

УДК 541.64:532.5:547.458.82

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ ЦИАНЭТИЛОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ<sup>1</sup>

© 1995 г. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, И. А. Стрелина, Л. И. Куценко

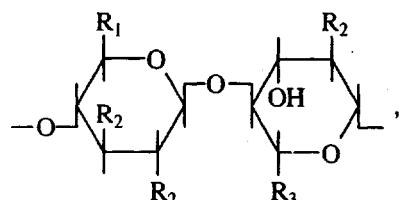
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

В разбавленных растворах исследована скоростная седиментация и диффузия макромолекул цианэтилоксипропилцеллюзы со средней степенью замещения  $2.4 \pm 0.3$ . В диапазоне ММ от  $130 \times 10^3$  до  $580 \times 10^3$  в этилацетате при  $26^\circ\text{C}$  коэффициент седиментации и характеристическая вязкость связаны со степенью полимеризации следующими соотношениями:  $s_0 = (6.0 \pm 0.7) \times 10^{-14} Z^{0.40 \pm 0.02} \text{с}$  и  $[\eta] = (1.4 \pm 0.3) Z^{0.89 \pm 0.03} \text{ мл/г}$ . Равновесная жесткость макромолекулы характеризуется длиной сегмента Куна  $A = (430 \pm 50) \text{ \AA}$  и параметром заторможенности внутримолекулярного вращения  $\sigma = 6$ . Гидродинамический диаметр цепи равен  $d = (23 \pm 6) \text{ \AA}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Внимание к цианэтильным производным целлюлозы вообще и оксипропилцеллюзы в частности связано с лиотропным и термотропным мезоморфизмом данных эфиров целлюлозы, обусловленным в значительной мере высокой равновесной жесткостью скелетной цепи макромолекулы. Предыдущие исследования показали, что статистический сегмент Куна для молекулы цианэтилцеллюзы (ЦЭЦ) равен  $300 \text{ \AA}$  [1]. Менее четко, чем у ЦЭЦ, лиотропная ЖК-фаза холестерического типа детектируется в умеренно концентрированных растворах оксипропилцеллюзы (ОПЦ), для молекул которой длины сегмента в 1.5 раза меньше [2]. Недавно ОПЦ была успешно модифицирована путем цианэтилирования, в результате чего был получен продукт двойного замещения — смешанный простой эфир — цианэтилоксипропилцеллюзоза (ЦЭОПЦ) со следующей примерной структурой:



где  $R_1 = \text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{OCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ ,  
 $R_3 = \text{CH}_2-\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ .

Он был исследован методом малоуглового лазерного светорассеяния [3].

С целью установления природы мезоморфизма производных целлюлозы в настоящей работе молекулярные свойства ЦЭОПЦ исследуются методами аналитического ультрацентрифугирования, поступательной диффузии и вискозиметрии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных использовали два образца ОПЦ различной ММ, полученные известным методом [4]. Для обоих образцов мольное замещение было равно трем (3 моля окиси пропилена на 1 моль мономерных звеньев). Цианэтилирование проводили следующим образом.

В избыток 18%-ного водного раствора NaOH образцы набухали 3 ч при комнатной температуре. Затем их отжимали до трехкратного веса и обрабатывали акрилонитрилом (модуль ванны 1 : 20) при  $6 - 10^\circ\text{C}$  в течение 80 ч. Процесс цианэтилирования прекращали осаждением продуктов реакции в 5%-ный водный раствор уксусной кислоты. Образцы многократно промывали дистиллированной водой, переосаждали из ацетоновых растворов водой и сушили в комнатных условиях.

Фракционирование проводили при  $22^\circ\text{C}$  методом дробного осаждения полимера из 1%-ного раствора в смеси метиленхлорид : метанол = 9 : 1 этанолом. Два образца ЦЭОПЦ с характеристическими вязкостями 1.2 и 6.2 дL/g (ацетон,  $22^\circ\text{C}$ ) были расфракционированы в общей сложности на 16 фракций с выходом 87 и 58% соответственно. Фракции в виде геля коагулировали этанолом и сушили до постоянной массы в вакууме при  $30^\circ\text{C}$ . После выделения некоторые фракции

<sup>1</sup> Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5787).

потеряли способность растворяться в ацетоне. Еще несколько низкомолекулярных фракций ( $[\eta] < 2 \text{ дл/г}$ ) сильно отличались от остальных не-нормально высоким (в 2 - 3 раза) значением инкремента показателя преломления в этилацетате, и по этой причине также не исследовались.

Содержание цианэтильных групп в мономерном звене ЦЭОПЦ рассчитывали по данным элементного анализа (содержанию азота, определенному по методу Кельдаля). Средняя по фракциям степень замещения (СЗ) равнялась  $2.4 \pm 0.3$ .

