

УДК 541.64:539.199:547.458.82

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНФОРМАЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БЕНЗИЛОВОМ СПИРТЕ

© 1994 г. И. И. Рыскина, И. Ю. Жиганова

Саратовский государственный университет  
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83

Поступила в редакцию 12.05.93 г.

Вискозиметрическим и дилатометрическим методами исследованы конформации макромолекул в системе ТАЦ–бензиловый спирт в интервале температур 70 - 150°C выше температуры гелеобразования и ниже температуры деструкции полимера. Показано, что в этом интервале существуют две критические температуры:  $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$  и  $\theta_2 = 140^\circ\text{C}$ , между которыми располагается область хорошего растворителя, т.е. область набухших клубков. Как понижение температуры ниже  $\theta_1$ , так и ее повышение выше  $\theta_2$  приводят к компактизации макромолекул. Зависимость Штокмайера–Фиксмана указывает на существование "конденсированных" структур выше  $\theta_2$  и ниже  $\theta_1$ . Дилатометрически обнаружены три перехода второго рода при 80, 102 и 140°C, два из которых соответствуют  $\theta$ -температурам.

Система ТАЦ–бензиловый спирт (БС) изучалась нами ранее в связи с ее способностью к термообратимому студнеобразованию [1 - 3]. Задача настоящей работы состояла в изучении влияния температуры на конформацию макромолекул в растворе с целью установления связи между молекулярной и надмолекулярной структурами системы. Для этого использовали гидродинамический и дилатометрический методы. Первый из них дает возможность оценить параметры молекулярного клубка и условия возникновения вторичной молекулярной структуры. Второй, чувствительный к локальным конформациям цепи, позволяет исследовать фазовые переходы на молекулярном уровне. В выбранном температурном интервале 45 - 150°C в области 70°C происходит плавление студня. Верхняя граница температур обусловлена пределом термостабильности полимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись разбавленные растворы ТАЦ в БС. Исследовали фракции ТАЦ, полученные методом дробного фракционирования. ММ фракций определяли вискозиметрически в системе метиленхлорид–метиловый спирт и рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = K_\eta M^a$  с константами  $K_\eta = 3.8 \times 10^{-4}$  дL/g и  $a = 0.74$  [4]. Характеристика фракций приведена ниже.

Фракция, №	1	2	3
$M \times 10^{-4}$	16.0	12.2	9.5
Связанная уксусная кислота, %	62.5	62.3	61.2
Фракция, №	4	Исходный образец	
$M \times 10^{-4}$	5.4		10.6
Связанная уксусная кислота, %	62.4		61.4

Однородные прозрачные растворы получали путем предварительного набухания в течение 1 сут и последующего растворения ТАЦ в БС ( $T_{\text{пп}} = 205.4^\circ\text{C}$ ;  $\eta = 0.056$  П;  $n_D^{20} = 1.54034$ ) при 120°C с последующим фильтрованием через фильтр Шотта № 1. Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде. Концентрацию контролировали по сухому остатку. Следует отметить, что характеристическую вязкость фракций 1 и 2 удалось определить только при температуре 90°C и выше. Дилатометрические измерения проводили при повышении температуры в дилатометрах емкостью 20 - 30 см<sup>3</sup> и радиусом капилляров 0.03 - 0.04 см. Скорость изменения температуры – 2 град/сут. Точность измерения объема – 0.0002 см<sup>3</sup>. В качестве ограничивающей жидкости применяли ртуть, коэффициент термического расширения которой, как и у растворителя, постоянен. Концентрация раствора составляла 2 г/дл.

