

СТРУКТУРА

УДК 541.64:539.199:535.5:547.458.82

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

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

Методами поступательной диффузии, скоростью седиментации, двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии исследованы образцы и фракции бутирата оксипропилцеллюзы с мольными степенями замещения 2,2 и 0,6. Установлены молекулярно-массовые зависимости гидродинамических характеристик и приведенного ДЛП в потоке, которые использованы для расчета конформационных параметров и оптической анизотропии молекул бутирата оксипропилцеллюзы в растворе.

В развитии представлений о мезоморфизме эфиров целлюз в растворе и блоке существенное значение имеют исследования молекулярных свойств мезогенных производных целлюзы в зависимости от строения замещающей группы. Среди разнообразных производных целлюзы большой интерес представляет оксипропилцеллюза (ОПЦ), образующая как лиотропные, так и термотропные мезофазы. Высокая реакционная способность ОПЦ позволила провести ее химическую модификацию [1] и получить на ее основе ряд сложных эфиров, различающихся длиной боковых замещающих групп. Так, ранее [2—4] были изучены молекулярные свойства ацетата ОПЦ, существенно отличающиеся от свойств ОПЦ в растворе. В продолжение этих исследований в настоящей работе методами молекулярной гидродинамики и ДЛП изучены свойства бутирата ОПЦ в разбавленных растворах.

Для исследований использованы три образца бутирата ОПЦ, различающихся характеристическими вязкостями $[\eta]$ и мольной степенью замещения γ , равной 2,2 для образцов I и II и 0,6 для образца III. Мольная степень замещения исходной ОПЦ для всех трех образцов одинакова: $\gamma_{\text{ОПЦ}} = 3,25$. В ДМАА образцы характеризовались значениями $[\eta] = 0,65 \cdot 10^2$ (образец I), $1,73 \cdot 10^2$ (II) и $0,63 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ (III). Все три образца были расфракционированы¹ методом дробного осаждения из растворов в бензole гептаном и исследованы наравне с фракциями.

В качестве растворителей использовали ДМАЛ квалификации х. ч. с плотностью $\rho = 0,986 \text{ г}/\text{см}^3$ и вязкостью $\eta_0 = 0,982 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см} \cdot \text{с}$, при температуре 26° и тетрахлорэтан с вязкостью

¹ Авторы выражают благодарность С. А. Диценко за выполнение фракционирования.

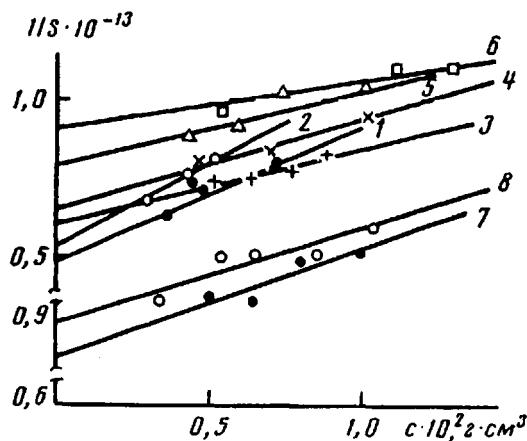


Рис. 1. Зависимость величины $1/S$ от концентрации растворов c для образцов I, II и III бутирата ОПЦ в ДМАЛ. Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1

$\eta_0 = 1,73 \cdot 10^{-2}$ г/см·с и показателем преломления $n = 1,497$ при 21° . Характеристические вязкости растворов измеряли в вискозиметре Оствальда.

Скоростную седиментацию бутирата ОПЦ исследовали на аналитической ультрацентрифуге модели 3180 (МОМ, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической системой регистрации [S] при скорости вращения ротора $50 \cdot 10^3$ об/мин и температуре 26° в кювете

Таблица 1

Гидродинамические характеристики образцов бутирата ОПЦ I, II ($\gamma = 2,2$) и III ($\gamma = 0,6$) и их фракций в ДМАА

