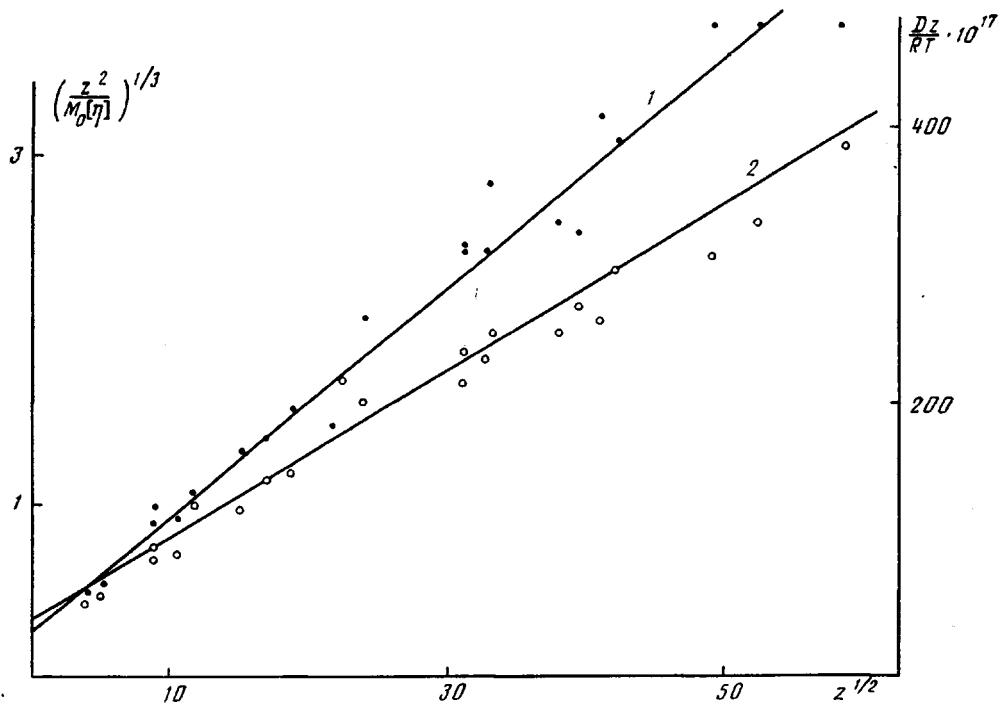


Рис. 5. Зависимости Dz/RT (1) и $(z^2/M_0[\eta])^{1/2}$ (2) от $z^{1/2}$

В связи с этим молекулярный анализ данных гидродинамических изменений выполнен на основе теорий поступательного трения [5] (уравнение (3)) и характеристической вязкости [6] (уравнение (4) [7]) для червеобразной модели.

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

$$(z^2/M_0[\eta])^{1/2} = \Phi^{-1/2} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2} + R (3\pi N_A \lambda A_0)^{-1/2} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right), \quad (4)$$

где A — длина сегмента Куна; d — гидродинамический диаметр молекулярной цепи; λ — длина проекции повторяющейся единицы полиглюкозидной цепи на основное направление молекулы, равная $5,15 \cdot 10^{-8}$ см; P и Q — теоретические постоянные поступательного трения, равные 5,11 и 1,056 соответственно; [5]; Φ — величина константы Флори, равная $2,86 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ согласно теории [6]; величины R , N_A и T имеют обычный смысл.

На рис. 5 приведены зависимости величин Dz/RT и $(z^2/M_0[\eta])^{1/2}$ от $z^{1/2}$ и аппроксимирующие их прямые. Согласно уравнениям (3) и (4), из наклонов прямых и отрезков, отсекаемых ими от осей ординат, найдены длины сегмента Куна и гидродинамические диаметры молекул ацетобензоата: $A_D = (206 \pm 14) \cdot 10^{-8}$ см, $d_D = (24 \pm 18) \cdot 10^{-8}$ см (из данных диффузии) и $A_\eta = (214 \pm 16) \cdot 10^{-8}$ см, $d_\eta = (10 \pm 6) \cdot 10^{-8}$ см (из данных вискозиметрии). При расчете d_η согласно уравнению (4) использовано среднее по образцам и фракциям значение $A_{0,sp} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ эрг/К. Совпадение величин A_D и A_η коррелирует с отмеченной выше тенденцией к росту величины гидродинамического параметра A_0 с ростом ММ (уравнение (1)) и приближением ее к величине $A_0 = 3,7 \cdot 10^{-10}$ эрг/К, совпадающей с предельным значением, рассчитанным согласно работам [5] и [6]. Средняя величина длины сегмента Куна $A = 210 \cdot 10^{-8}$ см, найденная из совокупности измерений $[\eta]$ и D , может рассматриваться как наиболее вероятное значение длины сегмента Куна молекул ацетобензоата.

