

УДК 541.64:539.2

## РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЯДА ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2000 г. А. А. Аскадский\*, А. В. Болобова\*\*, В. И. Кондращенко\*, В. Д. Щербухин\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Институт биохимии им. А.Н. Баха Российской академии наук  
117071 Москва, Ленинский пр., 33

Поступила в редакцию 26.01.99 г.  
Принята в печать 15.02.99 г.

Проведен расчет различных физических характеристик фрагментов природных высокомолекулярных соединений, содержащихся в их повторяющихся звеньях. Среди этих характеристик – температура стеклования, температура начала интенсивной термической деструкции, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, полная энергия межмолекулярного взаимодействия и ее составные части (энергия слабого дисперсионного взаимодействия, энергия диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей), проницаемость по отношению к различным газам и многие другие. Особое внимание уделено влиянию водородного связывания как между цепями, так и внутри одной цепи, на температуру стеклования, величину ММ, при которой начинает проявляться высокоэластическое состояние, и ряд других свойств природных полимеров – гемицеллюз и фрагментов их структуры. Проверка результатов расчетов проведена на образцах 1,4- $\beta$ -D-глюкоманнана, показавшая удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин.

В большом количестве работ, обобщенных в монографиях [1–3], проведен расчет физических свойств многочисленных синтетических полимеров самого разнообразного химического строения, начиная от ПЭ и до весьма сложных по химическому строению систем, таких как ароматические полиамиды, полииимида, полиэфиры, полибензоксазолы и многие другие. Однако большой класс полимеров, а именно, природные полимеры, относящиеся к классу гемицеллюз, не были проанализированы с позиций развитого [1–3] подхода.

Особенность этих полимеров заключается в следующем:

1. Данные полимеры содержат циклические неароматические структуры с большим количеством групп OH, способных к образованию водородных связей.

2. Водородные связи в этих полимерах могут образовываться как между соседними цепями, так и в пределах одной цепи, и даже в пределах одного повторяющегося звена. Схема таких взаимодействий показана на рис. 1. Наличие межцепных и внутрицепных (в том числе и внутризвен-

ных) водородных связей зависит от стерического расположения групп OH по отношению к плоскости кольца.

3. Многие высокомолекулярные соединения, в том числе и целлюлоза, при нагревании начинают претерпевать термическую деструкцию прежде, чем наступает процесс расстекловывания, и в результате такая наиболее важная для полимеров характеристика, как температура стеклования, не может быть определена экспериментально.

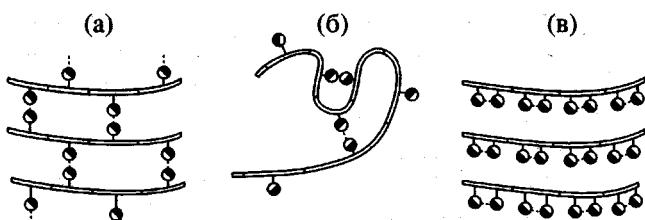


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая проявление водородного связывания между цепями (а), в пределах одной цепи (б) и одного повторяющегося звена (в) полимера.

4. Многие природные высокомолекулярные соединения являются разнозвенными, т.е. содержат в своей цепи фрагменты различной химической природы.

Задача настоящей работы – применение подхода, разработанного для оценки физических свойств полимеров на основе их химического строения, к природным высокомолекулярным соединениям.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведено химическое строение 16 фрагментов структур гемицеллюз, наиболее часто встречающихся в структуре природных полимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что в ряде случаев, несмотря на одинаковую брутто-формулу, данные фрагменты, входящие в полимерные цепи, приводят к разным физическим свойствам природных полимеров. Например, для структур Ф-1 и Ф-2 брутто-формулы совершенно одинаковы, но в структуре фрагмента Ф-2 группы OH, расположенные по одну сторону плоскости кольца, могут образовывать водородную связь между собой, и, таким образом, они не участвуют в образовании водородных связей между соседними цепями. Это обстоятельство оказывается на температуре стеклования и ряде других свойств полимеров, содержащих данные фрагменты.

Рассмотрим более детально влияние химического строения упомянутых природных полимеров на их температуру стеклования. Как следует из работ [1–3], температура стеклования линейных полимеров рассчитывается по уравнению

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j}, \quad (1)$$

где  $\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного полимера, который складывается из ван-дер-ваальсовых объемов  $\Delta V_i$  атомов, входящих в повторяющееся звено;  $a_i$  – константы, связанные с энергией слабого дисперсионного взаимодействия;  $b_j$  – константы, связанные с энергией сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие различных типов, водородные связи).