γ	Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$D_0 \cdot 10^7$, см ² /с	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	K_s , дп/г	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	z	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/К · моль ^{1/3}
2,2	1	1,50	1,63	2,00	1,35	1,79	351,5	3,69
	2	1,40	1,58	2,00	1,35	1,85	362,6	3,54
	3	1,26	1,73	2,20	1,24	1,86	364,0	3,74
	4	1,25	1,83	1,75	1,35	1,39	273,0	3,59
	5	1,13	2,00	2,00	0,80	1,46	286,0	3,85
	6*	1,10	2,30	2,00	1,40	1,27	249,0	4,19
	7	0,80	2,00	1,80	0,60	1,32	257,8	3,31
	8	0,75	2,29	1,90	0,72	1,21	237,7	3,61
	9	0,67	2,47	1,60	0,63	0,95	185,6	3,46
	10*	0,65	3,30	—	—	0,61**	118,9	—
	11	0,57	2,80	1,50	0,43	0,78	153,5	3,49
	12	0,38	3,54	1,25	0,30	0,51	101,1	3,35
	13	0,32	3,53	1,10	0,18	0,45	89,3	4,42
	14	0,19	8,50	0,83	0,16	0,14	28,0	4,20
0,6	1'	0,90	2,35	1,20	0,40	0,75	188,4	3,35
	2'	0,74	2,79	1,35	0,50	0,71	178,6	3,71
	3'	0,70	2,50	1,50	0,63	0,88	221,4	3,40
	4''*	0,63	3,20	1,54	0,50	0,70	177,6	3,98
	5'	0,62	3,54	1,25	0,48	0,52	130,7	3,94
	6'	0,36	—	—	—	—	77,6***	—
	7'	0,26	6,50	—	—	0,188**	—	—

* Нефракционированный образец.

** $M_D [\eta]$.

*** $M_{[\eta]}$.

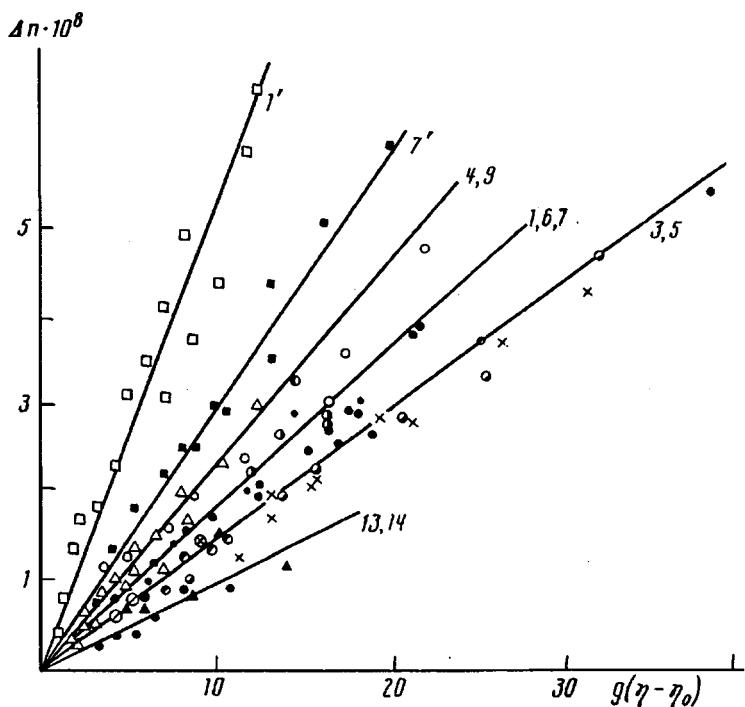


Рис. 2. Зависимость величины ДЛП в потоке Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для образцов I, II и III и фракций бутират ОПЦ в ТХ. Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 2

с двухсекторным полиамидным вкладышем толщиной 1,2 см с искусственной границей. Использовали пару шпатов с двоением 0,0206 см. Коэффициенты седimentации рассчитывали по применявшейся ранее методике [2]. Логарифмические зависимости абсцисс седimentационной границы от времени были линейными, что исключало необходимость введения поправки на давление.

