

УДК 541.64:539.199:535.5:547.458.82

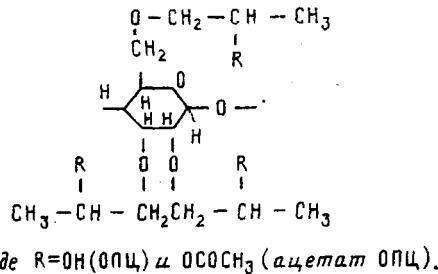
© 1992 г. И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Колбина,
И. А. Стрелина, П. Н. Лавренко, П. В. Екаева, В. П. Шибаев

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОЛЕКУЛ АЦЕТАТА ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ
В РАСТВОРАХ**

Методами ДЛП в потоке, седиментации, диффузии и вискозиметрии исследованы молекулярные свойства ацетата оксипропилцеллюзы со средней мольной степенью замещения 2,25. В области ММ от $3 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^5$ установлены соотношения, связывающие значения характеристической вязкости, коэффициентов седиментации и диффузии с ММ. С привлечением модели червеобразной цепи по гидродинамическим данным рассчитаны длина статистического сегмента Куна $A = 180 \pm 10$ Å и поперечник молекул $d = 17 \pm 3$ Å. Оптическая анизотропия молекулярного сегмента положительна и составляет $400 \cdot 10^{-25}$ см³. Зависимость оптического коэффициента сдвига $[\eta]/[\eta]$ от ММ использована для определения равновесной жесткости молекул. Из оптических данных величина сегмента $A_{\text{длп}} = 170 \pm 10$ Å, что хорошо коррелирует с приведенной выше величиной A . Выполнено сравнение полученных данных с характеристиками эфиров целлюзы близкой структуры.

Значительный интерес, проявляемый в последние годы к синтезу и изучению ЖК-полимеров на основе оксипропилцеллюзы (ОПЦ) и ее производных, стимулирует постановку исследований, направленных как на определение конформационного строения их макромолекул, так и на установление количественных закономерностей между равновесной жесткостью макромолекул производных ОПЦ и их молекулярным строением. Установление таких корреляций необходимо как для понимания процессов формирования мезофазы в лиотропных и термотропных системах на основе производных ОПЦ, так и для разработки теории ЖК-упорядочения в полимерных системах.

Для решения этих задач выбранные нами в качестве объектов исследования сложные *n*-алифатические эфиры ОПЦ



где $R = \text{OH}$ (ОПЦ), OCOCCH_3 (ацетат ОПЦ), представляют весьма удобные системы, поскольку при сохранении основной полиглюкозидной цепи по-

зволяют проследить за влиянием длины боковых ответвлений на равновесную жесткость макромолекул ОПЦ, определяющую возможность (или невозможность) формирования ЖК-фазы в их растворе или в блоке.

В данной работе представлены результаты исследования гидродинамических и оптических свойств растворов первого представителя гомологического ряда *n*-алифатических производных ОПЦ — ацетата ОПЦ. Некоторые данные, касающиеся закономерностей формирования ЖК-фазы в растворах ацетата ОПЦ, можно найти в работах [1, 2], а результаты термических и структурных исследований этого полимера в блоке представлены в работе [3].

В настоящей работе изучены молекулярные свойства ацетата ОПЦ методами поступательной диффузии, скоростной седиментации, вискозиметрии и ДЛП в потоке с целью характеристики равновесной жесткости макромолекул и установления конформации и оптической анизотропии молекул ацетата ОПЦ.

Два образца ацетата ОПЦ I и II, получение которых описано в работе [3], со средней мольной степенью замещения 2,2–2,3, различающиеся по значениям характеристической вязкости, были расфракционированы¹ на 14 фракций методом дробного осаждения из растворов в бензоле гептаном. Для некоторых из них определяли мольные степени замещения (табл. 1), значения которых позволяют считать, что фракционирование прошло по ММ, а не по степени замещения. Фракционированию подвергали растворимую (в бензоле) часть исходных образцов, нерастворимая часть составляла ~25 мас. %. Фракции исследовали методами диффузии и седиментации в DMAA при 26°. Растворитель характеризовался плотностью $\rho_0=0,94 \text{ г/см}^3$ и вязкостью $\eta_0=0,99 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}\cdot\text{с}$ при 26°. Парциальный удельный объем ацетата ОПЦ в DMAA, определенный пикнометрически, равнялся $\bar{v}=0,820 \pm 0,005 \text{ см}^3/\text{г}$.

Использовали ту же методику вискозиметрических измерений, что и для ОПЦ [4]. Среднее значение константы Хаггинса оказалось равным $k'=0,34 \pm 0,17$.