Величина гидродинамического диаметра молекулярных цепей АБЦ может быть независимо оценена из данных измерений D низкомолекулярной области. А именно согласно высокой равновесной жесткости молекул АБЦ данные измерений D при малых z могут быть описаны полулогарифмической зависимостью Dz/RT от $\ln z$ согласно теории поступательного трения слабоизогнутой вытянутой цепи [5]. При этом в предельном случае прямого вытянутого стержня справедливо уравнение

$$\frac{Dz}{RT} = (3\pi\eta_0\lambda N_A)^{-1} \left(\ln z - \ln \frac{d}{\lambda} + \gamma \right) \quad (\gamma=0,38 [5]) \quad (5)$$

Наклон касательной к экспериментальной кривой зависимости Dz/RT от $\ln z$ (рис. 6), проведенной при предельно малых z , был рассчитан с использованием проекции повторяющейся единицы полиглюкозидной цепи на направление молекулы $\lambda=5,15 \cdot 10^{-8}$ см. По отрезку, отсекаемому начальной касательной заданного наклона, найден гидродинамический диаметр цепи $d=15 \cdot 10^{-8}$ см. Эта величина практически совпадает со средней величиной $d=17 \cdot 10^{-8}$ см, полученной согласно измерениям D и $[\eta]$ при больших ММ. Найденная величина гидродинамического диаметра молекулярной цепи АБЦ находится в разумном согласии со структурой ее повторяющегося звена.

На основании полученных оценок равновесной жесткости фактор заторможенности внутримолекулярных вращений равен $(\bar{\sigma}^2)^{1/2} = \left(\frac{A}{A_f} \right)^{1/2} = 4,18$

($A_f=12 \cdot 10^{-8}$ см — длина сегмента Куна, равная $12 \cdot 10^{-8}$ см, при полной свободе вращений вокруг связей C_1O и C_4O кислородных мостиков полиглюкозидной цепи). Полученная величина $(\bar{\sigma}^2)^{1/2}$ характерна для эфиров целлюлозы [4] и указывает на значительную стабилизацию внутримолекулярной структуры связей полиглюкозидной цепи и механизм гибкости, соответствующий малым деформационным колебаниям связей C_1O и C_4O кислородных мостиков около их равновесного расположения в вытянутой молекулярной цепи.

Это позволяет воспользоваться теорией деформационной гибкости структур с компланарным расположением связей, развитой Цветковым [4] и представленной формулами

$$S = 2 \sin^{-2}(\pi - \theta) [1 - \langle \cos \varphi \rangle]^{-1} \quad (6)$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp[-u_0(1-\cos \varphi)/2RT] \cos \varphi d\varphi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp[-u_0(1-\cos \varphi)/2RT] d\varphi}, \quad (7)$$

где S — количество повторяющихся единиц молекулярной цепи в сегменте Куна. Деформация структуры полиглюкозидной цепи характеризуется величиной угла φ отклонения направления связей вращения OC_1 и OC_4 в каждой третьей повторяющейся единице цепи относительно плоскости, проведенной через направление тех же связей в двух предыдущих повторяющихся единицах. Величина u_0 — энергия активации перехода транс-расположения эффективных связей вращения трех последовательных повторяющихся единиц полиглюкозидной цепи к цис-расположению. Подставляя в левую часть формулы (6) экспериментальную величину $S = A/\lambda = 40,8$, находим для $\langle \cos \varphi \rangle = 0,946$ и для $u_0 = 48,1$ кДж/моль. Средняя величина угла отклонения $\langle \varphi \rangle = 15,0^\circ$.

Найденная величина u_0 , превосходящая вдвое и более величины активационных барьеров для переходов между поворотными изомерами в молекулах обычных гибких полимеров [8], является подтверждением пред-