Измеренные значения коэффициентов седimentации S для бутирата ОПЦ в ДМАА сильно зависели от концентрации раствора c (рис. 1), причем величина $1/S$ линейно росла с увеличением c в соответствии с уравнением $(1/S) = 1/S_0 \cdot (1 + K_s c)$, где $S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S$. Экспериментальные значения параметра K_s этой зависимости, приведенные в табл. 1, увеличиваются с ростом S_0 , отвечаая выражению $K_s = 19,5 \cdot (S_0 \cdot 10^{13})^{2,48} \text{ см}^3/\text{г}$. Среднее по фракциям значение отношения $K_s/[\eta]$ получилось равным $0,78 \pm 0,14$ и было использовано при расчете S_0 для ряда фракций.

Коэффициенты поступательной диффузии D образцов и фракций бутирата ОПЦ измеряли на поляризационном диффузометре [5] с применением кюветы длиной 3 см по ходу луча. Сравнительно небольшой инкремент показателя преломления системы бутират ОПЦ — ДМАЛ $\Delta n/\Delta c = 0,0258 \pm 0,0017$ позволил измерять значения D в области концентраций растворов, не превышающих $0,1 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Концентрационная зависимость коэффициентов D практически отсутствовала, поэтому полученные при конечных значениях концентраций c величины D совпадали с величинами при $c \rightarrow 0$; полученные значения D_0 образцов и фракций приведены в табл. 1.

По экспериментальным значениям коэффициентов поступательной диффузии D_0 и коэффициентам седimentации S_0 по формуле Сведберга рассчитывали молекулярную массу M_{SD}

$$M_{SD} = S_0 R T / D_0 (1 - \bar{v}_\rho) \quad (1)$$

Фактор плавучести $1 - \bar{v}_\rho$ определяли пикнометрическим методом; он равен 0,17, что соответствует величине парциального удельного объема бутирата ОПЦ $\bar{v} = 0,876 \text{ см}^3/\text{г}$ (ρ — плотность

Таблица 2

Оптические характеристики образцов и фракций бутирата ОПЦ

в тетрахлорметане

(γ = 2,2 для образцов I и II и 0,6 для образца III)

γ	Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$M \cdot 10^{-5}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$
2,2	1	1,80	1,80	19,4
	3	1,40	1,86	17,8
	4	1,40	1,40	21,0
	5	1,00	1,46	18,0
	6*	1,10	1,28	19,5
	7	0,70	1,32	19,0
	8	0,75	1,21	20,0
	9	0,60	0,95	20,0
	11	0,55	0,78	19,5
	12	0,40	0,52	17,5
	13	0,25	0,46	17,0
	14	0,18	0,14	12,0
0,6	1	0,76	0,75	30
	4	0,60	0,70	32
	6	0,35	0,31**	28
	7	0,28	0,19	21

* Нефракционированный образец.

** $M_{[\eta]}$.

используемого растворителя, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура). Полученные значения M_{SD} приведены в табл. 1.

По формуле (2) рассчитывали также значения гидродинамического инварианта полимерных молекул [6] (табл. 1), средняя величина

$$A_0 = \eta_0 D_0 (M [\eta])^{1/3} T^{-1} \quad (2)$$

которого для бутирата ОПЦ в ДМЛЛ составляет $A_0 = (3,73 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ эрг/К·моль^{1/3} для образцов и его фракций с $\gamma = 2,2$ и $A_0 = (3,65 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ для образца и его фракций с $\gamma = 0,6$. Эти величины несколько выше тех, что получены для ОПЦ [2] и ацетата ОПЦ [4].

ДЛП измеряли по методике [3] с использованием диплоометра высотой 3 см и величиной зазора между ротором и статором 0,03 см. В качестве растворителя выбран тетрахлорэтан (TX), инкремент показателя преломления системы бутират ОПЦ — TX $\Delta n / \Delta c < 0,015$. Измерения ДЛП в потоке и характеристических вязкостей в TX выполняли при 21°. На рис. 2 приведены графики зависимости величины двойного лучепреломления в потоке Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$, где g — градиент скорости потока, η — вязкость раствора. Экстраполированные на нулевой градиент скорости потока и нулевую концентрацию раствора величины оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ приведены

для образцов и фракций бутирата ОПЦ в табл. 2. Там же представлены и характеристические вязкости фракций в TX.

