

УДК 541.64:539.199:547.458.82

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МИРИСТИНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ

© 2007 г. С. В. Бушин, А. К. Хрипунов, М. А. Безрукова, Э. П. Астапенко

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

Поступила в редакцию 16.02.2006 г.

Принята в печать 24.07.2006 г.

Образцы миристината целлюлозы со степенью замещения 230–250 исследованы методами молекуларной гидродинамики (вискозиметрия, аналитическое ультрацентрифугирование (флотация), изотермическая поступательная диффузия) в хлороформе в области $M = (56–652) \times 10^3$. Полученные результаты интерпретированы в рамках модели обобщенной червеобразной цепи Ямакавы–Фуджи со следующими параметрами: персистентная длина $a = 115 \times 10^{-8}$ см, диаметр цепи $d = 45 \times 10^{-8}$ см, молекулярная масса на единицу длины цепи $M_L = 270 \times 10^8$ см⁻¹. Сделан вывод о растворении полимера в хлороформе в виде димеров.

ВВЕДЕНИЕ

Систематическое исследование структурных характеристик и конформаций молекул миристинатзамещенных производных целлюлозы позволяет интерпретировать на молекулярном уровне свойства, объясняющие их разнообразные нанотехнологические применения. В настоящее время молекулярные исследования миристинатзамещенной целлюлозы в разбавленных растворах немногочисленны [1, 2]. В работе [2] изучены поступательное и вращательное трение молекул для гомологического ряда смешанного эфира целлюлозы, миристиновой и уксусной кислот (АМЦ) со степенью замещения γ по остатку миристиновой кислоты в пределах 270–290. Сделан вывод о необычном сочетании высокой скелетной жесткости молекул с большим влиянием объемных взаимодействий на размеры. Такое необычное сочетание свойств требует подтверждения для других производных целлюлозы с алифатическими заместителями при широкой вариации степеней замещения.

В представленной работе молекулярно гидродинамические свойства миристината целлюлозы (МЦ) со степенью замещения в пределах $\gamma = 230–250$ сопоставлены со свойствами исследованного ранее полимера АМЦ [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы МЦ получали, как и ранее [2], методом смешанных ангидридов с использованием ангидрида трифтормуксусной кислоты и самой кислоты. Степень замещения образцов МЦ определяли по элементному анализу.

Молекулярно-гидродинамические исследования проводили в хлороформе для образцов МЦ с близкими значениями степени замещения по миристиновому остатку ($\gamma \approx 230–250$) и различной характеристической вязкостью $[\eta]$ (таблица). Вискозиметрические измерения выполняли на капиллярном вискозиметре Оствальда при разной температуре в интервале 20–50°C. Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли при 24°C на поляризационном диффузометре [3] в растворах с концентрацией c , не превышающей 0.1×10^{-2} г/см³. Среднее значение инкремента показателя преломления, найденного по площадям под интерференционными кривыми, $dn/dc = 0.042$. Коэффициенты флотации ($-s$) измеряли на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (модель 3170/В, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [3], при скорости вращения ротора 40×10^3 об/мин и температуре 24°C. ММ образцов рассчитывали по формуле Сведберга $M_{sD} = (-s/D)RT/(\bar{v}\rho_0 - 1)$, где парциальный удельный объем полимера $\bar{v} = 0.973$ см³/г найден из данных пикнометрии, $\rho_0 = 1.485$ г/см³ –

E-mail: bushin@imc.macro.ru (Бушин Станислав Васильевич).

Молекулярно-гидродинамические характеристики образцов МЦ в хлороформе

$M_{sD} \times 10^{-3}$	$[\eta]$, см ³ /г	$d\ln[\eta]/dT \times 10^3$, К ⁻¹	$-s_0$, ед. Сvedberga	$D \times 10^7$, см ² /с	M_z/M_w
652	180	-1.9	25	2.15	1.05
496	160	-4.5	23	2.6	1.065
245	104	-2.2	17.5	4.0	1.19
231	78	-5.2	16.5	4.0	1.042
89.7	40	-0.1	12	7.5	1.042
56.0	-	-	9.5	9.5	1.132

плотность растворителя. Величины M_{sD} , $[\eta]$, температурные коэффициенты характеристической вязкости $d\ln[\eta]/dT$, коэффициенты D и $(-s)$ приведены в таблице.