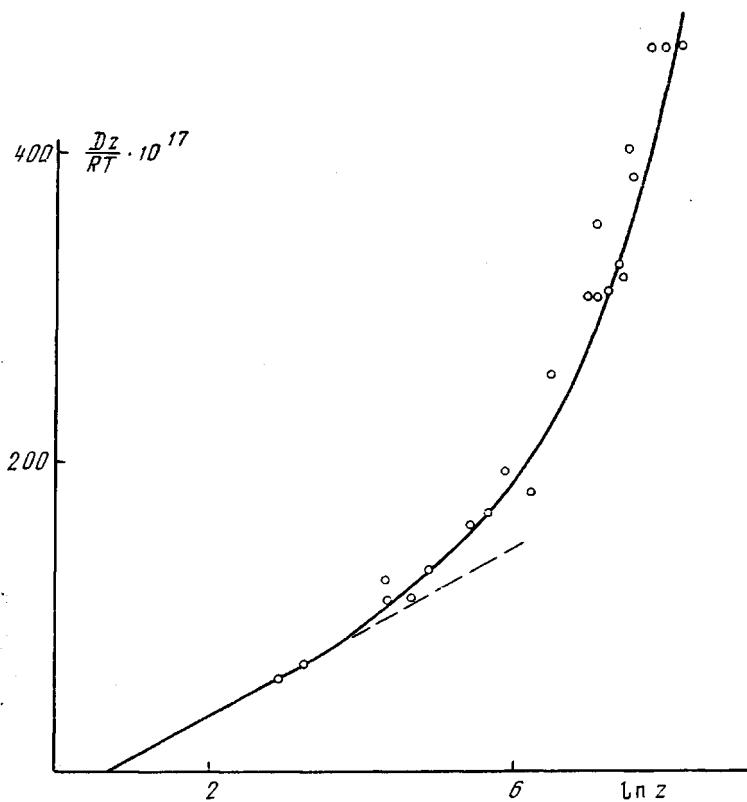


Рис. 6. Зависимость Dz/RT от $\ln z$

ставления о деформационно-колебательном характере внутримолекулярной подвижности эфиров целлюлозы.

На деформационный механизм гибкости эфиров целлюлозы указывают и изменения температурного коэффициента вязкости [1, 4]. Температурный коэффициент вязкости при достаточно больших ММ может быть представлен уравнением

$$\frac{d \ln (M_0[\eta])}{dT} = \frac{d \ln \Phi_\infty}{dT} + \frac{3}{2} \frac{d \ln S}{dT} \quad (8)$$

Полагая для эфиров целлюлозы незначительным вклад первого слагаемого $\frac{d \ln \Phi_\infty}{dT}$ в правой части формулы (8), будем связывать изменение $[\eta]$ в зависимости от температуры с изменением равновесной жесткости молекул эфиров целлюлозы. Согласно (6), изменение S с температурой следует связывать прежде всего с изменением величины $\langle \cos \varphi \rangle$, представленной как функция температуры уравнением (7). Таким образом, находим

$$\frac{d \ln (M_0[\eta])}{dT} = \frac{3}{2} \frac{d \langle \cos \varphi \rangle / d\beta}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \frac{d\beta}{dT}, \quad (9)$$

где $\beta = u_0 / 2RT$.

Ограничиваюсь узким интервалом температур вблизи 300 К и пренебрегая изменением u_0 в этом интервале, находим из соотношения (9)

$$\frac{d \ln [M_0(\eta)]}{dT} = - \frac{3}{4} \frac{u_0}{RT^2} \frac{d \langle \cos \varphi \rangle / d\beta}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \quad (10)$$

Подставляя в формулу (10) полученные выше численные значения $\nu_0=48,1$ кДж/моль, $\langle \cos \varphi \rangle=0,946$ и 298 К, находим оценочное значение температурного коэффициента вязкости для АБЦ

$$\frac{d \ln[M_0(\eta)]}{dT} = -0,0062 \text{ K}^{-1}.$$

Полученная оценка согласуется с известными в литературе экспериментальными данными измерений температурных коэффициентов вязкости как бензоата [1], так и других эфиров целлюлозы [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Уринов Э., Хрипунов А. К., Куценко Л. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 31. № 7. С. 1547.
2. Хрипунов А. К., Козьмина О. П., Штеникова И. Н., Охрименко Г. И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 11. С. 2581.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.
4. Цветков В. Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы // Л., 1986. С. 379.
5. Yamakava H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
6. Yamakava H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
7. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
8. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. С. 440.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14.07.89

S. V. Bushin, M. A. Bezrukova, E. P. Astapenko, S. A. Didenko,
A. K. Khripunov, V. N. Tsvetkov

HYDRODYNAMIC CHARACTERISTICS AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF CELLULOSE ACETOBENZOATE MOLECULES

Summary

Intrinsic viscosity $[\eta]$, translational diffusion D and velocity sedimentation S_0 of some samples and fractions of cellulose acetobenzoate having close degrees of substitution ($\gamma_{av}=245$ towards benzoic acid and $\gamma_{av}=55$ towards acetic acid) have been studied in dioxane solvent. From S_0 and D MM are determined being ranged from $7.5 \cdot 10^3$ to $1.5 \cdot 10^6$. For this MM range the following expressions are found: $M_0[\eta]=(3.59 \pm 0.30) \cdot 10^2 \cdot Z^{0.88 \pm 0.03}$, $D=(4.73 \pm 0.13) \cdot 10^{-6} \cdot Z^{-0.60 \pm 0.01}$, $S_0=(1.63 \pm 0.04) \cdot 10^{-14} \cdot Z^{0.44 \pm 0.01}$ (Z is a degree of polymerization, M_0 is the MM of the repeating unit of the chain). Analysis of hydrodynamic data (D and $[\eta]$) for the model of the worm-like chain permits to obtain the average values of the Kuhn segment $A=210 \cdot 10^{-8}$ cm and of the hydrodynamic diameter of the chain $d=17 \cdot 10^{-8}$ cm. The factor of retardation of intramolecular rotations $(\sigma^2)^{1/2}$ is equal to 4.2. The flexibility of cellulose esters molecules is described on the basis of strain mechanism. From developed flexibility conceptions the temperature coefficient of viscosity of cellulose acetobenzoate is evaluated coinciding with literature data for cellulose esters.