Гидродинамические данные. Степень полимеризации образцов и фракций бутирата ОПЦ рассчитана по средней степени молярного замещения в предположении, что фракционирование прошло по молекулярным массам: $z = M/M_0$ (M_0 — молекулярная масса мономерного звена, $M_0 = 511$ для $\gamma = 2,2$ и 396,6 для $\gamma = 0,6$).

На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости величин $[\eta]$, D_0 и S_0 от степени полимеризации полимера z . Это позволяет сравнивать образцы бутирата ОПЦ, различаю-

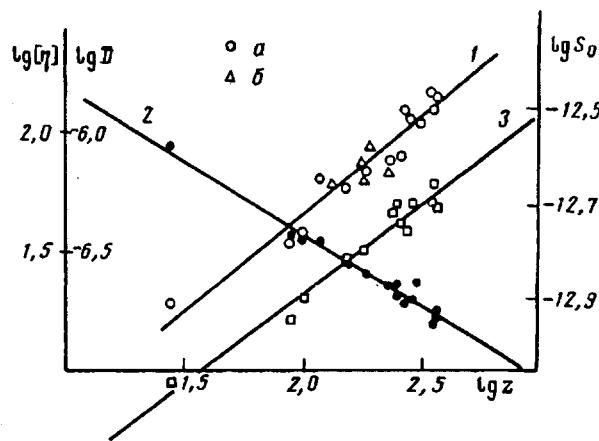


Рис. 3. Зависимость величин $[\eta]$ (1), D_0 (2) и S_0 (3) от степени полимеризации z образцов и фракций бутирата ОПЦ в ДМАА. $\gamma = 2,2$.
(а) и 0,6 (б)

щиеся степенью молярного замещения, а также эфиры целлюлозы, отличающиеся боковыми замещающими группами [2—4]. Экспериментальные зависимости в исследованном интервале z для фракций образцов I и II в ДМАА могут быть аппроксимированы следующими соотношениями:

$$[\eta] = 1,033 \cdot z^{0,815} \quad (r = 0,9684) \quad (3)$$

$$D_0 = 5,79 \cdot 10^{-6} \cdot z^{-0,595} \quad (r = 0,9797) \quad (4)$$

$$S_0 = 2,23 \cdot 10^{-14} \cdot z^{0,380} \quad (r = 0,9830) \quad (5)$$

(r — коэффициент корреляции).

Что касается образца III, то доступный интервал степеней полимеризации z позволяет построить соотношения типа Марка — Куна только с очень большой погрешностью. Но можно сказать (рис. 3), что экспериментальные данные для фракций образца III группируются практически около прямой 1, т. е. около величины $[\eta]$, и их характер изменения со степенью полимеризации z такой же, как и для фракций с большей степенью молярного замещения. Поскольку показатель степени в уравнении Марка — Куна $[\eta] = K_n M^a$ для бутирата ОПЦ достаточно высок (уравнение (3)), то, как и для ранее исследованных эфиров целлюлозы [2—4], для оценки степени равновесной жесткости, величины сегмента Куна A использованы теоретические представления, учитывающие высокую протекаемость молекулы [7—9]. В соответствии с теорией поступательного трения червеобразных цепей [7, 8] на рис. 4 выполнено построение

$$D_0 z / RT = (P \eta_0 N_A)^{-1} (A \lambda)^{-1/2} z^{1/2} + (3 \pi \eta_0 N_A \lambda)^{-1} [\ln A/d - Q_1], \quad (6)$$

где P и Q_1 — теоретические константы [7, 8], равные $P = 5,11$, $Q_1 = 1,056$ [8] и $Q_2 = 1,43$ [7]; λ — длина проекции мономерного звена на основное направление молекулы ($\lambda = 5,15 \text{ \AA}$), d — гидродинамический диаметр цепи, N_A — число Авогадро. В соответствии с этим построение в области $L/A \geq 2,3 \text{ \AA}$ (отмечено штриховой линией на рис. 4; L — гидродинамическая длина молекуллярной цепи, равная λz) определены величины $A_1 = (180 \pm 10) \text{ \AA}$ и диаметра $d_1 = (22 \pm 5) \text{ \AA}$ при использовании Q_1 и $d_2 = (15 \pm 5) \text{ \AA}$ при использовании Q_2 .