Поступательную диффузию исследовали на поляризационном диффузометре [5]. Коэффициенты диффузии рассчитывали методом площадей и максимальных ординат. Инкремент показателя преломления, определенный из площадей под диффузионной кривой, в среднем по фракциям равен $(\Delta n/\Delta c)_{546}=0,046 \text{ см}^3/\text{г}$. Из-за небольшой величины $(\Delta n/\Delta c)$ при изучении диффузии в кювете длиной 3,0 см использовали растворы ацетата ОПЦ с концентрацией $c \leq 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

Скоростную седиментацию ацетата ОПЦ в DMAA исследовали на аналитической ультрацентрифуге марки MOM-3180 (Венгрия) в кювете с двухсекторным полиамидным вкладышем с искусственной границей и толщиной 1,2 см при скорости враще-

Таблица 1

Гидродинамические и динамооптические характеристики ацетата ОПЦ в DMAA при 26° и в ТХЭ при 21°

Образец, №	Степень замещения	$[n] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$D \cdot 10^2$, $\text{см}^2/\text{с}$	$\frac{\Delta n}{\Delta c} \cdot 10^3$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_0 \cdot 10^3$, с	$k_S \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	ζ	$\Lambda \cdot 10^{10}$, $\text{эрг}/\text{см}^2/\text{моль}/\text{рад}$	$[n] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$[\eta] \cdot 10^{16}$
DMAA				ТХЭ							
1	—	2,6	1,45	31	2,7	150	202	448	3,88	2,50	32
2	—	2,0	1,65	48	2,3	112	152	336	3,68	1,60	31
3	—	1,50	2,00	48	2,2	—	119	264	3,73	1,20	30
4	—	1,30	2,30	47	2,1	95	99	219	3,85	1,16	29
5	1,86	1,07	2,40	44	1,8	55	82	180	3,53	1,00	27
6	2,13	1,02	3,10	44	1,6	40	56	124	3,95	0,86	26
7	1,8	0,66	3,35	31	1,3	—	42	93	3,36	0,65	26
8	—	0,34	5,40	44	—	—	18 *	40 *	—	0,30	20
9	—	0,32	5,60	47	—	—	16 *	36 *	—	—	—
10	—	0,08	18,00	—	—	—	3,0 *	6,6 *	—	0,07	8

* Значения, вычисленные с использованием установленного соотношения $[\eta]=1,74 z^{0,81}$.

¹ Фракционирование проведено С. А. Диценко, за что авторы выражают ей глубокую благодарность.

ния ротора $50 \cdot 10^3$ об/мин с применением поляризационно-интерферометрической системы регистрации [5] и шпаторов с двоением 0,0206 см [5].

Методика определения коэффициента седиментации S не отличалась от применявшейся ранее [4]. Логарифмические зависимости абсциссы седиментационной границы от времени были линейными, что исключало необходимость введения поправок на давление. Зависимость S от концентрации раствора с исключали экстраполяцией к $c=0$ величины $1/S$ (рис. 1) в соответствии с уравнением

$$1/S = (1/S_0)(1+k_s c), \quad S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S$$

Экспериментальные значения параметра k_s этой зависимости (приведенные в табл. 1) увеличиваются с ростом S_0 , отвечаая соотношению $k_s = 10(S_0 \cdot 10^{13})^{2,9}$ см³/г. Среднее по фракциям значение отношения $k_s/[\eta]$ получалось равным $0,56 \pm 0,08$, что согласуется с подобными данными для других эфиров целлюлозы [6]. Это значение было использовано при исключении концентрационных эффектов в расчетах величины S_0 для тех фракций, для которых зависимость $S(c)$ не исследовали.

ДЛП в потоке Δn измеряли в тетрахлорэтане (ТХЭ) визуальным методом [7] в динамооптиметре с внутренним ротором высотой 4,0 см по ходу луча. Зазор между ротором и статором 0,0315 см. Измерения выполняли в интервале концентраций $(0,1 - 0,7) \cdot 10^{-2}$ г/см³ и градиентов скорости от 100 до $2 \cdot 10^3$ с⁻¹ при 21°. Экстраполяцией на нулевую концентрацию раствора и нулевой градиент скорости величин Δn получали оптические коэффициенты сдвига

$$[\eta]/[\eta] = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)},$$

где η и η_0 – вязкости раствора и растворителя соответственно. Для ТХЭ $\eta_0 = 1,73 \cdot 10^{-2}$ г/см·с и показатель преломления $n = 1,497$. Полученные гидродинамические и динамооптические характеристики ацетата ОПЦ в ТХЭ и ДМАА приведены в табл. 1.

Гидродинамические свойства. Значения $[\eta]$ для ацетата ОПЦ в ДМАА и ТХЭ, как видно из табл. 1, в среднем совпадают, а их колебания друг относительно друга близки к погрешности, но могут быть вызваны и полидисперсностью образцов по ММ или по составу.