При расчете температуры стеклования по уравнению (1) необходимо учитывать все тонкие особенности структуры полимерного звена. Если водородные связи образуются между соседними

цепями полимера (в результате чего происходит формирование физической сетки за счет межмолекулярных связей), то в уравнение (1) необходимо вводить параметр  $b_h = -140 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$  (который связан с энергией водородных связей). Если же группы OH в повторяющемся звене расположены таким образом, что водородные связи образуются между ними в пределах одного и того же звена, то сетка физических межмолекулярных связей за счет этих групп между цепями не образуется (рис. 1б, 1в), и для них в уравнении (1) следует использовать не константы  $b_h$ , а константы  $b_d$ , которые вводятся для каждого ответвления от главной цепи полимера.

Особо следует остановиться на расчете полной энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров, в частности природных, и ее составных частей. Полная энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывается из соотношения

$$\langle D \rangle = \frac{R_g \sum_i \Delta V_i}{0.455 \left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)} m, \quad (2)$$

где  $R_g$  – универсальная газовая постоянная,  $m$  – число атомов в повторяющемся звене полимера.

Энергия слабого дисперсионного взаимодействия определяется по формуле

$$\langle D \rangle_d = \frac{R_g \sum_i \Delta V_i}{0.455 \left( \sum_i a_i \Delta V_i \right)} m, \quad (3)$$

а энергия диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей – по выражению

$$\langle D \rangle_{dd+h} = \langle D \rangle - \langle D \rangle_d \quad (4)$$

Что касается всех других свойств, то их расчет проводится на основании уравнений, приведенных в монографиях [1–3].

Рассмотрим более детально влияние химического строения упомянутых природных полимеров на их температуру стеклования. Использование развитого приближения приводит к значениям температуры стеклования и всем другим свойствам, которые показаны в табл. 2. Хорошо видно, что при одинаковой брутто-формуле температура стеклования полимера структуры Ф-1 (541 К) значительно выше, чем структуры Ф-2 (319 К). При этом меняется также такая важнейшая характеристика полимеров, как  $M_c$ , т.е. ММ

Таблица 1. Химические формулы фрагментов структур гемицеллюлоз

Обозначения фрагментов структур	Химические формулы фрагментов структур	Обозначения фрагментов структур	Химические формулы фрагментов структур
Ф-1		Ф-6	
Ф-2		Ф-7	
Ф-3		Ф-8	
Ф-4		Ф-9	
Ф-5		Ф-10	

Таблица 1. Окончание

Обозначения фрагментов структур	Химические формулы фрагментов структур	Обозначения фрагментов структур	Химические формулы фрагментов структур
Ф-11		Ф-14	
Ф-12		Ф-15	
Ф-13		Ф-16	

механического сегмента макромолекулы, ответственного за возникновение высокоэластических свойств. В результате насыщения структуры гемицеллюз группами OH и COOH резко возрастает температура стеклования, если эти группы способны образовывать водородные связи между цепями полимеров. Если же водородные связи возникают внутри повторяющегося звена, то температура стеклования резко снижается.

Рассмотрим кратко некоторые другие свойства. Плотность монолитных образцов примерно одинакова, причем наименьшей плотностью обладает полимер структуры Ф-5, в составе которой находится лишь одна группа OH. Такая струк-

тура обладает наибольшей температурой начала интенсивной термической деструкции. Следует отметить, что во многих случаях температура начала интенсивной термической деструкции лежит ниже температуры стеклования (фрагменты Ф-6, Ф-7 и Ф-15) или близка к ней (фрагменты Ф-1, Ф-10 и Ф-13), что и является причиной того, что экспериментальное определение  $T_g$  для них весьма затруднено или даже невозможно.

Поверхностная энергия для рассчитанных 16 структур изменяется в довольно широких пределах, причем наименьшая величина поверхностной энергии характерна для структуры Ф-5, содержащей наименьшее количество OH-групп, а наиболее

Таблица 2. Свойства фрагментов структур гемицеллюлоз\*

Обозна- чения фрагментов структур	<i>M</i>	<i>V<sub>m</sub></i> , см <sup>3</sup> /моль	$\sum_i \Delta V_i$ , Å <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>T<sub>g</sub></i> , К	<i>T<sub>d</sub></i> , К	$\gamma$ , μДж/м <sup>2</sup>	<i>E*</i> , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\alpha_h$ , отн. ед.	$\alpha_{dd}$ , отн. ед.	$\alpha_d$ , отн. ед.
Φ-1	162	116	132	1.39	541	556	45.5	100	0.72	0.00	0.28
Φ-2	162	116	132	1.39	319	556	45.5	100	0.72	0.00	0.28
Φ-3	132	95	107	1.40	511	571	54.8	76	0.63	0.07	0.30
Φ-4	190	135	152	1.41	459	585	46.4	90	0.54	0.11	0.35
Φ-5	174	128	145	1.36	403	607	37.9	70	0.34	0.21	0.44
Φ-6	264	189	214	1.40	574	527	53.0	147	0.66	0.03	0.31
Φ-7	308	212	240	1.45	641	520	58.9	180	0.67	0.05	0.28
Φ-8	250	174	197	1.44	427	520	62.1	158	0.61	0.13	0.26
Φ-9	348	256	290	1.36	436	570	36.5	135	0.36	0.18	0.46
Φ-10	322	229	259	1.41	518	530	49.9	166	0.58	0.09	0.33
Φ-11	324	233	263	1.39	431	511	45.5	200	0.72	0.00	0.28
Φ-12	324	233	263	1.39	432	511	45.5	200	0.72	0.00	0.28
Φ-13	322	229	259	1.41	518	530	49.9	166	0.58	0.09	0.33
Φ-14	486	349	395	1.39	388	525	45.5	300	0.72	0.00	0.28
Φ-15	454	324	367	1.40	552	517	50.3	237	0.61	0.06	0.33
Φ-16	929	661	748	1.41	437	513	46.6	581	0.70	0.03	0.27