В рамках той же модели червеобразной цепи [7, 10] в области достаточно

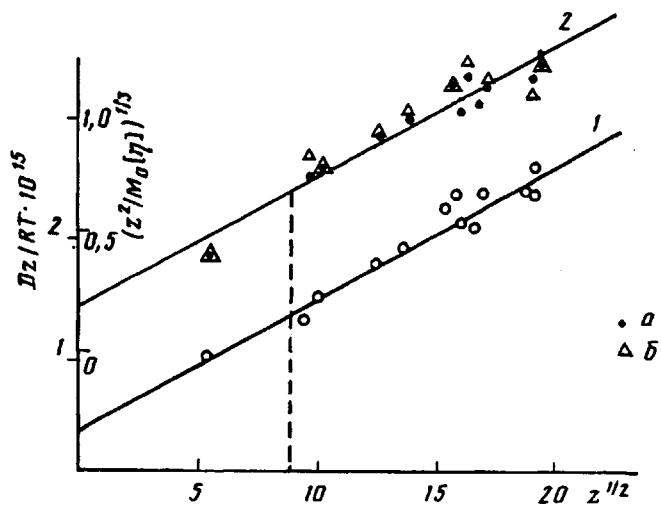


Рис. 4. Зависимость величины D_0z/RT (1) и $(z^2/M_0 [\eta])^{1/3}$ (2) от $z^{1/2}$ для фракций бутиратов ОПЦ в ДМАА (а) и ТХ (б)

больших ММ (соответственно z), когда конформация молекулы может быть аппроксимирована гауссовым клубком, теория характеристической вязкости [7, 10] приводит к следующему соотношению:

$$(z^2/M_0 [\eta])^{1/3} = \Phi^{-1/3} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2} + R (3\pi N_A A_0 \lambda)^{-1} [\ln A/d - Q_n], \quad (7)$$

где Φ — константа Флори, A_0 — гидродинамический инвариант, определяемый формулой (2). Построение в соответствии с уравнением (7) выполнено на рис. 4 (прямая 2) в области z , отмеченной штриховой прямой. При использовании $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23}$ и экспериментального значения $A_0 = 3,73 \cdot 10^{-10}$ уравнение (7) дает следующие параметры молекулы бутирата ОПЦ: $A_\eta = (150 \pm 10) \text{ \AA}$, $d_1 = (39 \pm 5) \text{ \AA}$ ($Q_1 = 1,056$) и $d_2 = (27 \pm 5) \text{ \AA}$ ($Q_2 = 1,43$).

Величины A_η и A_η качественно согласуются между собой в рамках взаимной корреляции теоретических постоянных P_∞ и Φ_∞ , т. е. асимптотических значений констант P и Φ при $L/A \rightarrow \infty$ [6]: различие между A_η и A_η отражает различие среднего экспериментального $A_0 = 3,73 \cdot 10^{-10}$ и предельного теоретического значения $A_\infty = 3,84 \cdot 10^{-10}$ [6] гидродинамического параметра. Кроме того, следует иметь в виду, что в уравнениях (6) и (7) отражается экспериментальная погрешность определения степени полимеризации z , связанная с возможной неоднородностью фракций бутирата ОПЦ по степеням замещения. Именно это обстоятельство может играть существенную роль в различии оценки сегмента Куна из вискозиметрических данных и из данных по поступательной диффузии.