Количественную оценку ММР образцов из данных скоростной седиментации и поступательной диффузии с учетом концентрационной зависимости коэффициентов флотации $(-s)$ выполняли с помощью метода унимодальных кривых в приближении гауссова распределения. Величины дисперсии седиментационных кривых $\bar{\Delta}^2$ рассчитывали методом максимальной ординаты и площади под кривой [4, 5]. Приведение значений $\bar{\Delta}^2$ к нулевой концентрации выполняли способом, изложенным в работе [6]. Дисперсию границы, обусловленную ее диффузионным уширением $\bar{\sigma}_D^2 = 2Dt$, исключали на основании данных измерений коэффициентов диффузии. Величины M_z/M_w представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены в зависимости от ММ характеристическая вязкость $[\eta]$, а также коэффициенты диффузии D и флотации $(-s_0)$ МЦ в логарифмических координатах. Зависимости аппроксимированы прямыми.

Показатели степени a , b и c уравнений Марка–Куна–Хаувинка для МЦ в хлороформе отличаются от величины 0.5 (в уравнениях для $[\eta]$ и D превышают 0.5):

$$[\eta] = K_\eta M^a = 6.06 \times 10^{-5} M^{0.77}$$

$$D = K_D M^{-b} = 7.58 \times 10^{-4} M^{-0.61} \quad (1)$$

$$(-s_0) = K_s M^c = 1.36 \times 10^{-14} M^{0.39}$$

Это отличие менее сильное, чем то, которое наблюдали ранее для АМЦ в хлороформе ($a = 1.2$, $b = 0.68$, $c = 0.32$ [2]).

Структура повторяющихся звеньев МЦ и АМЦ практически совпадает, учитывая близкие степени замещения по миристиновым боковым заместителям. Для нее характерна большая величина поперечника молекулярной цепи, которая обеспечена густой посадкой на молекуле длинных алифатических боковых цепей. На первый взгляд незначительное отличие степени замещения по миристинату не объясняет заметного различия в гидродинамическом поведении молекул МЦ и АМЦ (хлороформ, 24°C).

Это различие отчетливо видно на рис. 2, на котором зависимости 1 и 4 представляют гидродинамическое поведение МЦ ($\gamma = 230$ –250) и АМЦ ($\gamma = 290$ –270 [2]) соответственно.

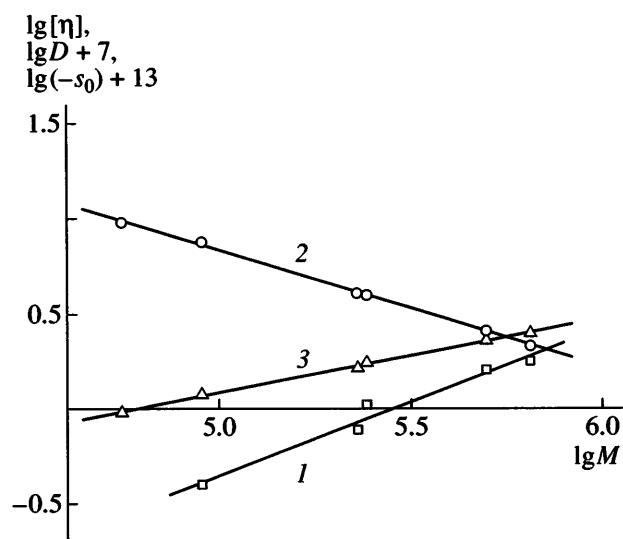


Рис. 1. Зависимости $lg[\eta]$ (1), lgD (2) и $lg(-s_0)$ (3) от lgM для МЦ в хлороформе.