Таблица 2. Продолжение

Обозначения фрагментов структур	$\epsilon$ , отн. ед.	$E$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$E_{dd+h}$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$E_d$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\delta$ , $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{см}^3}\right)^{1/2}$	$n$ , отн. ед.	$\Delta U$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\alpha_G \times 10^{-4}$ , $\frac{1}{\text{К}^{-1}}$	$\alpha_L \times 10^{-4}$ , $\frac{1}{\text{К}^{-1}}$	$n_e$ , отн. ед.	$C_p^s$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
Ф-1	3.36	207	157	50	29.2	1.49	116	1.78	4.46	487	220
Ф-2	3.36	207	93	50	29.2	1.49	116	3.01	4.46	487	220
Ф-3	3.34	159	116	43	28.3	1.49	110	1.88	4.71	431	173
Ф-4	3.49	193	126	67	25.8	1.48	99	2.09	5.25	435	241
Ф-5	3.33	162	90	72	23.3	1.48	87	2.38	5.97	376	219
Ф-6	3.34	356	268	88	27.8	1.49	124	1.67	4.20	609	350
Ф-7	3.56	433	338	95	29.2	1.48	138	1.50	3.76	707	400
Ф-8	3.45	380	163	78	30.0	1.48	145	1.43	3.59	693	326
Ф-9	3.33	351	202	148	22.9	1.48	94	2.20	5.52	512	441
Ф-10	3.43	378	266	112	26.8	1.48	112	1.85	4.65	586	418
Ф-11	3.36	457	355	103	29.3	1.49	129	2.22	4.04	678	443
Ф-12	3.36	457	355	103	29.3	1.49	129	2.22	4.04	678	443
Ф-13	3.43	378	266	112	26.8	1.48	112	1.85	4.65	586	418
Ф-14	3.36	663	293	153	29.3	1.49	125	1.66	4.18	750	667
Ф-15	3.40	574	416	158	27.0	1.48	119	1.74	4.37	700	594
Ф-16	3.38	1343	658	291	29.6	1.49	133	1.55	3.90	995	1265