По зависимости характеристической вязкости от ММ полимера определяли гидродинамические параметры макромолекул при различных темпе-

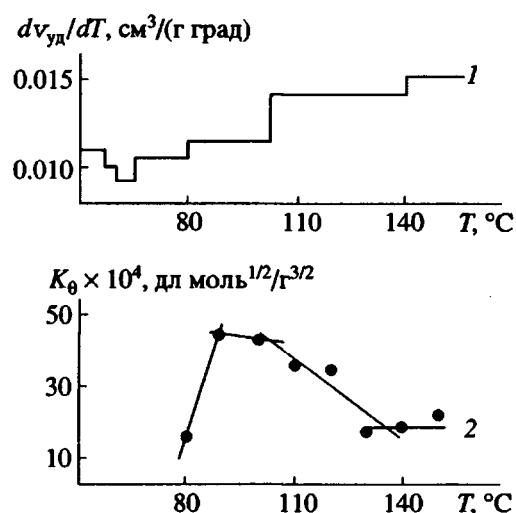


Рис. 1. Температурная зависимость изменения удельного объема для системы ТАЦ-БС ( $c = 2 \text{ г/дл}$ ) (1) и  $K_\theta$  (2).

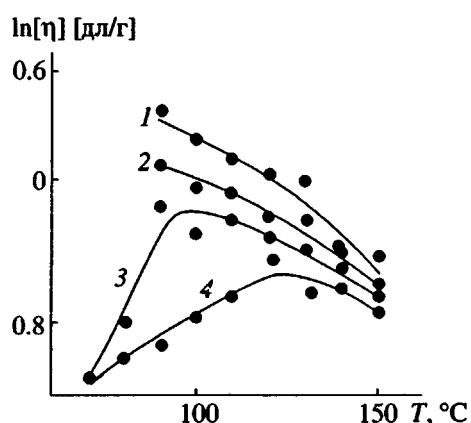


Рис. 2. Температурная зависимость характеристической вязкости растворов ТАЦ-БС с  $M \times 10^{-4} = 16$  (1); 12.2 (2); 9.5 (3) и 5.4 (4).

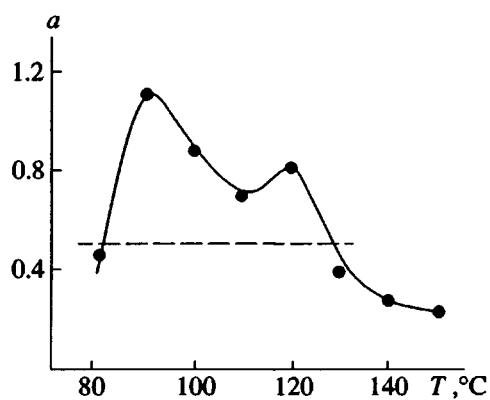


Рис. 3. Температурная зависимость параметра  $\alpha$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка.

ратурах: параметр набухания клубка  $\alpha$ , сегмент Куна  $A$ , аддитивную структурную характеристику макромолекулы  $K_\theta$ , а также показатель  $a$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка, связанный с протекаемостью клубка. С помощью уравнения Хаггинаса

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (1)$$

рассчитывали константу  $k'$  – реологический показатель качества растворителя. В случае плохого растворителя (компактных клубков) вблизи двух  $\Theta$ -температур (ниже  $\theta_1$  и выше  $\theta_2$ ) использовали уравнение Штокмайера–Фиксмана [5]

$$[\eta] = K_\theta \sqrt{M} + 0.51 B \Phi_0 M. \quad (2)$$

Для расчета гидродинамических параметров в случае хорошего растворителя в интервале температур между  $\theta_1$  и  $\theta_2$  использовали уравнение (2) с учетом зависимости параметра  $\Phi_0$  от ММ для производных целлюлозы [6, 7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость изменения удельного объема  $\frac{dv_{\text{уд}}}{dT}$  с температурой для ТАЦ-БС (кривая 1). Как видно, имеется серия переходов второго рода, связанных с изменением подвижности структурных элементов макромолекулы (сегментов различной длины и функциональных групп) [8 - 11]. Обращает на себя внимание уменьшение удельного объема системы в области температур, предшествующей плавлению студня; подобный эффект отмечается и в других случаях [12]. Выше температуры плавления студня, происходящего в области 70°C, имеется три перехода второго рода при 80, 102 и 140°C. Наличие серии переходов свидетельствует о ряде молекулярных механизмов движения, которые, как принято считать, проявляются при конформационном переходе клубок–глобула [13].