В целом гидродинамические свойства макромолекул бутирата ОПЦ показывают, что его молекулы обладают подобно другим эфирам целлюлозы [2—4] значительной равновесной жесткостью и могут быть аппроксимированы моделью протекаемого гауссова клубка. Из полученных данных следует также, что этерификация молекул ОПЦ масляной кислотой приводит к снижению равновесной жесткости молекул. Это находит отражение и в уменьшении показателя степени в зависимости $[\eta] = f(z)$, и в уменьшении величины сегмента A . Это может быть вызвано, как и в случае ацетата ОПЦ [4], понижением вероятности образования внутримолекулярных водородных связей при дальнейшей этерификации ОПЦ. Увеличение длины боковой цепи молекул бутирата ОПЦ вызывает и некоторое возрастание

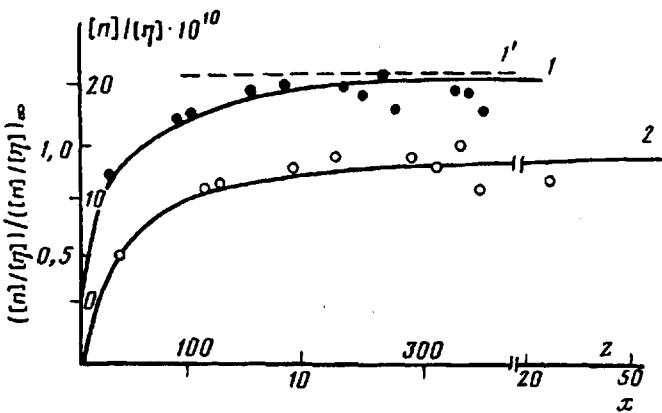


Рис. 5. Зависимость величин $[n]/[\eta]$ (1) и $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ (2) образцов I и II и их фракций от степени полимеризации z (1) и параметра $x = 2L/\lambda$ (2), 2 — сплошная кривая — теоретическая зависимость [11], точки — экспериментальные данные при предельном значении $([n]/[\eta])_\infty = 21,7 \cdot 10^{-10}$ (пунктир) и $\lambda = 160 \text{ \AA}$

гидродинамического диаметра молекулярной цепи d . Это небольшое увеличение диаметра молекул бутиратов ОПЦ коррелирует с характером упаковки макромолекул в пленках эфиров ОПЦ. На рентгенограммах ориентированных образцов сложных эфиров ОПЦ отмечено [1] возрастание расстояния между осями спиралей — основными глюкопиранозными цепями — что по существу соответствует росту толщины макромолекул сложных эфиров ОПЦ при увеличении длины боковой цепи.

Двойное лучепреломление в потоке. В растворах бутиратов ОПЦ в ТХ, как и для ОПЦ, и ацетата ОПЦ, обнаружено положительное двойное лучепреломление Δn . Величина оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$, как это следует из данных табл. 2 и рис. 5 (кривая 1), существенно зависит от молекулярной массы фракций. При изменении степени полимеризации z (или M) на порядок величина $[n]/[\eta]$ убывает в 2 раза. Этот экспериментальный факт означает, что при переходе от ОПЦ к бутирату ОПЦ, т. е. при увеличении длины боковой замещающей группы, молекула и этого эфира целлюлозы сохраняет повышенную равновесную жесткость основной цепи [2—4]. Предельное значение оптического коэффициента сдвига $([n]/[\eta])_\infty$ при $z \rightarrow \infty$ (рис. 5, прямая 1') для бутиратов ОПЦ существенно ниже, чем для ацетата ОПЦ [4]. Согласно теории [11], величина $([n]/[\eta])_\infty$ определяется оптической анизотропией статистического сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$.

$$([n]/[\eta])_\infty = B(\alpha_1 - \alpha_2) = 4\pi(n^2 + 2)^2(\alpha_1 - \alpha_2)/45nkT, \quad (8)$$

где B — оптический коэффициент, равный $8,26 \cdot 10^{13}$ при $n = 1,497$ для ТХ, k — константа Больцмана. Поскольку сравнение оптических характеристик двух эфиров целлюлозы проводили в одном растворителе (и при достаточно малой величине инкремента показателя преломления системы полимер—растворитель), можно сказать, что различие в предельных значениях $([n]/[\eta])_\infty$ определяется различием оптической анизотропии молекулы в целом, т. е. величиной $\alpha_1 - \alpha_2$. Эта оптическая анизотропия молекулярного сегмента (и молекулы в целом) зависит от оптической анизотропии мономерного звена Δa и степени упорядочения элементов цепи, т. е. равновесной жесткости молекулы

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta as = 270 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (9)$$