ММ фракций ацетата ОПЦ вычислены по уравнению Сведберга с использованием экспериментальных значений D и S_0 в ДМАА

$$M_{SD} = \frac{S_0 RT}{D(1-\bar{v}\rho_0)} \quad (1)$$

Неоднородность фракций ацетата ОПЦ рассчитана по расплыванию седиментационной границы во времени в гауссовом приближении по описанной ранее методике [8] в предположении, что эта неоднородность заключается лишь в полимолекулярности фракций. Для фракций 1, 2 и 4 получены значения $M_z/M_w = 1,7 \pm 0,2; 1,5 \pm 0,1$ и $1,4 \pm 0,2$ соответственно.

С учетом полидисперсности фракций по данным фракционирования были построены кривые ММР растворимых частей двух исходных образцов ацетата ОПЦ I и II, подвергнутых фракционированию (рис. 2, кривые 1 и 2). ММР образцов характеризуются следующими параметрами неоднородности:

$$\begin{aligned} \text{Образец I: } M_w &= 56 \cdot 10^3; & M_w/M_n &= 2,9; & M_z/M_w &= 1,5 \\ \text{Образец II: } M_w &= 140 \cdot 10^3; & M_w/M_n &= 3,3; & M_z/M_w &= 1,5 \end{aligned}$$

По экспериментальным значениям $[\eta]$, D в ДМАА и ММ были рассчитаны значения гидродинамического инварианта A_0 , равного по определению [9]

$$A_0 = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/2} \cdot T^{-1} \quad (2)$$

Его среднее (по фракциям) значение равно $A_0 = (3,71 \pm 0,15) \cdot 10^{-10}$ эрг/К \cdot моль $^{1/2}$, что несколько выше, чем A_0 для ОПЦ в ДМАА [4], но близко к значениям $3,77 \cdot 10^{-10}$ и $3,87 \cdot 10^{-10}$, отвечающим данным работ [10, 11] для ОПЦ в воде.

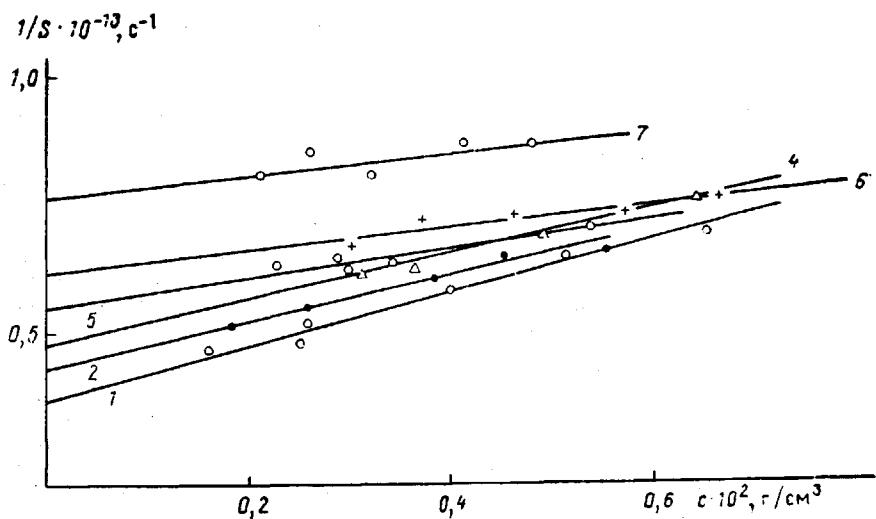


Рис. 1. Зависимость величины $1/S$ от концентрации c для растворов фракций ацетата ОПЦ в ДМАА. Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1

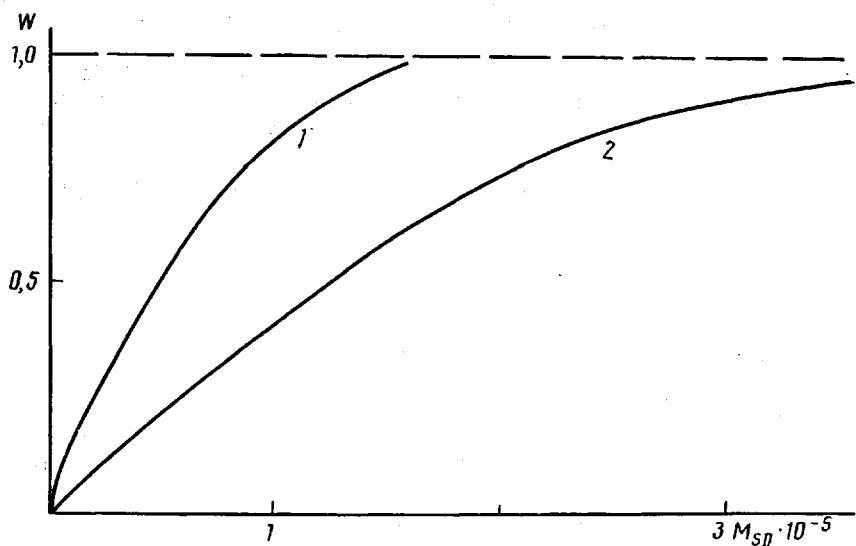


Рис. 2. ММР исходных образцов ацетата ОПЦ по данным фракционирования. Пояснения в тексте