В качестве растворителей использовали этилацетат, ацетон и ТГФ квалификации х. ч. Значения плотности  $\rho_0$ , вязкости  $\eta$ , и показателя преломления  $n_D$  растворителей при  $26^\circ\text{C}$  даны в табл. 1. Растворы приготавливали в течение 1 - 3 суток при комнатной температуре с перемешиванием. Все измерения проводили при  $26^\circ\text{C}$ .

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя 103 с в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию. Значение характеристической вязкости  $[\eta]$  получали экстраполяцией приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$  к  $c = 0$  (рис. 1) в соответствии с уравнением Хаггинса  $\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$ . Среднее по фракциям значение константы Хаггинса было получено равным  $k_X = 0.67 \pm 0.31$ .

Парциальный удельный объем  $\bar{v}$  определяли пикнометрически из наклона зависимости плотности полимерного раствора от его концентрации (рис. 2). Значения фактора плавучести ( $1 - \bar{v}\rho_0$ ) также даны в табл. 1.

Скоростную седиментацию ЦЭОПЦ исследовали в аналитической ультрацентрифуге модели 3180 МОМ (Венгрия) в односекторной ячейке высотой  $h = 1.2 \text{ см}$  при скорости вращения ротора  $50 \times 10^3 \text{ об/мин}$ . Распределение макромолекул в кювете (форму границы) регистрировали с помощью поляризационно-интерферометрической приставки Цветкова [5] с парой шпатов с двоением 0.021 см. Коэффициенты седиментации  $s$  рассчитывали по смещению центра тяжести седиментационной кривой во времени. Зависимость от концентрации исключали экстраполяцией величины  $1/s$  к  $c = 0$  (рис. 3), выполненной согласно уравнению  $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$ . Здесь  $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$ . Значения  $s_0$  и  $k_s$ , приведенные в табл. 1, могут быть связаны между собой соотношением  $k_s = (2.0 \pm 0.4)(s_0 \times 10^{13})^{2.2 \pm 0.1} \text{ мл/г}$  при среднем значении отношения  $k_s/[\eta] = 0.44$ .

Диффузию макромолекул исследовали конвекционным методом с использованием диффузометра Цветкова [6] и тефлоновой кюветы [7] толщиной  $h = 2.0 \text{ см}$  по ходу луча. Диффузионные кривые обрабатывали по методу площадей и мак-

Таблица 1. Характеристики растворителей, фактор плавучести и инкремент показателя преломления ЦЭОПЦ при  $26^\circ\text{C}$

Растворитель	$n_D$	$\rho_0, \text{ г/мл}$	$\eta_0 \times 10^{12}, \text{ г}/(\text{см с})$	$1 - v\rho_0$	$(dn/dc)_{546}, \text{ мл/г}$
ЭА*	1.3695	0.893	0.420	0.290	0.082
Ацетон	1.3560	0.784	0.310	0.365	0.094
ТГФ	1.4050	0.881	0.459	0.310**	0.065

\* Этилацетат.

\*\* Рассчитан с использованием значения  $\bar{v}^{25} = 0.783$ , приведенного в работе [3].

симальных ординат ( $Q, H$ ) [6]. Дисперсию  $\sigma^2$  распределения  $dc/dx$  рассчитывали из отношения  $Ha/Q = \Phi(a/8^{1/2}\sigma)$ , где  $\Phi$  – интеграл вероятности,  $a$  – величина двоения шпатов. Коэффициент диффузии  $D$  определяли из наклона зависимости  $\sigma^2$  от  $t$ :  $D = (1/2)\partial\sigma^2/\partial t$  (рис. 4). Значения  $D$  экстраполировали к  $c = 0$  согласно  $D = D_0(1 + k_D c)$ , где  $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ . Параметр  $k_D$  зависимости  $D(c)$  оказался близким к нулю (рис. 4, кривые 4 и 5).

Величину площади под интерференционной кривой  $Q$  использовали для определения инкремента показателя преломления  $dn/dc = (\lambda/abh)(Q/c)$ ,

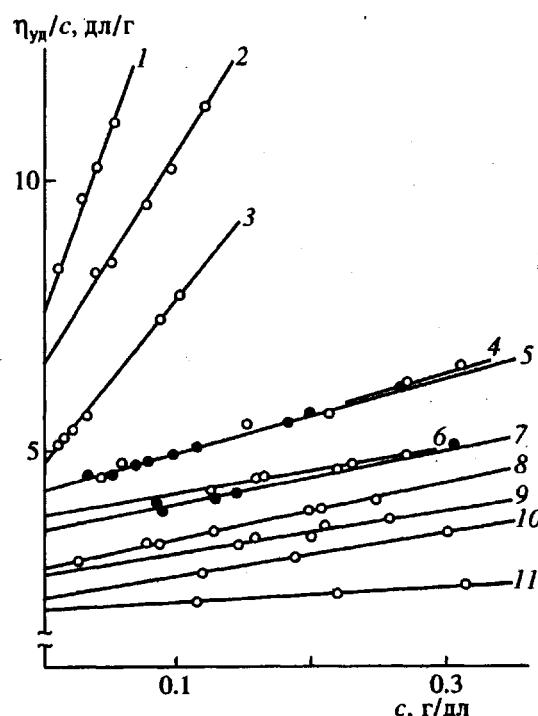


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{\text{уд}}/c$  от концентрации ЦЭОПЦ в растворе в этилацетате. Цифры у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 3.