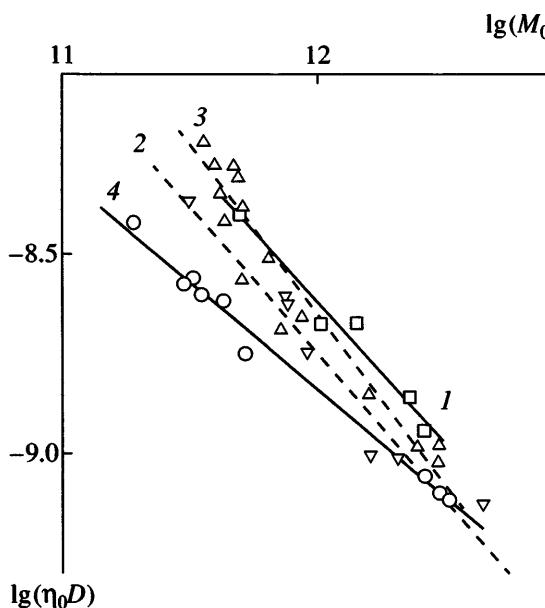


Рис. 2. Зависимости $\lg(M_0[\eta]/\lambda)$ от $\lg(\eta_0 D)$ для МЦ (1), дифенилфосфонокарбамата целлюлозы [7] (2), ПММА-ПС [8] (3), АМЦ [2] (4).

Гидродинамическим аналогом МЦ, как показано на рис. 2, может служить дифенилфосфонокарбамат целлюлозы [7], содержащий объемные боковые заместители (прямая 2). Не менее близким по гидродинамическим свойствам аналогом МЦ является его структурный аналог – граffт-сополимер полиметилметакрилата с полистиролом в роли боковых цепей (прямая 3, [8]). Однако гидродинамическое поведение близкого по строению высокозамещенного АМЦ [2] резко отличается от поведения МЦ.

В то же время сходство строения молекул МЦ и АМЦ отчетливо проявляется в гидродинамических характеристиках полимеров при малых ММ, при которых влияние сворачивания на конформацию цепи ослаблено. Действительно, зависимости $\eta_0 DM/RT$ от $\ln(M)$ (рис. 3) для МЦ (кривая 1) и АМЦ (кривая 2) приближаются при уменьшении ММ к общей начальной касательной (прямая 3).

Линейный график зависимости (3) отвечает модели стержня (rod like model) [9], в которой

$$\eta_0 DM/RT = (M_L/3\pi N_A)(\ln M + 0.3863 + \ln(dM_L)) \quad (2)$$

Наклон прямой пропорционален линейной плотности массы стержня $M_L = M/L$ (L – длина стержня, M – масса модели молекулы), а положение прямой по оси ординат (при фиксированной линей-

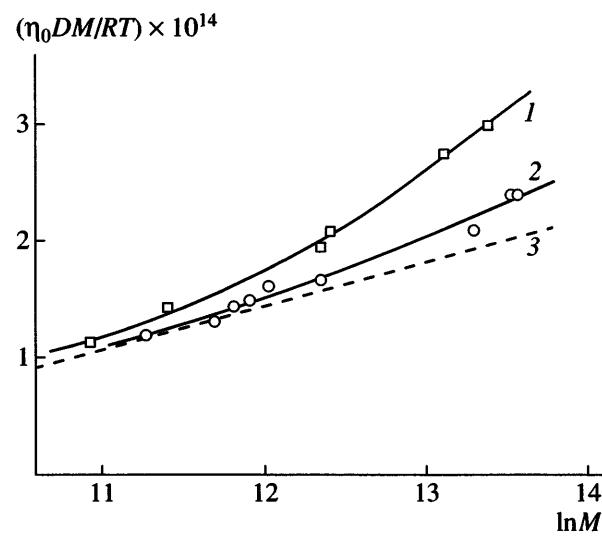


Рис. 3. Зависимости $\eta_0 DM/RT$ от $\ln(M)$ для МЦ (1) и АМЦ (2) в хлороформе. Прямая 3 – асимптотический предел зависимостей (1) и (2) при $M \rightarrow 0$, отвечающей уравнению (2).