Как уже отмечалось ранее [4], для сопоставления характеристик разных эфиров целлюлозы, различающихся по строению боковых групп, вместо ММ целесообразно использовать степень полимеризации $z=M/M_0$, где M_0 — масса мономерного звена, равная для ацетата ОПЦ $M_0=450,75$ (для средней по фракциям степени замещения). В соответствии с этим на рис. 3 представлены логарифмические зависимости $[\eta]$, S_0 и D от z , которые описываются следующими уравнениями Марка — Куна:

$$[\eta] = 1,74 \cdot z^{0,81} \quad (r=0,981) \quad (3)$$

$$S_0 = 1,84 \cdot 10^{-14} \cdot z^{0,44} \quad (r=0,988) \quad (4)$$

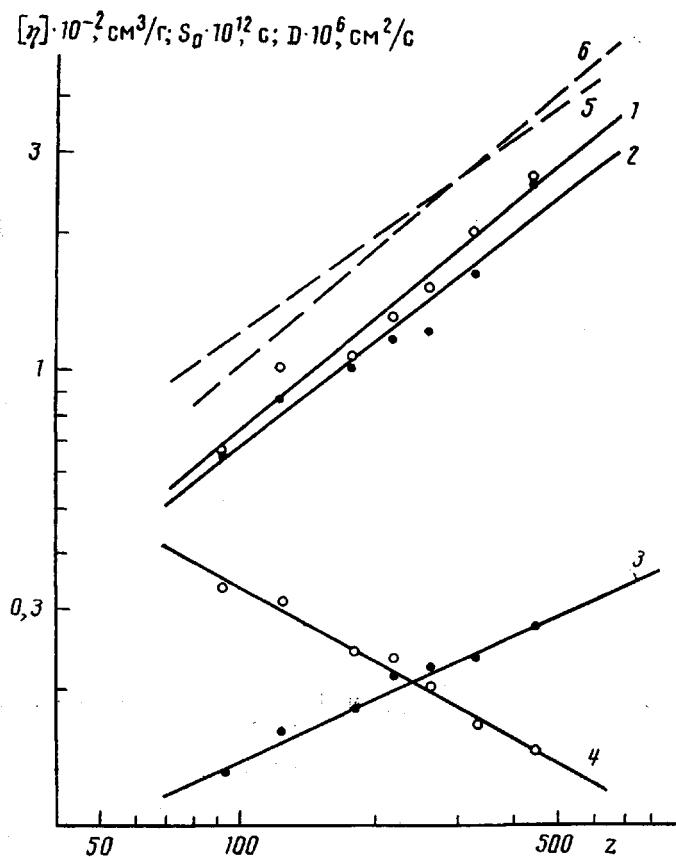


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от z для ацетата ОПЦ в ДМАА (1) и ТХЭ (2), S_0 (3) и D (4) от z для ацетата ОПЦ в ДМАА; штриховые кривые — зависимости $[\eta]$ от z для ОЭЦ (5) и ЭОЭЦ (6) в воде по данным работ [12, 13]

$$D = 4,35 \cdot 10^{-6} \cdot z^{-0,56} \quad (r=0,992) \quad (5)$$

$$[\eta]_{\text{тхэ}} = 1,94 \cdot z^{0,77} \quad (r=0,969) \quad (6)$$

(r — коэффициент корреляции).

Сравнивая эти уравнения с данными, полученными для ОПЦ в ДМАА [4], можно заключить, что переход от ОПЦ к ее ацетатному производному сопровождается понижением (от 0,94 до 0,81) показателя степени в уравнении $[\eta] \sim M^a$ и понижением абсолютной величины показателя степени (от 0,60 до 0,56) в уравнении $D \sim M^{-b}$. Коррелируя между собой, эти изменения могут отражать понижение протекаемости макромолекул вследствие повышения их гибкости (если пренебречь объемными эффектами).

Следует отметить, что в водных растворах для близких по структуре оксиэтилцеллюз (ОЭЦ) и этилоксиэтилцеллюз (ЭОЭЦ) наблюдается обратная картина: переход от ОЭЦ к ЭОЭЦ сопровождается повышением (от 0,70 до 0,84) показателя степени a и повышением (от 0,54 до 0,64) показателя степени b [12, 13]. Эти факты требуют продолжения исследований изменения свойств эфиров целлюлозы при их дальнейшей этерификации.