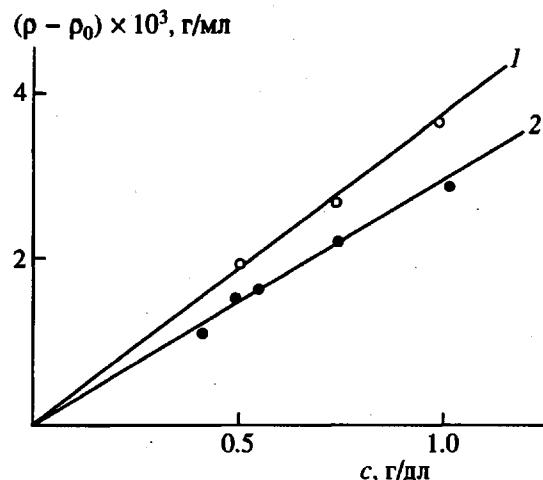


Рис. 2. Зависимость плотности раствора ЦЭОПЦ от его концентрации в ацетоне (1) и в этилацетате (2).

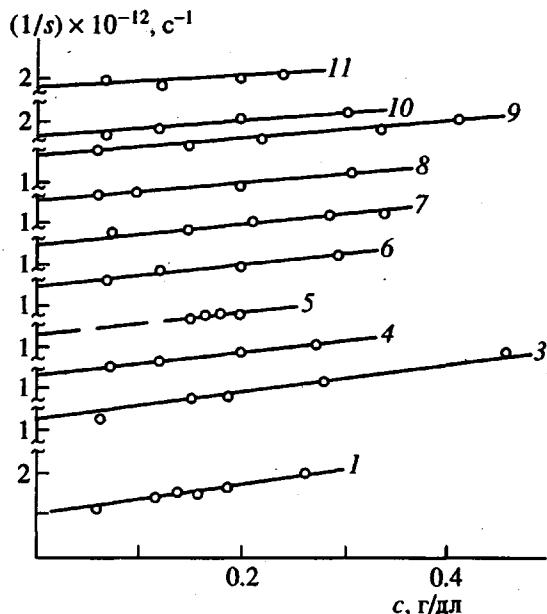


Рис. 3. Зависимость  $1/s$  от концентрации для ЦЭОПЦ в этилацетате. Цифры у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 3.

где  $\lambda$  – длина волны света,  $b$  – расстояние между интерференционными полосами,  $c$  – концентрация раствора. При использовании  $\lambda = 546$  нм и  $b = 1/6$  см, для ЦЭОПЦ в этилацетате среднее по фракциям его значение получилось равным  $(dn/dc)_{546} = (0.082 \pm 0.007)$  мл/г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Существенной частью молекулярных исследований нового полимера является установление молекулярно-массовых зависимостей его гидродинамических свойств. Оно возможно при нахож-

дении такого растворителя, в котором полимер образует стабильные молекулярно-дисперсные растворы. В отношении ЦЭОПЦ задача эта содержала некоторые особенности.

### Растворители

ЦЭОПЦ хорошо растворяется в ацетоне, ЭА, ТГФ, ДМАА, метиленхлориде и циклогексаноне (ЦГН). Причем из приведенных ниже данных следует, что значения  $[\eta]$  ЦЭОПЦ в этих растворителях близки.

Растворитель	Ацетон	ЭА	ТГФ	ДМАА	ЦГН
Фракция 1	$10.5 \pm 1$	7.6	10.5	–	–
Фракция 3	5.5	4.7	–	5.0	6.1