ной плотности M_L) зависит от величины гидродинамического диаметра d стержня; η_0 – вязкость растворителя. Приближение зависимостей для МЦ и АМЦ к общей начальной касательной (рис. 3, прямая 3) при $M \rightarrow 0$ соответствует стремлению конформации молекулы к стержнеобразной при одинаковой величине M_L . В этом случае и гидродинамический диаметр стержня d , моделирующего молекулы полимеров, одинаков. Отклонение экспериментальных точек от начальной касательной связано с изгибанием стержня при увеличении его длины. Экспериментальные точки для АМЦ сильнее прижаты к начальной касательной, чем точки для МЦ, что указывает на более высокую гибкость молекул МЦ.

Быстрый рост размеров молекул АМЦ с увеличением ММ и их большая величина, следующие из рис. 3, послужили в работе [2] аргументом в пользу предположения о больших объемных эффектах в полимере. Однако факт практически линейной зависимости $\eta_0 DM/RT$ от $\ln M$ в широкой области ММ полимера является существенным доводом в пользу альтернативного объяснения размеров и гидродинамического поведения молекул АМЦ на основе стержнеобразной конформации. В связи с этим необходимо подчерк-

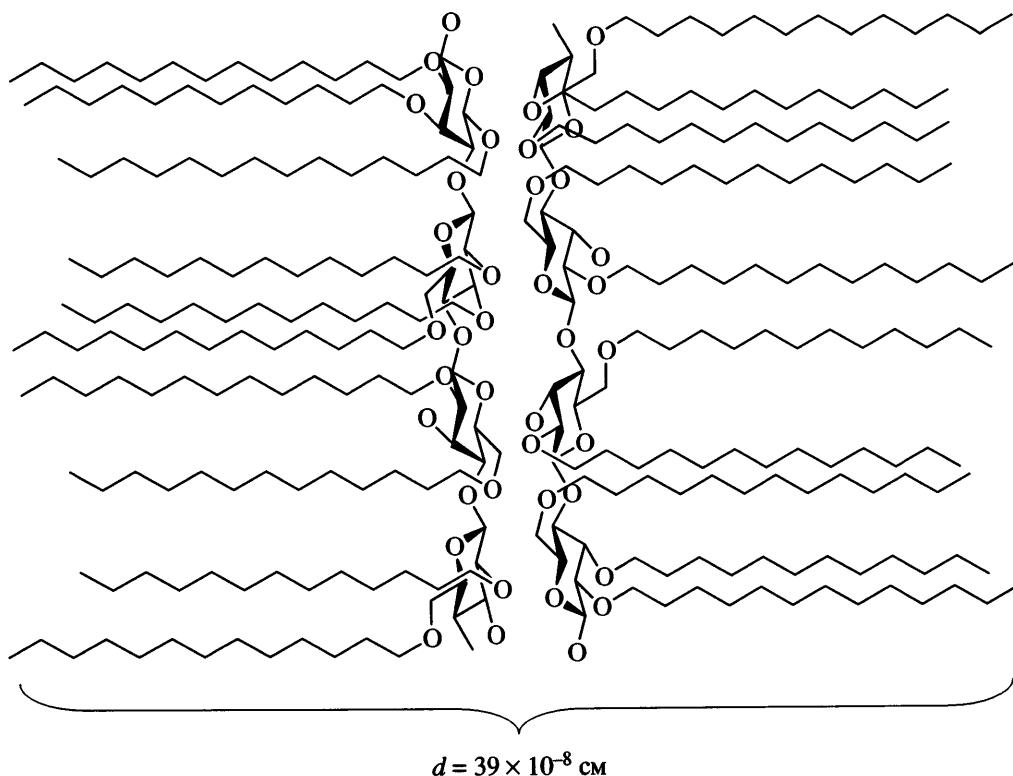


Рис. 4. Структура двойной цепи димера миристинатзамещенной целлюлозы в хлороформе. d – диаметр двойной цепи.