Что касается ацетата ОПЦ в ДМАА, то все же высокие значения показателей степени a и b в представленных выше уравнениях (3)–(6) от-

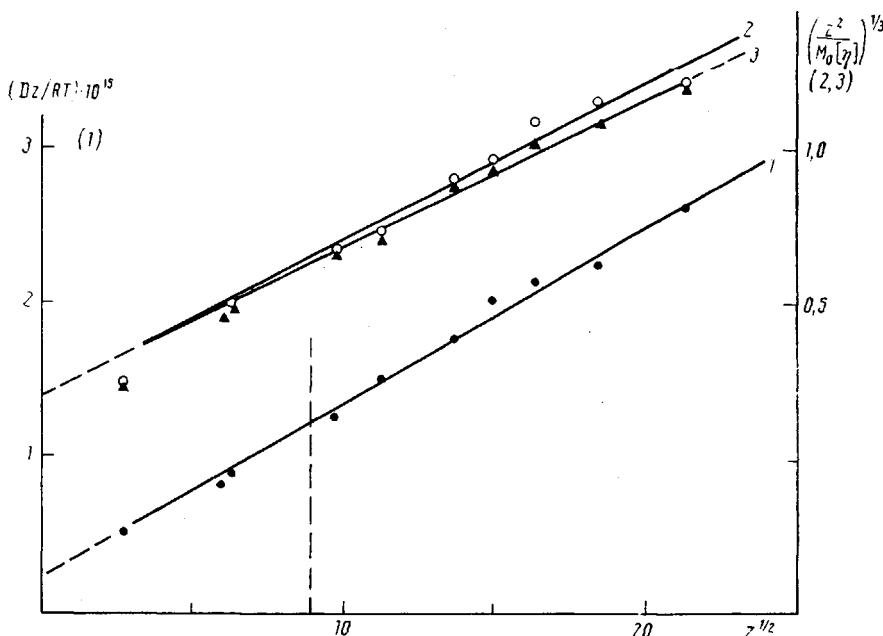


Рис. 4. Зависимости $\frac{Dz}{RT} = \frac{S_0}{1-\bar{v}\rho} (1) \propto \left(\frac{z^2}{M_0[\eta]} \right)^{1/3}$ от $z^{1/2}$ для фракций ацетата ОПЦ в ТХЭ (2) и в ДМАА (3)

ражают, как и в случае ОПЦ [4], значительную протекаемость макромолекул, вызванную их повышенной равновесной жесткостью. Поэтому для описания конформационных свойств молекул ОПЦ и определения их равновесной жесткости использовали теории гидродинамических свойств червеобразных цепей [14–16], которые из анализа зависимости коэффициента поступательного трения f и характеристической вязкости $[\eta]$ гомологического ряда фракций от z позволяют определить значения длины сегмента Куна A и гидродинамического диаметра d молекулы.

На рис. 4 (кривая 1) представлена зависимость Dz от $z^{1/2}$, описываемая уравнением [14]

$$\frac{Dz}{RT} = (P\eta_0 N_A)^{-1} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2} + (3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right) \quad (7)$$

Здесь N_A – число Авогадро, $P=5,11$, Q – численный коэффициент, λ – длина проекции мономерного звена на ось молекулы. Если макромолекула может быть моделирована червеобразным цилиндром [15], то экспериментальная зависимость (7) должна быть линейной в области длин молекул $L > 2,3 \text{ \AA}$ [15]. Ее наклон определяет значение A , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – значение гидродинамического диаметра d . Для ацетата ОПЦ в DMAA из построения рис. 4 (кривая 1) методом наименьших квадратов получаем

$$\frac{Dz M_0}{RT} = \frac{S_0}{1-\bar{v}\rho} = 1,20 \cdot 10^{-3} + 0,503 \cdot 10^{-13} z^{1/2} (r=0,987), \quad (8)$$

что приводит к $A=180 \pm 10 \text{ \AA}$ (при $\lambda=5,15 \text{ \AA}$) и $d=23 \pm 5 \text{ \AA}$ при $Q=1,056$ [15]. Штриховая кривая на графике отмечает интервал z , соответствующий длинам молекул $L > 2,3 \text{ \AA}$.

Использование вискозиметрических данных табл. 1 и теории характеристической вязкости червеобразных цепей [16] также позволяет определить величины A и d из построения Бушина – Цветкова [7]

$$\left(\frac{z^2}{M_0[\eta]} \right)^{\frac{1}{2}} = \Phi^{-\frac{1}{2}} (A\lambda)^{-\frac{1}{2}} \cdot z^{\frac{1}{2}} + k (3\pi \cdot 100^{\frac{1}{2}} \cdot A_0 \lambda)^{-1} \left[\ln \frac{A}{d} - Q \right] \quad (9)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, $\Phi=2,87 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ [16]. Линейная аппроксимация зависимости $(z^2/[\eta])^{\frac{1}{2}}$ от $z^{\frac{1}{2}}$, представленная на рис. 4 (кривая 2), приводит к

$$(z^2/[\eta])^{\frac{1}{2}} = 1,55 \pm 0,369 z^{\frac{1}{2}} \quad (r=0,990) \quad (10)$$

Отсюда получаем $A=190 \pm 10$ Å и $d=15 \pm 5$ Å в ДМАА и $A=170 \pm 10$ Å и $d=13 \pm 5$ Å в ТХЭ.