Для гидродинамических исследований подходящими (достаточные отличия плотности и показателя преломления полимера и растворителя, малая вязкость растворителя) представляются первые три из них. Использование ацетона тем более логично, что ранее в ацетоне теми же гидродинамическими методами нами были изучены свойства ЦЭЦ [1]. Для ЦЭОПЦ некоторые из полученных в ацетоновом растворе данных представлены в табл. 2, в частности, значения  $[\eta]$ , приведенные величины коэффициентов диффузии ( $D\eta_0$ ) и седиментации  $[s] \equiv s_0\eta_s/(1 - \bar{v}\rho_0)$ , учитывающие различие плотности и вязкости растворителей. Здесь же приведены ММ, рассчитанные по формуле Сведберга  $M_{s,D} = RT/(1 - \bar{v}\rho_0)$ , и значения гидродинамического инварианта  $A_0$ , рассчитанные по формуле [8]  $A_0 = (R/100)^{1/3} \{(\eta_s/T)^2 [\eta][s]D^2\}^{1/3}$ . Здесь  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Из анализа табл. 2 следует вывод об относительной близости значений  $[\eta]$  и  $[s]$  в разных растворителях. Хуже коррелируют значения  $(D\eta_s)$  и  $[\eta]$  в различных растворителях (иногда большему значению  $[\eta]$  соответствует большее (!) значение  $D\eta_s$ ). Отметим также заметную нелинейность

экспериментальных зависимостей  $\sigma^2(t)$ , наблюдавшуюся в большинстве диффузионных опытов (рис. 4): уменьшение ее наклона с увеличением времени. Полностью избавиться от наблюдаемого эффекта путем подбора растворителя не удалось, но он был ослаблен ростом концентрации раствора. Повышенный наклон (приводящий к завышенному значению  $D$ , и, как следствие, аномально низкому значению  $A_0$ ) в начале опыта может быть связан либо с гидродинамической нестабильностью концентрационной границы раствор–растворитель в начальное время установления границы, либо с большой неоднородностью полимерного образца. В пользу первого соображения свидетельствует малая вязкость

растворителя и ослабление эффекта с увеличением концентрации раствора, против — достаточно высокое значение  $(1 - \bar{v}p_0)$  для изучаемых систем (табл. 1).

Для проверки второго предположения был выполнен [9] седиментационный анализ полидисперсности фракций ЦЭОПЦ и получены следующие значения параметра неоднородности  $M_z/M_w$  ( $M_w$  и  $M_z$  — средне-весовое и  $z$  — среднее значение ММ):

Фракция, №	1	4	8	Образец II
$M_z/M_w$	1.7	1.4	2.0	1.9

По данным фракционирования было установлено также [9], что ММР исходного образца II близко по форме к распределению Шульца—Зимма.

Отметим, что значения  $M_z/M_w$  получены в предположении, что неоднородность фракции по коэффициентам седиментации обусловлена лишь ее полимолекулярностью. Другими словами, макромолекулы, седиментирующие в центробежном поле ультрацентрифуги с различными скоростями, отличаются друг от друга лишь по своей длине. Оценить другие виды неоднородности не представлялось возможным. Судя по значениям  $M_z/M_w$ , неоднородность изучаемых фракций ЦЭОПЦ близка к таковым, описанным в работе [3].

В результате трудностей, возникших при диффузионном анализе ЦЭОПЦ, ниже (как наиболее воспроизводимые и надежные), используются седиментационно-вискозиметрические данные, полученные для ЦЭОПЦ в этилацетате и собранные в табл. 3. Когда надежное определение  $M_{sD}$  не представлялось возможным, ММ фракции была рассчитана с использованием  $s_0$  и  $[\eta]$  по формуле [8]  $M_{s\eta} = (R[s]/A_0)^{3/2}([\eta]/100)^{1/2}$ . В качестве  $A_0$  было использовано значение  $3.4 \times 10^{-10}$  как среднее из полученных для ЦЭОПЦ (табл. 2) и близкое к значению  $A_0 = 3.3 \times 10^{-10}$  эрг/моль град<sup>1/2</sup>, характерному для других производных целлюлозы [8].

Степень полимеризации  $Z = M/M_0$  ( $M_0$  — масса мономерного звена с длиной  $\lambda$ ) рассчитывали с учетом СЗ фракции. Значения  $Z$  использовали

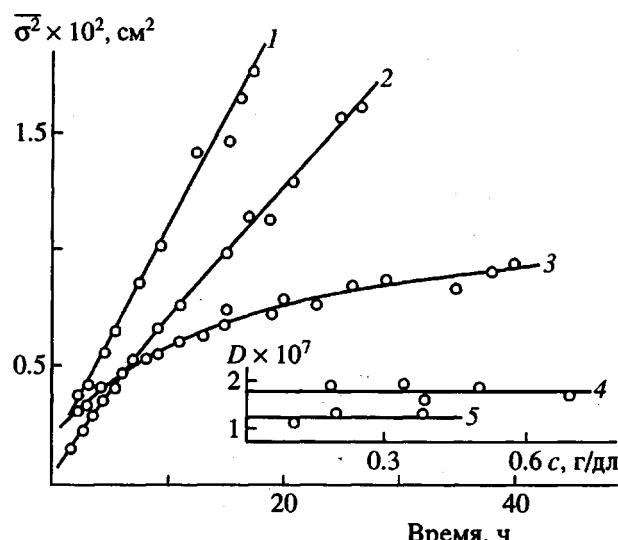


Рис. 4. Зависимость дисперсии  $\sigma^2$  диффузионной границы от времени опыта для фракции 1 ЦЭОПЦ в ТГФ (1), этилацетате (2) и ацетоне (3). Концентрация раствора  $c = 0.36$  (1), 0.10 (2), 0.10 и 0.35 г/дл (3). 4 и 5 — концентрационные зависимости  $D(c)$  для фракции 3 в этилацетате (4) и для фракции 1 ЦЭОПЦ в ТГФ (5).