Таблица 2. Окончание

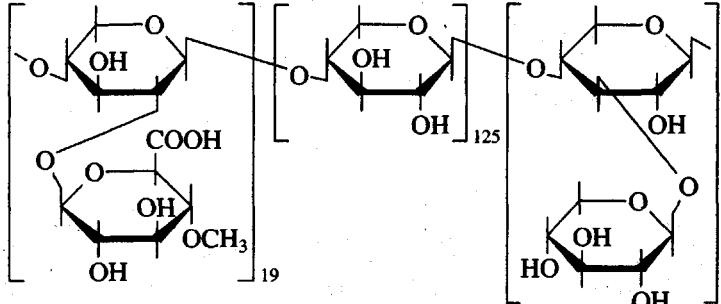
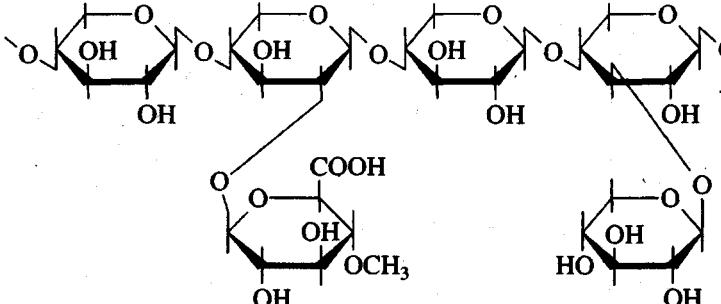
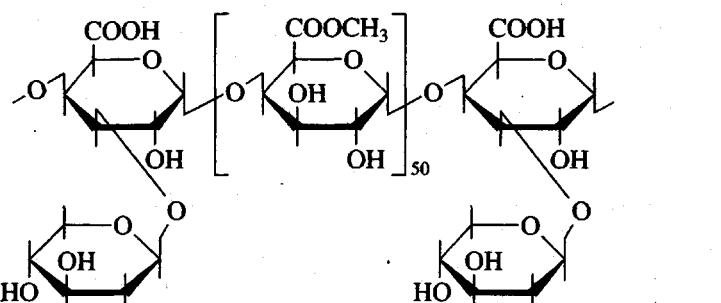
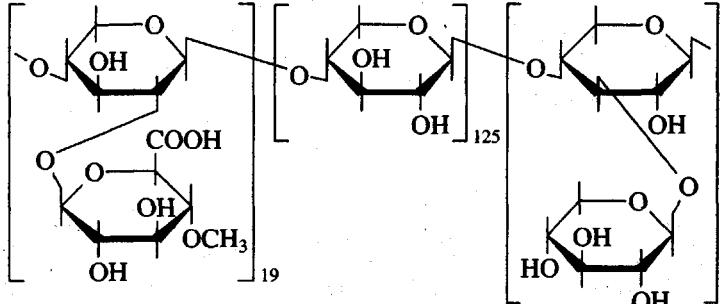
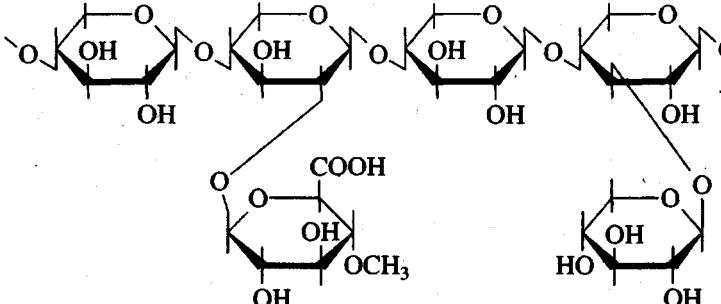
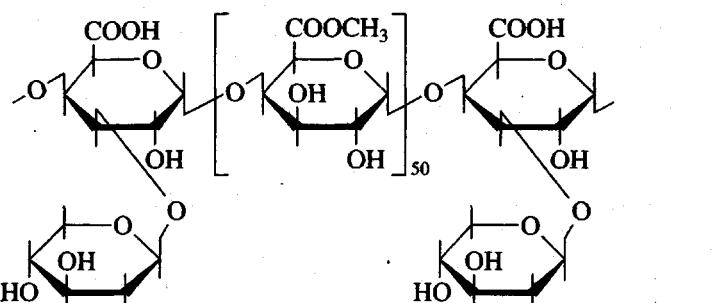
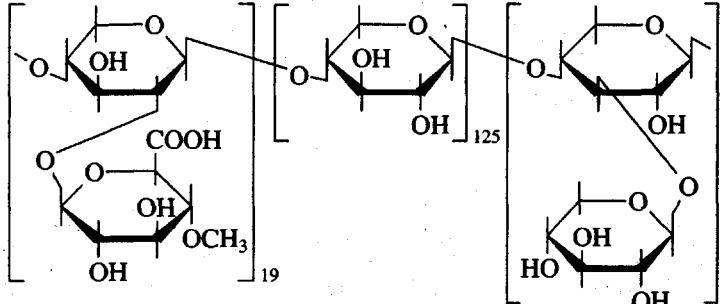
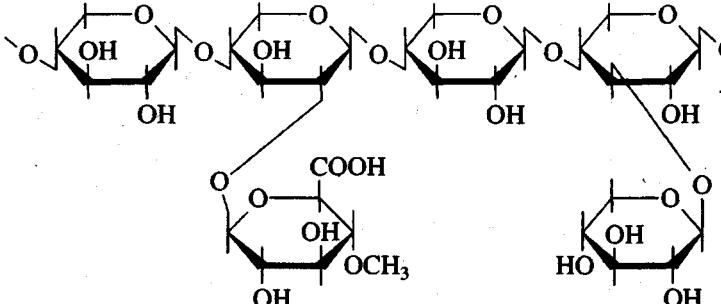
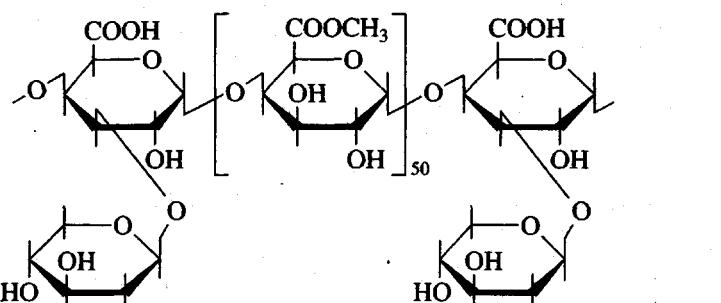
Обозна- чения фрагментов структур	$C_p^l$ , Дж моль · град	$R$ , $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$M_e$	$P$ , $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$C_\sigma$ , Б	$\mu$ , Д	$P_{O_2}$ , ДЕ	$P_{CO_2}$ , ДЕ	$P_{N_2}$ , ДЕ
Ф-1	283	33.4	79034	51.2	104	1.55	0.03	0.07	0.00
Ф-2	283	33.4	46602	51.2	104	1.55	0.03	0.07	0.00
Ф-3	226	27.2	56980	41.4	132	1.39	0.04	0.09	0.01
Ф-4	318	38.1	82740	61.1	91	1.70	0.22	0.56	0.03
Ф-5	291	36.6	65434	56.0	104	1.63	1.38	4.12	0.24
Ф-6	449	54.5	160900	82.9	108	1.99	0.11	0.27	0.02
Ф-7	517	60.6	217850	97.8	99	2.16	0.02	0.03	0.00
Ф-8	419	49.8	110198	78.3	113	1.93	0.00	0.00	0.00
Ф-9	578	73.2	178375	112.0	95	2.32	3.17	10.23	0.60
Ф-10	541	65.3	188853	102.5	108	2.21	0.11	0.26	0.02
Ф-11	562	66.7	219817	102.3	95	2.21	0.03	0.07	0.00
Ф-12	562	66.7	219817	102.3	95	2.21	0.03	0.07	0.00
Ф-13	541	65.3	188853	102.5	108	2.21	0.11	0.26	0.02
Ф-14	841	100.1	245324	153.5	98	2.72	0.03	0.07	0.00
Ф-15	764	92.6	318105	144.0	101	2.63	0.15	0.37	0.02
Ф-16	1594	189.5	653567	292.6	96	3.76	0.01	0.03	0.00