нуть, что значение параметра объемного набухания $\epsilon = 0.34$, использованное в работе [2] при объяснении гидродинамического поведения молекул АМЦ, очень велико и в литературе встречается только как теоретический предел указанного параметра [10].

Связь величин $M_L = 270 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ и $d = 39 \times 10^{-8} \text{ см}$, найденных по положению и наклону начальной касательной (рис. 3, прямая 3) для стержня, моделирующего гидродинамическое поведение молекул, со структурными характеристиками цепей МЦ и АМЦ следует из их сопоставления с величинами $M_0/\lambda = 133 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ и $d_{\text{гл.ц}} = 17 \times 10^{-8} \text{ см}$ (M_0 и λ – масса и длина глюкозидной единицы полимера, включающей миристиновые боковые заместители, $d_{\text{гл.ц}} = (4/\pi N_A)^{1/2} (M_0/\lambda)^{1/2} \bar{v}^{1/2}$ – диаметр миристинатзамещенной гликановой цепи). Величины M_L и d вдвое выше, чем величины M_0/λ и $d_{\text{гл.ц}}$. Это означает, что устойчивая гидродинамическая единица полимера в разбавленном растворе отличается от простой молекулярной цепи и представляет собой сдвоенную цепь (молекулярный дублет).

Свойство, условно называемое “свойством парности” молекул целлюлозы и ее производных, неоднократно встречается в литературе. Первичные, вторичные, третичные и четвертичные структуры гликанов находятся в тесной связи с их функциональными свойствами в природе [11–15]. Так, третичная структура целлюлозы – это жесткое волокно, формируемое из свернутых двухцепочечных лент, стабилизированных многочисленными межцепевыми водородными связями [11]. Представление о двухцепочечности лент, видимо, принято на основе рентгеноструктурного анализа, начиная еще с работ Meyer и Misch 1937 г. В последние годы основной полиморф целлюлозы I (CI) рассматривается как состоящий из двух полиморфов, из которых CI_α – полиморф, имеющий триклинную элементарную ячейку с одной проходной цепью, а CI_β – полиморф с моноклинной элементарной ячейкой и двумя проходными цепями [14, 15].

Для случая предельно разбавленного раствора “свойство парности” впервые отмечено для молекул полисахарида бактериального происхождения, продуцируемого *Xanthomonas campestris*, –

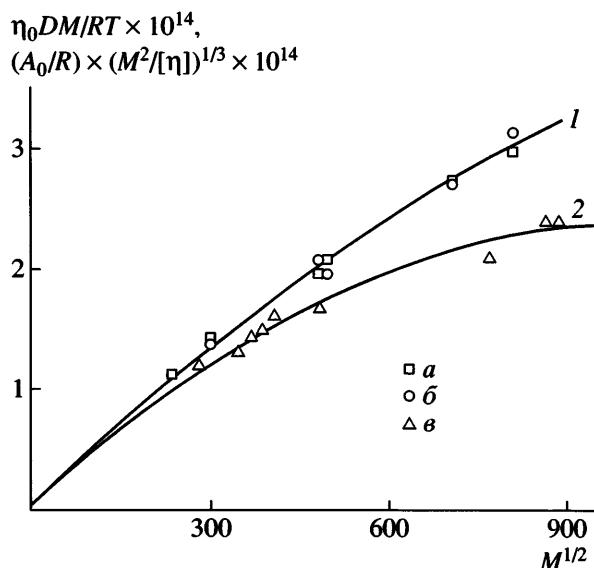


Рис. 5. Зависимости $\eta_0 DM/RT$ и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$ для МЦ (1) и АМЦ (2) в хлороформе. а – данные вискозиметрии, б, в – данные поступательной диффузии.

ксантана в водном растворе с добавкой 0.1 моль/л NaCl в серии из трех работ [16–18]. В работе [18], последней в упомянутой серии, устойчивые молекулярные дублеты ксантана удается разбить на индивидуальные молекулы лишь при использовании в качестве растворителя кадоксена.