На рис. 2 представлена температурная зависимость характеристической вязкости растворов ТАЦ и БС для четырех фракций полимера. Высокомолекулярные фракции 1 и 2 имеют отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости в области 90 - 150°C, тогда как для фракций 3 и 4, имеющих меньшую ММ, наблюдается как положительный, так и отрицательный температурный коэффициент. Максимум кривой  $\ln[\eta]-T$  смещается в область более высоких температур по мере уменьшения ММ. Известно, что характеристическая вязкость и параметр набухания клубка  $\alpha$  проходят через максимум, а параметр взаимодействия Флори  $\kappa$ , характеризующий термодинамическое качество растворителя – через минимум при изменении температуры между ВКТС и НКТС [13].

С целью оценки качества растворителя в изучаемом температурном интервале рассчитывали

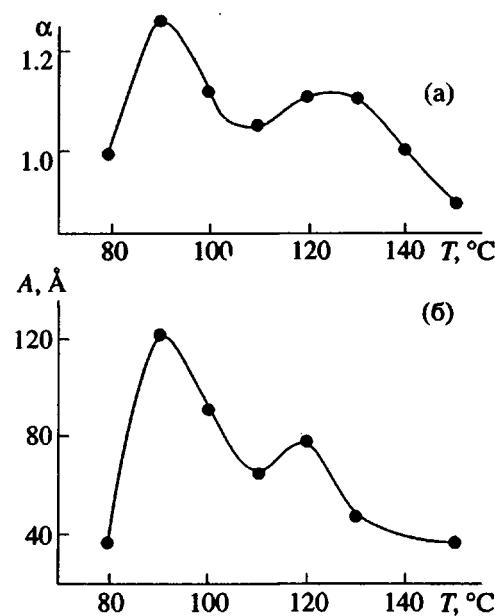


Рис. 4. Температурная зависимость параметра набухания клубка  $\alpha$  (а) и длины сегмента Куна  $A$  (б) для фракции ТАЦ с  $M = 12.2 \times 10^4$ .

константу  $k'$  в уравнении (1) (таблица). Из таблицы видно, что для всех фракций в интервале 90 - 130°C растворитель является хорошим. Как при повышении температуры выше 130°C, так и при ее понижении ниже 90°C качество растворителя ухудшается.

На рис. 3 представлена температурная зависимость параметра  $a$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка. Наибольшее значение (1.1)  $a$  принимает при 90°C. Ниже и выше этой температуры параметр  $a$  убывает. Существуют две температуры  $\theta_1$  и  $\theta_2$  перехода клубок-глобула при  $a = 0.5$ . Как видно из рис. 3,  $\theta_1 \approx 80^\circ\text{C}$ ,  $\theta_2 \approx 130^\circ\text{C}$ , и интервал 90 - 120°C является областью набухшего клубка.

Зависимости  $[\eta]/M^{1/2} - M^{1/2}$ , отвечающие уравнению (2), в интервале 90 - 130°C имеют вид пря-

Значение параметра  $k'$  при различных температурах для фракций ТАЦ в БС

$T, ^\circ\text{C}$	Значения $k'$ для фракций			
	1	2	3	4
80	-	-	2.70	1.2
90	0.05	0.04	0.09	0.24
100	-	0.14	0.27	0.34
110	0.17	0.18	0.08	0.14
120	0.21	0.07	0.06	-
130	0.50	0.23	0.12	0.28
140	0.82	0.50	0.35	0.43
150	0.56	0.46	0.30	0.73

мых с положительным наклоном, что соответствует набухшему клубку. Для 80 и 140°C получены прямые, параллельные оси абсцисс, что характерно для  $\theta$ -условий. При 70 и 150°C проявляется аномалия, выражаясь в отрицательном наклоне прямой. Это может быть связано с компактизацией клубка или с приобретением макромолекулами "сегрегированных" конформаций, т.е. вторичных молекулярных структур, которые трактуют как молекулярный гель [14]. Температурная зависимость параметра  $K_\theta$  представлена на рис. 1 (кривая 2) для сравнения с изменением удельного объема системы (кривая 1). Видно, что имеется соответствие температур структурных переходов, определенных двумя различными методами.