ниже вместо ММ, что, как известно, несколько нивелирует различия фракций по СЗ. В области ММ от  $130 \times 10^3$  до  $580 \times 10^3$  зависимости  $[\eta]$  и  $s_0$  от  $Z$  в логарифмических координатах (рис. 5) аппроксимировали линейными зависимостями, которые описываются следующими уравнениями Марка—Куна—Хаувинка:

$$[\eta] = (1.4 \pm 0.3)Z^{0.89 \pm 0.03} \text{ мл/г} \quad (r = 0.9943) \quad (1)$$

$$s_0 = (6.0 \pm 0.7) \times 10^{-14} Z^{0.40 \pm 0.02} \text{ с} \quad (r = 0.9902) \quad (2)$$

Здесь  $r$  — коэффициент линейной корреляции.

#### Конформационные параметры

**Выбор теорий.** Для характеристики равновесной жесткости макромолекул ЦЭОПЦ по гидродинамическим данным использовали теории,

Таблица 2. Гидродинамические свойства ЦЭОПЦ в различных растворителях при 26°C

Растворитель	$[\eta]$ , мл/г	$k_X$	$(dn/dc)_{546}$ , мл/г	$[s] \times 10^{15}$	$k_s$ , мл/г	$D_{\eta s} \times 10^9$	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$
Фракция 1								
ЭА	760	—	0.091	14.5	340	0.42	—	(2.6)
Ацетон	1050	0.51	0.094	12.5	280	0.56	560	3.4
ТГФ	1050	0.24	0.065	13.5	455	0.55	610	3.4
Фракция 3								
ЭА	470	—	0.082	12.0	220	0.76	390	3.1
Ацетон	550	1.1	0.079	12.3	240	0.90	340	3.7

Таблица 3. Гидродинамические свойства фракций ЦЭОПЦ в этилацетате при 26°C

Фракция, №	СЗ	Z	$[\eta]$ , мл/г	$k_x$	$s_0 \times 10^{13}$ , с	$k_s$ , мл/г	$(dn/dc)_{546}$ , мл/г
1	2.7	1110	760	1.2	10.0	340	0.091
2	2.6	960	650	0.99	9.5	270	0.093
3	2.8	650	470	1.4	8.3	220	0.082
4	1.9	615	425	0.42	7.6	190	0.077
5	2.9	560	425	0.39	7.8	190	0.086
6	1.8	505	375	0.31	6.9	160	0.068
7	2.7	435	350	0.41	6.9	150	0.080
8*	1.9	405	280	0.69	6.6	120	0.067
9	2.4	330	265	0.57	6.2	120	0.079
10	2.4	295	225	0.79	6.0	100	0.087
11	2.1	270	210	0.23	5.6	90	0.091

\* Нефракционированный образец I.

развитые для цепей, адекватно моделируемых сплошным червеобразным цилиндром с диаметром  $d$  и длиной сегмента Куна  $A$  (удвоенная длина персистенции) [10 - 12]. В пользу выбора данных теорий, учитывающих протекаемость макромолекул, свидетельствуют и высокие значения экспонент в уравнениях (1), (2), и установленное выше для ЦЭОПЦ низкое значение  $k_s/[\eta] = 0.44$ , которое наблюдалось ранее лишь для самых жесткоцепных эфиров целлюлозы [13], и характерный для производных целлюлозы отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости ЦЭОПЦ [3].

Из этих теорий следует, что для достаточно длинных цепных молекул значения  $A$  и  $d$  можно определить путем построения зависимостей  $s_0$  и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  от  $M^{1/2}$ , описываемых уравнениями [11, 14]

$$s_0 = \frac{1 - \bar{v} p_0}{\eta_s N_A P_\infty} \left( \frac{M_0}{A \lambda} \right)^{1/2} M^{1/2} + \quad (3)$$

$$+ \frac{1 - \bar{v} p_0}{\eta_s N_A} \frac{M_0}{3\pi\lambda} \left( \ln \frac{A}{d} - 1.056 \right)$$

$$\left( \frac{M^2}{[\eta]} \right)^{1/3} = \Phi_\infty^{-1/3} \left( \frac{M_0}{A \lambda} \right)^{1/2} M^{1/2} + \quad (4)$$

$$+ \frac{k M_0}{3\pi\lambda 100^{1/3} A_0} \left( \ln(A/d) - 1.056 \right)$$

Здесь  $P_\infty$  и  $\Phi_\infty$  – гидродинамические постоянные для гауссовых цепей, равные 5.1 [11] и  $2.87 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> [12] соответственно. Зависимости (3) и (4) линейны в области  $L/A > 2.278$  ( $L = Z\lambda$  – длина молекулы).