\* Обозначения, использованные в таблице: ММ – молекулярная масса повторяющегося звена,  $V_m$  – мольный объем,  $\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена,  $\rho$  – плотность,  $T_g$  – температура стеклования,  $T_d$  – температура начала интенсивной термической деструкции,  $\gamma$  – поверхностная энергия,  $E^*$  – энергия когезии,  $\alpha_h$  – отношение энергии водородных связей к полной энергии когезии,  $\alpha_{dd}$  – отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия к полной энергии когезии,  $\alpha_d$  – отношение энергии дисперсионного взаимодействия к полной энергии когезии,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $E$  – полная энергия межмолекулярного взаимодействия,  $E_{dd+h}$  – энергия диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей,  $E_d$  – энергия дисперсионного взаимодействия,  $\delta$  – параметр растворимости,  $n$  – показатель преломления,  $\Delta U$  – энергия активации низкотемпературного  $\gamma$ -перехода,  $\alpha_G$  – коэффициент термического расширения в стеклообразном состоянии,  $\alpha_L$  – коэффициент термического расширения в высокоэластическом состоянии,  $n_e$  – степень полимеризации полимера при наступлении высокоэластического состояния,  $C_p^s$  – мольная теплоемкость в стеклообразном состоянии,  $C_p^l$  – мольная теплоемкость в высокоэластическом состоянии,  $R$  – мольная рефракция,  $M_e$  – молекулярная масса полимера, необходимая для наступления высокоэластического состояния,  $P$  – поляризуемость,  $C_\sigma$  – коэффициент оптической чувствительности по напряжению,  $\mu$  – эффективный дипольный момент;  $P_{O_2}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{N_2}$  – проницаемость по кислороду, двуокиси углерода и по азоту соответственно (единица измерения проницаемости ДЕ =  $0.45 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с атм}$ ).

**Таблица 3. Фрагментный состав и химические формулы гемицелллюз**

Условные обозначения гемицеллюз	Фрагментный состав и наименование природного биополимера	Химические формулы гемицеллюз
C-1	<p>(Φ-12)<sub>3</sub>-(Φ-2)<sub>42</sub>-(Φ-1)<sub>23</sub>-(Φ-11)<sub>5</sub>; глюкоманнан осины [4]</p>	
C-2	<p>(Φ-12)<sub>2</sub>-(Φ-2)<sub>13</sub>-(Φ-1)<sub>5</sub>-(Φ-12)<sub>3</sub>; глюкоманнан ели [5]</p>	

Таблица 3. Продолжение

Условные обозначения сокращения	Фрагментный состав и наименование природного биополимера	Химические формулы гемицеллюз		
		19	125	5
C-3	(Φ-10) <sub>19</sub> -(Φ-3) <sub>125</sub> -(Φ-6) <sub>5</sub> ; 4-O-метилглюкуронокси- лан осины [6]			
C-4	(Φ-3)-(Φ-10)-(Φ-3)-(Φ-6)- (Φ-8)-(Φ-15); арабиноглю- куроноксилан ели [7]			
C-5	(Φ-7)-(Φ-4) <sub>50</sub> -(Φ-7); галактоуронан растений [8]			