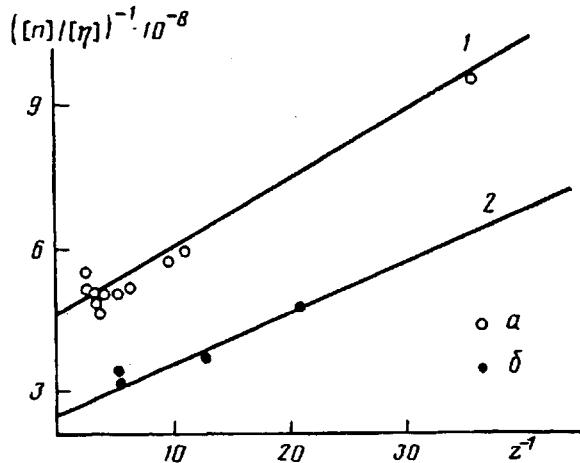


Рис. 6. Зависимость величины $([n]/[\eta])^{-1} \cdot 10^{-8}$ от z^{-1} в ТХ. 1 — данные настоящей работы для бутиратов ОПЦ, $\gamma = 2,2$; 2 — данные для ОПЦ [3], $\gamma = 3,3$; точки относятся к бутирату ОПЦ (образец III), $\gamma = 0,6$

Из гидродинамических данных следует, что жесткость молекулы бутиратов ОПЦ действительно ниже жесткости молекул ОПЦ, однако убывание только числа мономерных звеньев в сегменте, величины s , не определяет полностью уменьшение молекулярной анизотропии. По-видимому, изменяется и Δa . Можно независимым образом, т. е. не из соотношения (9), оценить величину Δa : для этого на рис. 6 выполнено построение следующей зависимости:

$$([n]/[\eta])^{-1} = (B\Delta a s)^{-1} + (B\Delta a)^{-1} z^{-1} \quad (10)$$

Она линейна и на оси ординат отсекает отрезок, равный обратной величине $([n]/[\eta])_\infty$, что подтверждает экспериментально определенную из графика рис. 5 (прямая I') величину $([n]/[\eta])_\infty$, а наклон этой прямой позволяет определить величину Δa . Параметрам этой экспериментальной прямой (отсекаемый отрезок $4,6 \cdot 10^8$ и наклон $0,14 \cdot 10^{11}$) соответствуют величины $([n]/[\eta])_\infty = (21,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$, $\Delta a = (8,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $s = (32 \pm 2)$. Следовательно, оптическая анизотропия мономерного звена бутиратов ОПЦ несколько меньше соответствующей величины Δa ОПЦ [3]. Это связано со строением мономерного звена указанных эфиров целлюлозы.

Ранее отмечали [3, 4], что положительный знак оптической анизотропии молекул ОПЦ обусловлен тем, что основной вклад в оптическую анизотропию молекулы вносит оптическая анизотропия основной цепи. Влияние оптической анизотропии боковой группы, которая в собственных осях положительна, сводится только к понижению суммарной анизотропии молекулы. Уменьшение величины Δa и соответственно оптической анизотропии единицы длины молекулы $\beta = \frac{\Delta a}{\lambda} = 1,6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, молекул бутиратов ОПЦ обусловлено увеличением длины боковой группы, а следовательно, и увеличением ее собственной оптической анизотропии, как это отмечали, например, при изучении оптической анизотропии гребнеобразных макромолекул [12]. Таким образом, уменьшение величины оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ и анизотропии молекулы бутиратов ОПЦ обусловлено и уменьшением равновесной жесткости (по сравнению с жесткостью молекул ОПЦ), и уменьшение оптической анизотропии молекулы в ее собственных осях — относительно главной глюкопиранозной цепи. Это уменьшение Δa находит отражение в изменении наклона зависимости $([n]/[\eta])^{-1} = f(z^{-1})$. Для срав-

нения на рис. 6 приведена аналогичная закономерность, полученная для ОПЦ. Четко видно и различие в величинах $([n]/[\eta])_\infty$ (отсекаемые по оси ординат отрезки), и отличие наклона прямой I , обусловленное уменьшением параметра Δa .