Оптические свойства. Наблюдаемые в растворах ацетата ОПЦ значения Δn , как и для ОПЦ в ТХЭ, положительны. Как видно из рис. 5 (кривая 1), оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$ существенно зависит от степени полимеризации молекулы. Эта зависимость является указанием на повышенную равновесную жесткость молекул ацетата ОПЦ, а также определяет область ММ ($z \leq 100$), в которой проявляется негауссовость оптических свойств молекулы. В области больших z ($z \geq 150$) величина $[n]/[\eta]$ не зависит от z (рис. 5) и ее предельное значение может быть точнее определено из построения [17]

$$([n]/[\eta])^{-1} = (B\Delta a S)^{-1} + (B\Delta a)^{-1} \cdot z^{-1}, \quad (11)$$

которое также выполнено на рис. 5 (прямая 2).

Здесь Δa – оптическая анизотропия мономерного звена, S – число мономерных звеньев в сегменте, B – оптический коэффициент, равный

$$B = \frac{4\pi(n^2+2)^2}{45nkT},$$

где n – показатель преломления растворителя (ТХЭ), T – абсолютная температура. Отсекаемый по оси ординат отрезок, равный $3 \cdot 10^8$, определяет величину $([n]/[\eta])_\infty = 33,3 \cdot 10^{-10}$ см·с²·г⁻¹.

Сопоставление экспериментального изменения $([n]/[\eta]) \sim f(z)$ с теоретической зависимостью оптического коэффициента сдвига от ММ для жесткоцепных макромолекул [17] позволяет определить равновесную жесткость молекул из оптических данных. Такое сравнение выполнено на рис. 6: кривая – теоретическое изменение относительной величины $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от параметра $x=2L/A$ (L – гидродинамическая длина молекулярной цепи), точки – экспериментальные данные табл. 1, совмещенные с теоретической зависимостью при значениях $([n]/[\eta])_\infty = 33,3 \cdot 10^{-10}$ и величине $A=170 \pm 5$ Å. Это значение A хорошо согласуется с величиной равновесной жесткости, определенной из гидродинамических данных, и подтверждает соответствие оптических свойств исследуемых молекул свойствам жесткоцепной макромолекулы, моделируемой червеобразной цепью [17] и изменяющей свою конформацию с ростом длины молекулы.

В области больших z ($z \geq 150$) макромолекула достигает конформации гауссова клубка, и ее оптическая анизотропия определяется анизотропией сегмента Кунга $\alpha_1 - \alpha_2$, которая в соответствии с теорией [17] равна

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_\infty 45nkT / 4\pi(n^2+2)^2, \quad (12)$$

где $n=1,497$, $T=294$ K. Получаем $\alpha_1 - \alpha_2 = 403 \cdot 10^{-25}$ см³.

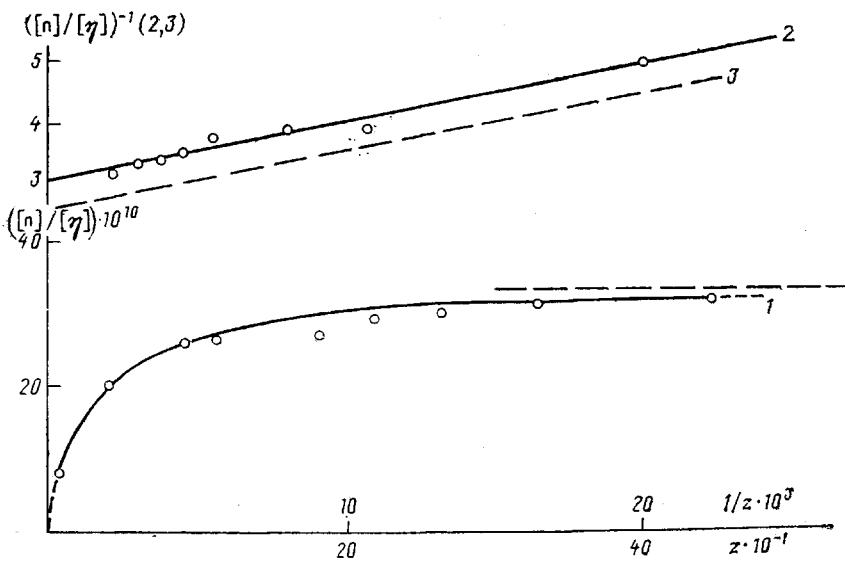


Рис. 5. Зависимость оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ (1) от z и величины $([n]/[\eta])^{-1}$ (2, 3) от z^{-1} для фракций ацетата ОПЦ в ТХЭ (2) и ОПЦ (3) [18]