Заменяя в выражениях (3), (4)  $M$  на  $Z$  (по указанным выше причинам), получим

$$[s]/M_0 = (N_A P_\infty)^{-1} (A\lambda)^{-1/2} Z^{1/2} + \quad (5)$$

$$+ (3\pi\lambda N_A)^{-1} [\ln(A/d) - 1.056]$$

$$(Z^2/[\eta] M_0)^{1/3} = \Phi_\infty^{-1/3} (A\lambda)^{-1/2} Z^{1/2} + \quad (6)$$

$$+ (k/3\pi\lambda 100^{1/3} A_0) [\ln(A/d) - 1.056]$$

Из формул (5) и (6) следует, что наклон зависимостей  $[s]/M_0$  и  $(Z^2/[\eta] M_0)^{1/3}$  от  $Z^{1/2}$  определяется произведением  $A\lambda$ , а отсекаемый на оси ординат отрезок – отношением  $A/d$ , откуда и могут быть определены искомые величины  $A$  и  $d$ . При этом подразумевается, что экспериментальные данные (значения  $s_0$ ,  $[\eta]$  и  $Z$ ) получены для гомогенных образцов. Учтем, что фракции ЦЭОПЦ, как было показано выше, весьма неоднородны.

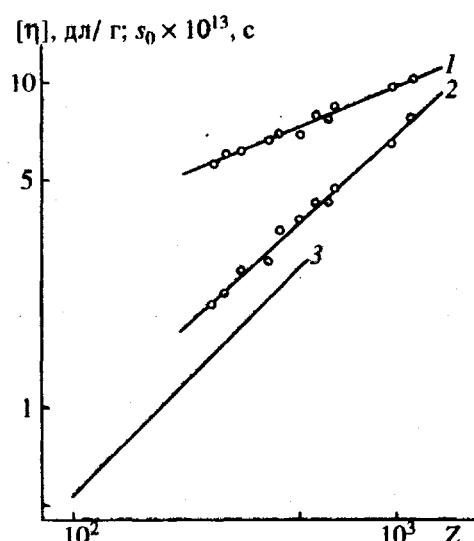


Рис. 5. Зависимость  $[\eta]$  (точки 1) и  $s_0$  (точки 2) от степени полимеризации  $Z$  для ЦЭОПЦ в этилацетате в логарифмических осях. Прямые 1 и 2 – линейные аппроксимации методом наименьших квадратов положения точек, прямая 3 – подобная зависимость для ЦЭОПЦ в ТГФ при 25°C, установленная в работе [3].

*Поправки на полидисперсность*

Одна из форм такого учета заключается в том, что при обработке зависимостей (5) и (6) вместо коэффициентов  $P_\infty$  и  $\Phi_\infty$  используют их корректированные на полимолекулярность значения  $P_\infty^* = P_\infty q_1$  и  $\Phi_\infty^* = \Phi_\infty q_2$ . Здесь  $q_1$  и  $q_2$  – параметры полимолекулярности, зависящие от ММР образца и табулированные, например, в работе Барайса [15].

Для ММР Шульца-Зимма и для  $M_z/M_w = 1.7$  из табл. 9.1.1 и 8.1 работы [15] находим  $q_1 = 1.044$  и  $q_2 = 0.9213$ , т.е.  $P_\infty^* = 5.32$  и  $\Phi_\infty^* = 2.64 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> соответственно.

**Расчеты.** Экспериментальные зависимости  $[s]/M_0$  и  $(Z^2/[\eta]M_0)^{1/3}$  от  $Z^{1/2}$  для ЦЭОПЦ в этилацетате (точки на рис. 6) были аппроксимированы линейными зависимостями (кривые 1 и 2). Применение метода наименьших квадратов привело к

$$\begin{aligned} ([s]/M_0) \times 10^{17} &= \\ &= (0.646 \pm 0.092) + (0.065 \pm 0.004)Z^{1/2} \quad (r = 0.9842) \\ (Z^2/[\eta]M_0)^{1/3} &= \\ &= (0.341 \pm 0.048) + (0.034 \pm 0.002)Z^{1/2} \quad (r = 0.9846) \end{aligned}$$

Подставляя в формулы (5) и (6) полученные значения наклонов и отсекаемых отрезков, а также  $\lambda = 5.15 \text{ \AA}$ ,  $A_0 = 3.4 \times 10^{-10}$  и  $P_\infty^*$  и  $\Phi_\infty^*$  вместо  $P_\infty$  и  $\Phi_\infty$ , получили

$$\begin{aligned} A_s &= 450 \pm 50 \text{ \AA}, \quad d_s = 24 \pm 7 \text{ \AA}, \\ A_\eta &= 410 \pm 40 \text{ \AA}, \quad d_\eta = 21 \pm 6 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Здесь индексы  $s$  и  $\eta$  означают, что величина рассчитана по седиментационным или вязкостным данным соответственно.