### Таблица 3. Окончание

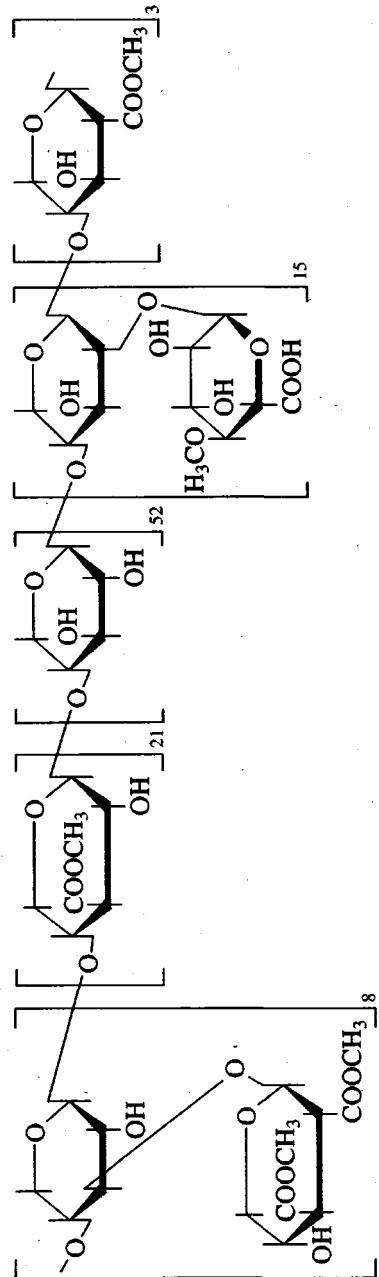
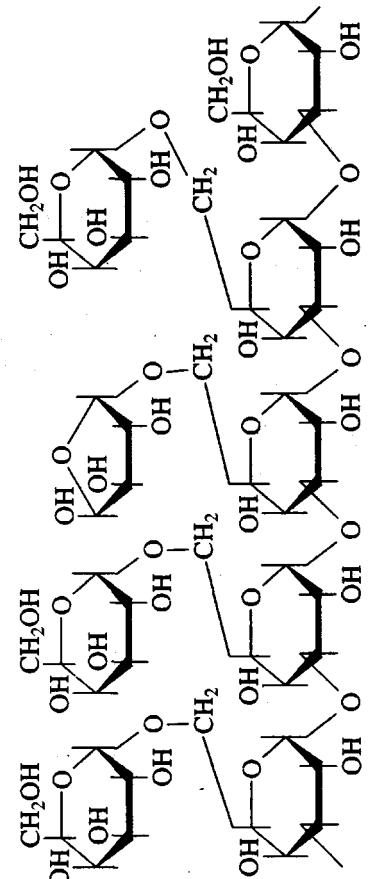
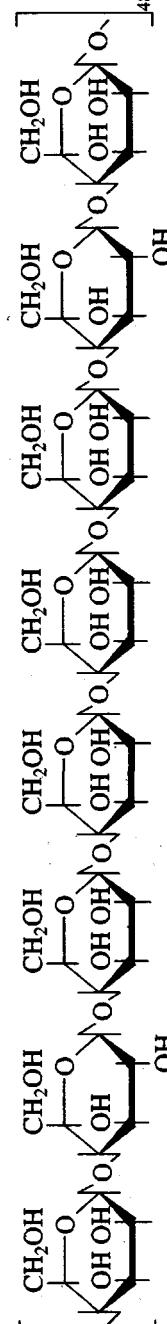
Фрагментный состав и наименование природного биополимера	Химические формулы гемипеллюз
C-6  $(\Phi-9)_8-(\Phi-5)_{21}-(\Phi-3)_{52}-$ $(\Phi-13)_5-(\Phi-5)_3;$ ксилан бересы [7]	
C-7  $(\Phi-16)-(\Phi-14)$ ; арабино- галактан лиственницы [9]	
C-8  $[(\Phi-2)-(\Phi-1)-(\Phi-2)-$ $(\Phi-1)-(\Phi-2)]_{48};$ глюкоманнан Ельмурис [10]	

Таблица 4. Свойства гемицеллюлоз

Условные обозначения структур гемицеллюлоз	$\sum_i \Delta V_i, \text{ \AA}^3$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$T_g, \text{ К}$	$T_d, \text{ К}$	$\alpha_G \times 10^{-4}, \text{ К}^{-1}$	$\delta, \left( \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3} \right)^{1/2}$	$\gamma, \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$	$P_{O_2}, \text{ ДЕ}$	$P_{CO_2}, \text{ ДЕ}$	$P_{N_2}, \text{ ДЕ}$
C-1	146	1.39	332	546	2.90	29.2	45.5	0.03	0.07	0.00
C-2	160	1.39	367	538	2.62	29.2	45.5	0.03	0.07	0.00
C-3	130	1.40	499	557	1.92	27.9	53.4	0.05	0.12	0.01
C-4	211	1.41	517	530	1.83	27.7	53.3	0.05	0.11	0.01
C-5	156	1.42	464	580	2.07	26.1	47.2	0.19	0.47	0.03
C-6	154	1.38	435	566	2.21	26.1	47.0	0.21	0.54	0.03
C-7	571	1.40	419	517	1.62	29.6	46.2	0.02	0.04	0.00
C-8	1052	1.39	356	556	2.70	29.2	45.5	0.03	0.07	0.00

Примечание. Обозначения свойств гемицеллюлоз соответствуют обозначениям, приведенным в табл. 2.