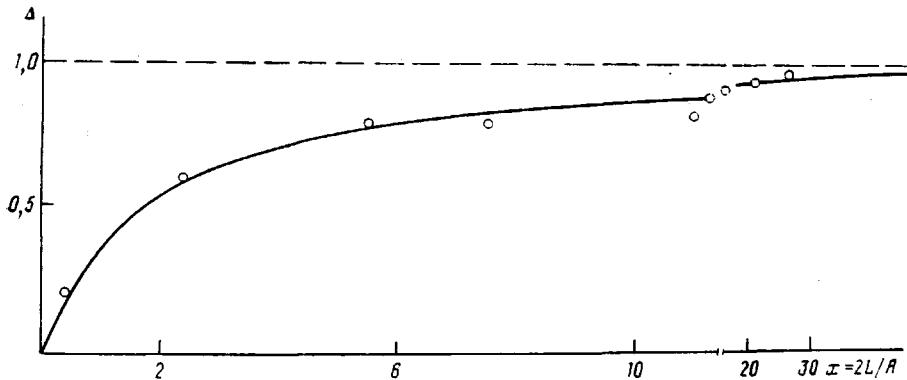


Рис. 6. Зависимость относительной величины $\left(\frac{[n]}{[\eta]}\right)/\left(\frac{[n]}{[\eta]}\right)_\infty = \Delta$ от параметра $x=2L/A$ для фракций ацетата ОПЦ в ТХЭ. Кривая – теоретическая зависимость [17]. Точки – экспериментальные данные, которые отвечают значениям $([n]/[\eta])_\infty = 33 \cdot 10^{-10}$ и $A_{ДЛП} = 170 \text{ \AA}$

Измерения ДЛП выполнены в системе полимер – растворитель с небольшим инкрементом показателя преломления ($\Delta n/\Delta c \leq 0,015$), что позволяет считать определенную в ТХЭ величину $\alpha_1 - \alpha_2$ для ацетата ОПЦ (как и для ОПЦ) собственной оптической анизотропией. Она зависит от химического строения молекулы и степени ее внутримолекулярного ориентационного порядка, а вклад эффектов макро- и микроформы [7], определяемых в первую очередь разностью показателей преломления полимера и растворителя, при этом незначителен [7]. Величина $\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta a/S$ и $S = 33$, следовательно, оптическая анизотропия мономерного звена ацетата ОПЦ $\Delta a = 12 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3}$.

Положительный знак оптической анизотропии молекулы ацетата ОПЦ, как и небольшая величина Δa , означают, что основной вклад в оптическую

анизотропию исследуемых макромолекул вносит анизотропия основной целлюлозной цепи, а влияние боковых групп, оптическая анизотропия которых незначительна, может быть сведена только к некоторому понижению суммарной оптической анизотропии мономерного звена и сегмента, если боковые цепи молекулы расположены под большим углом к основной цепи. Близкое значение оптической анизотропии Δa получено и для молекул ОПЦ [18], что обусловлено небольшим изменением длины боковых замещающих групп. Если предположить, что боковые цепи расположены параллельно основной цепи молекулы, то оптическая анизотропия молекулы в данном случае тоже может быть положительной. Однако величина оптической анизотропии единицы длины $\beta = \Delta a/\lambda$, равная $2,33 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, соответствует величинам ряда эфиров целлюлозы, не содержащих сильно анизотропных и расположенных под значительными углами к основной цепи боковых групп. Кроме того, довольно высокое значение гидродинамического диаметра молекулярной цепи ацетата ОПЦ, определенное выше из экспериментальных зависимостей поступательной диффузии и характеристической вязкости от z , позволяет полагать, что боковые группы исследуемого эфира расположены под значительным углом к основной целлюлозной цепи.

В табл. 2 представлены сравнительные значения ряда оптических и гидродинамических параметров ОПЦ [4, 18] и ацетата ОПЦ в одних и тех же растворителях. Гидродинамические данные показывают, что ацетилирование гидроксильных групп ОПЦ и связанное с этим небольшое изменение строения боковых групп при сохранении конформации протекаемого гауссова клубка приводит к изменению равновесной жесткости макромолекул. Это отражается и в уменьшении показателя степени в уравнении Марка — Куна для ацетата ОПЦ, и в уменьшении на 20–25% величины сегмента Куна. По-видимому, это может быть обусловлено некоторым изменением характера внутримолекулярного взаимодействия, в первую очередь взаимодействия боковых групп, поскольку основная цепь (глюкопиранозное кольцо) остается прежней. А поскольку, как было показано ранее [18], степень упорядоченности в молекулах ОПЦ велика, то и изменение внутримолекулярного взаимодействия сказывается на молекулярных параметрах. Одной из возможных причин данного изменения может быть уменьшение вероятности образования внутримолекулярных водородных связей при ацетилировании молекул ОПЦ. Ацетилирование ОПЦ приводит, например (при одинаковой длине молекулы), к понижению температуры изотропизации раствора [2, 3], что может быть объяснено изменением как межмолекулярного, так и внутримолекулярного взаимодействия.