Различие значений  $A_s$  и  $A_\eta$ , как отмечалось уже неоднократно [8], вызвано неадекватностью имеющихся теорий поступательного трения и характеристической вязкости червеобразных цепей [10 - 12]. В гауссовой области теоретическое значение  $\Phi_\infty$  представляется завышенным, тогда как  $P_\infty$  – заниженным [16]. Поэтому в качестве средних значений для молекул ЦЭОПЦ принимаем  $A = (430 \pm 50) \text{ \AA}$  и  $d = (23 \pm 6) \text{ \AA}$ .

Исследованный набор фракций ЦЭОПЦ составляет, таким образом, полимер-гомологический ряд макромолекул, содержащих от 3 до 12 сегментов Куна. Это число достаточно велико для обоснованности использования уравнений (3) и (4),

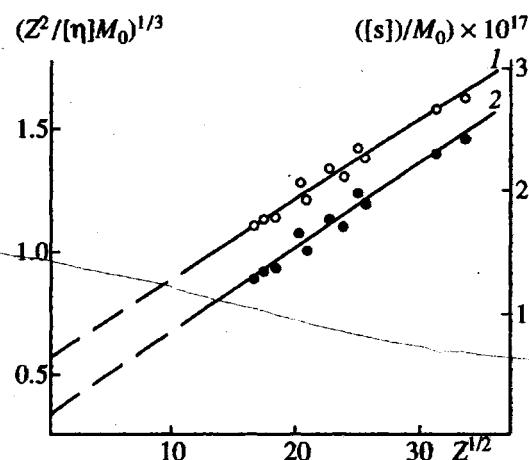


Рис. 6. Зависимость  $[s]/M_0$  (светлые точки) и  $(Z^2/[\eta]M_0)^{1/3}$  (тёмные точки) от  $Z^{1/2}$  для ЦЭОПЦ в этилацетате. Прямые – линейные аппроксимации методом наименьших квадратов положения точек.

но мало для возможного проявления эффектов исключенного объема в исследуемой системе [14].

Параметр заторможенности внутримолекулярного вращения  $\sigma$  рассчитали как [14]:  $\sigma = (A/A_{cb})^{1/2}$ , где  $A_{cb}$  – значение  $A$  при свободном вращении вокруг одиночных валентных связей целлюлозной цепи. Значения  $A$ ,  $d$  и  $\sigma$  даны в табл. 4.

Обратимся к отличию гидродинамических характеристик и конформационных параметров молекул ЦЭОПЦ, полученных в настоящей работе, от данных работы [3]. Сразу же отметим, что в работе [3] исследованы образцы ЦЭОПЦ хотя и сходной полидисперсности, но, во-первых, с более высокой мольной степенью замещения по оксипропильным (3.88) и цианэтильным (2.75) группам, во-вторых, с меньшими ММ, в-третьих, в другом растворителе (ТГФ), и, наконец, в-четвертых, с использованием иного метода определения ММ (малоугловое лазерное светорассеяние). По данным настоящей работы, для ЦЭОПЦ значение  $[\eta]$  в ТГФ не меньше, чем в этилацетате (табл. 2). Тогда подлежит обсуждению смещение кривой 3 на рис. 5 относительно точек 2 по оси ММ. Она примерно соответствует отличию значения  $dn/dc$ , использованного в работе [3] при расчете ММ, от установленного в настоящей работе значения этой величины для ЦЭОПЦ в ТГФ.

Таблица 4. Конформационные параметры молекул цианэтилированных производных целлюлозы

Полимер	С3	Растворитель	$A, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	$\sigma$	Литература
ЦЭОПЦ	2.4	Этилацетат	$430 \pm 50$	$23 \pm 6$	6.0	Настоящая работа
ОПЦ	3	ДМАА	$225 \pm 15$	$19 \pm 5$	4.3	[2]
ЦЭЦ	2.6	Ацетон	$300 \pm 50$	$11 \pm 3$	5.0	[1]
Целлюлоза	–	Водный кадоксан	$120 \pm 20$	$8 \pm 2$	3.1	[19 - 21]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное для молекулы ЦЭОПЦ значение  $A$  представляется весьма большим и сравнимо лишь с величинами  $A$  для высокозамещенных нитратов целлюлозы [17, 18]. Обратимся поэтому к анализу данных, собранных для цианэтилированных производных целлюлозы в табл. 4. Видно, что для молекулы ЦЭОПЦ значение  $d$  выше, чем для ОПЦ, причем примерно в такой же мере, как для ЦЭЦ – выше, чем для целлюлозы. Повышение  $d$  коррелирует, таким образом, с удлинением боковых ветвей, увеличивающим поперечные размеры макромолекулы.