высокое значение характерно для структуры Ф-8 с наибольшим количеством этих групп.

Диэлектрическая проницаемость примерно одинакова, параметр растворимости по сравнению с синтетическими полимерами достаточно высок, показатель преломления примерно одинаков, а коэффициент объемного расширения в стеклообразном состоянии существенно зависит от химического строения фрагмента и изменяется противоположно температуре стеклования.

Рассмотрим свойства гемицеллюлоз, построенных из указанных выше фрагментов. Химический состав 8 гемицеллюлоз и расположение в них фрагментов приведены в табл. 3. Основные свойства гемицеллюлоз данного состава показаны в табл. 4.

Все свойства рассчитывали, исходя из мольного содержания фрагментов. Видно, что температура стеклования гемицеллюлоз различной химической структуры принимает значения от 332 до 517 К, а температура начала интенсивной термической деструкции колеблется от 517 до 580 К.

Близость областей этих температурных переходов связана с проблемой экспериментального определения  $T_g$  для ряда природных полимеров, в частности для арабиноглюкuronоксилана (структура C-4). Из других приведенных в табл. 4 свойств гемицеллюлоз следует отметить чрезвычайно низ-

кую проницаемость монолитных пленок гемицеллюлоз по отношению к различным газам.

Экспериментальная проверка результатов расчетов проведена на основе 1,4- $\beta$ -D-глюкоманнана *Eremurus comosus* [11, 12]. Его структура С-8 показана в табл. 3.

Термомеханическая кривая для исходного препарата, содержащая неконтролируемое количество свободной влаги, показана на рис. 2 (кривая 1). Последующая сушка в вакууме при 80°C в течение 2 ч привела к некоторому изменению вида термомеханической кривой (рис. 2, кривая 2) и к увеличению температуры стеклования природно-

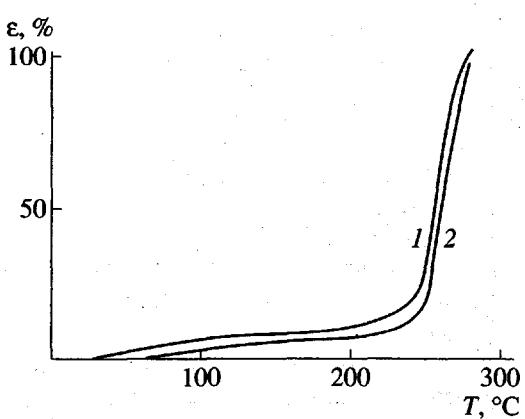


Рис. 2. Термомеханические кривые исходного (1) и высушенного (2) 1,4- $\beta$ -D-глюкоманнана.