Значения гидродинамического диаметра молекул, полученные из анализа как поступательной диффузии, так и вискозиметрических данных

Таблица 2

Оптические и гидродинамические параметры молекул ацетата оксициропилцеллюлозы и оксициропилцеллюлозы

Соединение	Растворитель	$[\eta] = k_{\eta z}^{\alpha}$	$(z^2/M_0[\eta])^{1/2} = f(z^{1/2})$		$\frac{Dz}{RT} = f(z^{1/2})$		$(\frac{[n]}{[\eta]})_\infty \cdot 10^{14}$	$(\frac{\alpha}{10^{-5}})$	$\Delta a \cdot 10^{25}$
			$A, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$	$A, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$			
Ацетат ОПЦ	ДМАА TXЭ	$[\eta] = 1,73z^{0,81}$ $[\eta] = 1,927z^{0,77}$	190±15 170±10	15±5 13±5	170±10 —	23±5 —	— 33,3	— 400	— 12,0
ОПЦ	ДМАА TXЭ	$[\eta] = 0,85z^{0,94}$ $[\eta] = 0,85z^{0,84}$	210±40 —	10±5 —	240±10 —	19±5 —	— 41,7	— 500	— 11,3

на основе модели жесткой червеобразной цепи [14–16], для молекул ацетата ОПЦ в среднем в 1,5 раза выше, чем у ОПЦ, что отражает изменение строения боковых цепей, возрастание их длины.

Уменьшение величины оптического коэффициента сдвига, его предельного значения ($[n]/[\eta]$) $_{\infty}$ непосредственно связано с уменьшением равновесной жесткости A , поскольку величина сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ определяется и химическим строением Δa и степенью ориентационной упорядоченности структурных элементов в молекуле S .

Величина Δa остается практически неизменной, так как добавляемая при ацетилировании группа оптически мало анизотропна и при достаточной удаленности от основной цепи и значительной свободе вращения ее вклад в суммарную оптическую анизотропию молекулы незначителен. Эта неизменность величины Δa продемонстрирована на рис. 5: прямая 3 отражает изменение величины ($[n]/[\eta]$) $^{-1}$ молекул ОПЦ (в соответствии с уравнением (11)) [18] со степенью полимеризации z . Она параллельна прямой 2 , т. е. ее наклон, определяемый величиной $B\Delta a$, одинаков и для ацетата ОПЦ, и для ОПЦ, а различие в отсекаемых по оси ординат отрезках отражает разницу в величинах ($[n]/[\eta]$) $_{\infty}$ для сравниваемых эфиров (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laivins G. V., Sixou P., Gray D. G.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 12. P. 2779; Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1435.
2. *Tseng S.-L., Valente A., Gray D. G.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 715.
3. Шибаев В. П., Екаева И. Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2647.
4. Корнеева Е. В., Штенникова И. Н., Шибаев В. П., Кленин С. И., Колбина Г. Ф., Екаева И. Б., Диденко С. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 43.
5. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249; А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2251.
6. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 859.
7. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
8. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. У. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 244.
9. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
10. Sundelöf L.-O., Nyström B. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1977. V. 15. № 6. P. 377.
11. Nyström B., Bergman R. // Europ. Polymer J. 1978. V. 14. № 6. P. 431.
12. Brown W. // Arkiv Kemi. 1961. B. 18. S. 227.
13. Manley R. St. J. // Arkiv. Kemi. 1956. B. 9. S. 519.
14. Hearst J. E., Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
15. Jamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
16. Jamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
17. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 670.
18. Штенникова И. Н., Колбина Г. Ф., Шибаев В. П., Екаева И. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 333.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Ленинград

Поступила в редакцию
04.02.91

I. N. Shtennikova, Ye. V. Korneeva, G. F. Kolbina,
I. A. Strelina, P. N. Liavrenko, I. V. Yekaeva, V. P. Shibaev

CONFORMATIONAL AND OPTICAL PROPERTIES
OF OXYPROPYLCELLULOSE ACETATE MOLECULES
IN SOLUTIONS

S u m m a r y

Molecular properties of oxypropylcellulose acetate having the average mole degree of substitution being equal to 2.25 have been studied by flow birefringence, sedimentation, diffusion and viscometry methods. For the $M=3 \cdot 10^3-2 \cdot 10^5$ range the relations between the intrinsic viscosity, diffusion and sedimentation coefficients values and MM are derived. Using the model of the worm-like chain from the hydrodynamic data the length of the Kuhn segment $A=180 \pm 10$ Å and diameter of the molecule $d=17 \pm 3$ Å are calculated. The optical anisotropy of the molecular segment is positive and equal to $400 \cdot 10^{25}$ cm³. The dependence of the optical shear coefficient $[n]/[\eta]$ on MM is used to determine the equilibrium rigidity of molecules. The length of the Kuhn segment obtained from optical data is equal to 170 ± 10 Å well coinciding with that given above. The obtained data are compared with molecular parameters of cellulose esters of close structure.