Значение  $A$  для ЦЭОПЦ почти вдвое выше, чем для ОПЦ, т.е. степень свернутости молекулы ЦЭОПЦ в растворе значительно ниже, чем молекулы ОПЦ. Причину следует искать в уменьшении вращательной подвижности пиранозных циклов основной цепи. Согласно гиродинамическим данным (табл. 4), параметр  $\sigma$  возрастает почти в 1.5 раза при переходе от ОПЦ к ЦЭОПЦ, т.е. примерно так же, как и при переходе от целлюлозы к ЦЭЦ (две последние строки табл. 4).

Это значит, что цианэтилирование целлюлозы и ОПЦ является эффективным методом усиления близкодействия в макромолекуле, усиления таких взаимодействий между соседними (или близкими) элементами цепи, которые определяют равновесную жесткость макромолекулы. Не вызывает сомнения, что эти же изменения обусловливают и повышенную способность цианэтилированных производных целлюлозы к образованию как мезофазы в расплаве полимера, так и ЖК-состояния холестерического типа, наблюдавшегося в концентрированном растворе ЦЭОПЦ в метиленхлориде, трифтормукусной кислоте [22] и в ТГФ [3].

Авторы благодарят А.Б. Мельникова за участие в обработке экспериментальных данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Andreeva L.N., Mashoshin A.I., Okatova O.V., Mikriukova O.I., Kutsenko L.I. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 8. P. 823.

2. Корнеева Е.В., Штенникова 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. Mays J.W. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1987. V. 28. № 2. Р. 413; Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. Р. 3179.
4. Бондарь В.А., Никонова В.И., Ротенберг И.М., Ермаков Е.Н., Прокофьева М.В., Шамолин А.И., Шариков Ю.В. // Пласт. массы. 1987. № 3. С. 7.
5. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249; А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2251.
6. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
7. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
8. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
9. Лавренко П.Н., Мельников А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1339.
10. Hearst J.E., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. Р. 1425.
11. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. Р. 407.
12. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. Р. 128.
13. Lavrenko P.N., Linow K.J., Gornitz E. // Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science / Ed. by Harding S.E., Rowe A.J., Horton J.C. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1992. Pt. 28. Р. 517.
14. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 15, 64, 76.
15. Bareiss R.E. // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989. Pt VII. Р. 149.
16. Yamada T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 1. Р. 377.
17. Pearson C.P., Moore W.R. // Polymer. 1960. V. 1. № 2. Р. 144.
18. Погодина Н.В., Мельников А.Б., Евлампиева Н.П. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 3.
19. Henley D. // Arkiv Kemi. 1962. B. 18. № 4. S. 327.
20. Brown W., Wikstrom B. // Eur. Polym. J. 1965. V. 1. № 1. Р. 1.
21. Любина С.Я., Кленин С.И., Стрелина И.А., Троицкая А.В., Хрипунов А.К., Уринов Э. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 244.
22. Кущенко Л.И., Петровапловский Г.А., Болотникова Л.С., Евсеев А.К., Панов Ю.Н., Григорьев А.И., Андреева Н.А., Прокофьева М.В., Френкель С.Я. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990. С. 76.

## Hydrodynamic Properties and Conformational Characteristics of Cyanoethyl Hydroxypropyl Cellulose

**P. N. Lavrenko, O. V. Okatova, I. A. Strelina, and L. I. Kutsenko**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract** – The centrifugal sedimentation and diffusion of macromolecules of cyanoethyl hydroxypropyl cellulose (CEHPC) with the average degree of substitution  $2.4 \pm 0.3$  was studied using dilute CEHPC solutions in various solvents. In the range of molecular masses  $130 \times 10^3 - 580 \times 10^3$ , the sedimentation coefficient and intrinsic viscosity of CEHPC at  $26^\circ\text{C}$  are related to the degree of polymerization by the formulas  $s_0 = (6.0 \pm 0.7) \times 10^{-14} Z^{0.40 \pm 0.02}$  and  $[\eta] = (1.4 \pm 0.3) Z^{0.89 \pm 0.03}$  ml/g. The equilibrium rigidity of a macromolecule is characterized by the Kuhn segment  $A = (430 \pm 50)$  Å and the parameter of retardation  $\sigma = 6$  of intramolecular motion. The hydrodynamic diameter of the chain is  $d = (23 \pm 6)$  Å.