На рис. 4 представлены температурные зависимости рассчитанных параметров набухания клубка  $\alpha$  и термодинамической гибкости – длины сегмента Куна  $A$ . При 90°C клубок характеризуется наибольшими значениями  $\alpha$  и  $A$ . Увеличение гибкости цепи при понижении температуры, по-видимому, можно объяснить процессом десольватации за счет "выжимания" растворителя из молекулярного клубка при увеличении парных взаимодействий [14]. Уменьшение величины  $A$  при повышении температуры может быть связано с разрушением структуры растворителя БС [15]. Из рис. 4 при  $\alpha = 1$ , что соответствует  $\theta$ -условиям, найдены критические температуры  $\theta_1 \approx 80^\circ\text{C}$  и  $\theta_2 \approx 140^\circ\text{C}$ , близкие к таковым, определенным из рис. 3. Эти величины совпадают с температурами фазовых переходов второго рода (рис. 1).

Таким образом, для студнеобразующей системы ТАЦ-БС в интервале 45 - 150°C обнаружены две  $\theta$ -температуры:  $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$  и  $\theta_2 = 140^\circ\text{C}$ , между которыми макромолекула находится в конформации набухшего клубка с наибольшим размером при 90°C. Понижение или повышение температуры от этого значения приводят к сжатию клубка и переходу его к более компактной конформации или к структуре типа молекулярного геля. Переход от набухшего клубка к молекулярному гелю, т.е. надмолекулярному образованию, совершается в условиях высокой термодинамической гибкости цепи при ухудшении качества растворителя. Значения  $\theta$ -температур совпадают с температурами фазовых переходов второго рода, определенных дилатометрически. Клубки с конформацией молекулярного геля существуют при температурах ниже  $\theta_1$  ( $70^\circ\text{C}$ ) и выше  $\theta_2$  ( $150^\circ\text{C}$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рыскина И.И., Аверьянова В.М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2189.
- Рыскина И.И., Аверьянова В.М., Хомутов Л.И., Кириленко Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 233.

3. Рыскина И.И., Аверьянова В.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 919.
4. Дымарчук Н.П., Корнилова Н.В., Талмуд С.Л. // Тр. Ленинград. ин-та целлюлозно-бумажной промышленности. 1964. Вып. 12. С. 144.
5. Stockmayer W., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 1. P. 137.
6. Эйзнер Ю.Е., Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1962. Т. 4. № 11. С. 1725.
7. Голубев В.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1847.
8. Mandelkern L., Flory P. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 3206.
9. Sharpless A., Swinton F. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. P. 53.
10. Daane J., Borker R. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. P. 342.
11. Pussel J., Kerpel R. // J. Polym. Sci. 1957. V. 25. P. 77.
12. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. С. 286.
13. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. С. 350.
14. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Наука, 1990. С. 432.
15. Зиновьев И.О. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973.

## Effect of Temperature on Conformation of Cellulose Triacetate Molecules in Benzyl Alcohol

I. I. Ryskina and I. Yu. Zhiganova

Saratov State University, ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410026 Russia

**Abstract** – The conformation of macromolecules in the system CTA-benzyl alcohol was studied by viscosimetric and dilatometric methods in the temperature range from 70 to 150°C, that is, above the gel formation temperature and below the polymer degradation temperature. This temperature interval contains two critical points,  $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$  and  $\theta_2 = 140^\circ\text{C}$ , which bound the region of good solvent (i.e., the domain of swollen coils). At temperatures below  $\theta_1$  and above  $\theta_2$ , the compactization of macromolecules takes place. The plot of Stockmayer-Fixman indicates the existence of “condensed” structures above  $\theta_2$  and below  $\theta_1$ . The dilatometric data reveal three second-order transitions (at 80, 102, and 140°C), two of which correspond to  $\theta$ -temperatures.