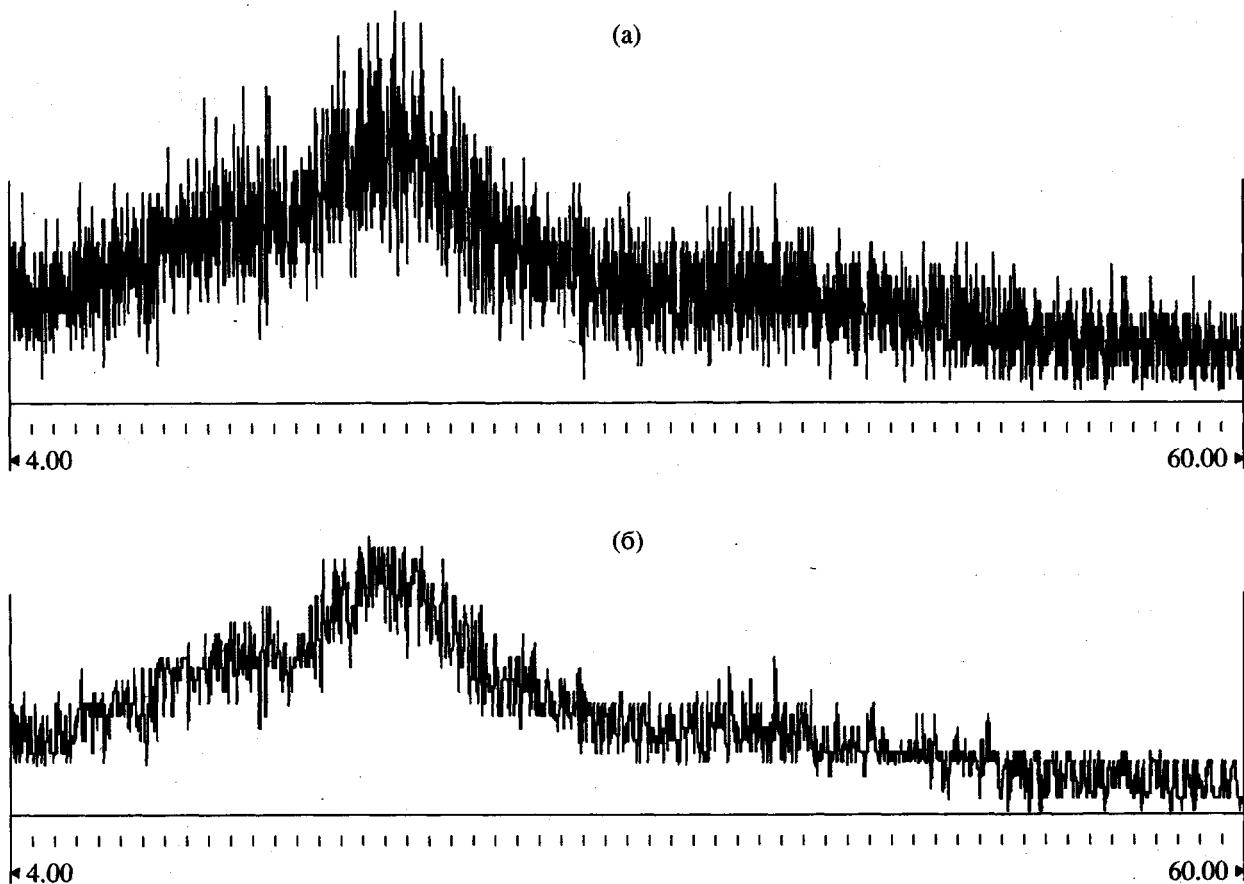


Рис. 3. Дебаеграммы исходного (а) и высушенного (б) порошкообразных образцов 1,4- $\beta$ -D-глюкоманнана.

го полимера на 20°C. Наблюдающиеся изменения температуры стеклования при такой термической обработке в вакууме подтверждаются изменением и вида дебаеграмм, общий вид которых свидетельствует о полной аморфности исследованных образцов (рис. 3). Расчетное значение температуры стеклования (356 К) с обычной для таких расчетов точностью совпадает с экспериментальным значением, которое, судя по термо-механической кривой (рис. 2, кривая 2), составляет 333 К.

Не исключено, что при полном удалении свободной влаги в процессе дальнейшей сушки образцов температура стеклования испытуемого глюкоманнана могла бы несколько увеличиться, а разница между расчетным и экспериментальным значениями  $T_g$  сократиться. Второй подъем деформации на термо-механической кривой происходит при температуре, близкой к температуре интенсивной термической деструкции и, вероятно, с ней связан.

Разумеется, результаты всех проведенных расчетов можно рассматривать лишь как предвари-

тельные и в дальнейшем их необходимо связать не только с первичной, но и со вторичной структурой гемицеллюлоз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
2. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.
3. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
4. Timell T.E. // Adv. In Carbohydrate Chem. New York; London: Acad. Press, 1964. V. 19. P. 247.
5. Шарков В.И., Куйбина Н.И., Соловьева Ю.П. // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 35. № 5. С. 1119.
6. Шарков В.И., Куйбина Н.И., Соловьева Ю.П. // Журн. прикл. химии. 1967. Т. 40. № 11. С. 2609.

7. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. М.: Лесная пром-сть, 1972. С. 440.
8. Aspinal G.O. // Encyclopedia of Plant Physiology / Ed. by Tanner W., Loewus F.A. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1981. V. 13B. Plant Carbohydrates. 11. P. 5.
9. Гемицеллюлозы / Под ред. Громова В.С., Дудкина М.С. Рига: Зинатне, 1991. С. 87.
10. Анулов О.В., Барышникова Г.В., Шиманова Н.И., Местечкина Н.М., Щербухин В.Д. // Прикл. биохимия и микробиология. 1995. Т. 31. № 1. С. 87.
11. Щербухина Н.К., Кириллина В.Л., Щербухин В.Д. // Растительные ресурсы. 1974. Т. 10. С. 578.
12. Щербухин В.Д., Шашков А.С. // Прикл. биохимия и микробиология. 1971. Т. 17. № 4. С. 621.

## Estimation of the Physical Characteristics of Some Natural Compounds

A. A. Askadskii\*, A. V. Bolobova\*\*, V. I. Kondrashchenko\*, and V. D. Shcherbukhin\*\*

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

\*\*Bach Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 33, Moscow, 117071 Russia

**Abstract**—Various physical characteristics of the fragments of repeating units of some natural high-molecular-mass compounds were calculated. The following characteristics were studied: the glass transition temperature, the temperature of the onset of intense thermal degradation, the dielectric constant, the index of refraction, the total energy of intermolecular interaction and its components (the weak dispersion interaction energy, the dipole-dipole interaction energy, and the hydrogen bonding energy), the permeability for different gases, etc. Special attention was paid to the effect of hydrogen bonding, both between different chains and within one chain, on the glass transition temperature, the molecular mass at which the high-elasticity state is manifested, and some other properties of natural polymers—hemicelluloses and fragments of their structure. Verification of the obtained results on 1,4- $\beta$ -D-glucomannan samples showed satisfactory agreement of the calculated and experimental values.