Сопоставление экспериментальной зависимости ДЛП от степени полимеризации молекулы z с теоретической зависимостью для жесткоцепных молекул, моделируемых червеобразной цепью [11], выполнено на рис. 5 (кривая 2). Теоретическая кривая отражает изменение относительной величины $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ в зависимости от $x = 2L/A$, величина которого отражает изменение и длины молекулы L и параметра жесткости A . Экспериментальные точки хорошо совмещаются с теоретической кривой при экспериментальной величине $([n]/[\eta])_\infty = 21,7 \cdot 10^{-10}$ и длине сегмента $A = 160 \text{ \AA}$. Это позволяет сделать вывод о том, что молекулы бутираты ОПЦ при анализе их конформационных свойств действительно могут быть аппроксимированы моделью жесткого протекаемого гауссова клубка, а степень равновесной жесткости, оцененная из зависимости ДЛП в потоке от z , соответствует параметру жесткости, полученному из анализа вискозиметрических данных и данных по коэффициентам поступательной диффузии.

Двойное лучепреломление фракций III образца бутираты ОПЦ значительно выше, чем у образцов I и II, и практически при близких величинах степени полимеризации z совпадает с соответствующими величинами для ОПЦ. Это отражено на графике рис. 6: точки фракций III образца бутираты ОПЦ ложатся практически на прямую 2 для ОПЦ. Это коррелирует с приведенными выше соображениями о существенном влиянии длины и строения боковой замещающей группы на оптическую анизотропию молекулы. Поскольку степень мольного замещения образца III значительно ниже, чем у первых двух ($y = 0,6$), то, следовательно, большая часть глюкопиранозных звеньев образца содержит по существу замещающие группы оксипропилцеллюлозы. Это и обуславливает совпадение величин $[n]/[\eta]$. Именно такое влияние степени мольного замещения бутираты ОПЦ, возможно, определяет разброс экспериментальных данных на рис. 2 и 6: небольшая неоднородность фракций по составу может существенно отразиться на экспериментальном значении наблюдаемой величины оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$.

Следует отметить, что вопрос о степени неоднородности фракций любого эфира целлюлозы по степеням замещения всегда является существенным при обсуждении любых свойств макромолекул, зависящих от степени этерификации целлюлозы. Именно природа боковых замещающих групп и характер их распределения по основной цепи, определяя растворимость эфиров целлюлозы [13], по-видимому, обуславливают и мезоморфные свойства этого класса полимеров, что требует дальнейшего детального исследования.

В заключение авторы выражают благодарность П. Н. Лавренко за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шибаев В. П., Екаева И. В.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2647.
2. Корнеева Е. В., Штениникова И. Н., Шибаев В. П., Кленин С. И., Колбина Г. Ф., Екаева И. В., Диденко С. А.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 43.
3. Штениникова И. Н., Колбина Г. Ф., Шибаев В. П., Екаева И. В.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 333.
4. Штениникова И. Н., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф., Стрелкова И. А., Лавренко П. Н., Шибаев В. П., Екаева И. В.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 109.
5. Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249; 1971. Т. 13. № 10. С. 2251.

6. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В.//Успехи химии. 1982. Т. 51. № 19. С. 1698.
7. Hearst J. E., Stockmayer W. H.//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
8. Yamakawa H., Fujii M.//Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
9. Yamakawa H., Fujii M.//Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
10. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
11. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
12. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. Гл. 3.
13. Dautzenberg H., Lukanoff B., Hicke H. G.//Acta Polymerica. 1990. В. 41. № 4. S. 233.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, Санкт-Петербург
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.12.91

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

**CONFORMATIONAL AND OPTICAL PROPERTIES
OF OXYPROPYLCELLULOSE BUTYRATE MOLECULES
IN SOLUTIONS**

S u m m a r y

Samples and fractions of oxypropylcellulose butyrate with molar degrees of substitution being equal to 2.2 and 0.5 have been studied by translational diffusion, velocity sedimentation, flow birefringence and viscometry methods. The molecular-mass dependences of hydrodynamic characteristics and reduced flow birefringence were determined and used for the calculation of conformational parameters and optical anisotropy of oxypropylcellulose butyrate molecules in solution.