Вероятное строение дублета молекул миристинатзамещенных производных целлюлозы как устойчивой гидродинамической единицы представлено на рис. 4 и основывается на приведенных характеристиках стержня.

Вместе с парностью, которая рассматривается в качестве первой посылки при конструировании вероятной структуры дублета молекул, второй посылкой являются амфипатические свойства полимера [19]. Для структуры дублета предложена модель с сомкнутыми полиглюкозидными цепями и расположенными по одну сторону от каждой глюкановой цепи остатками миристиновой кислоты.

Описание конформационных свойств дублетов молекул МЦ и АМЦ в хлороформе во всем интервале ММ проведено на основе модели обобщенной червеобразной цепи, предложенной Yamakawa [20]. На рис. 5 приведены экспериментальные зависимости для МЦ и АМЦ. Точки на графике – экспериментальные величины

$\eta_0 DM/RT$ и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$, представленные как функции от $M^{1/2}$. Множитель (A_0/R) введен для совмещения диффузионных и вискозиметрических точек по оси ординат (R – универсальная газовая постоянная, $A_0 = 4.22 \times 10^{-10}$ эрг/К – среднее по образцам значение гидродинамического параметра $A_0 = (\eta_0 D/T)([\eta]M)^{1/3}$). Экспериментальные точки совмещены с теоретическими кривыми [9, 21]:

$$M_L(N_A P_\infty)^{-1} \psi(M/(M_L \times 2a), d/2a)(M/(M_L \times 2a))^{1/2} = F(M^{1/2}) \quad (3)$$

Здесь функция $\psi(M/(M_L \times 2a), d/2a)$ равна отношению коэффициента P в теории поступательного трения червеобразной модели к его предельному значению P_∞ при $M \rightarrow \infty$, $M/(M_L \times 2a)$ – число статистических сегментов в обобщенной червеобразной цепи, $d/2a$ – приведенный диаметр такой цепи, $2a$ – длина статистического сегмента (a – персистентная длина), d – гидродинамический диаметр. Совмещение теоретических зависимостей с экспериментальными точками выполнено при значениях $a_{\text{МЦ}} = 115 \times 10^{-8}$ см, $d_{\text{МЦ}} = 45 \times 10^{-8}$ см для МЦ (рис. 5, кривая 1) и $a_{\text{АМЦ}} = 650 \times 10^{-8}$ см, $d_{\text{АМЦ}} = 50 \times 10^{-8}$ см для АМЦ (рис. 5, кривая 2).

Большая величина равновесной жесткости, найденная для спаренных цепей АМЦ, свидетельствует о высокой регулярности строения молекулярного дублета вдоль направления его вытянутости; регулярность нарушается лишь незначительным числом дефектов. Полимер имеет строение, типичное для "hairy rod" полипептидов, описанное в работе [22]. Роль жесткого стержнеобразного ядра в случае АМЦ выполняет сдвоенная полигликановая цепь, роль "hairy" компонента – миристиновые боковые цепи, характеризующиеся высокой плотностью упаковки $2 \times (3/5.15) \times 10^8$ см⁻¹ в направлении сдвоенной цепи. "Hairy rod" структура молекулы предполагает упорядоченность конденсированной фазы полимера в двух направлениях – вдоль направления взаимной ориентации жестких стержнеобразных ядер молекул и в перпендикулярном направлении вдоль вытянутых алифатических цепей "hairy"-компоненты [22]. В соответствии с этим "hairy rod"-структура молекул миристинатзамещенной целлюлозы объясняет легкость образования полимером пленок Ленг-

мюра–Блоджет моно- и мультислойной структуры, а также характер упорядоченности молекул в таких пленках, установленный рентгеноструктурными исследованиями [19].

Вместе с тем при отмеченной выше большой равновесной жесткости молекул даже незначительные нарушения регулярности их структуры заметно влияют на гибкость молекулы.

В дальнейшем используется модель дефектов регулярной структуры.

Источником небольшой доли случайных дефектов регулярной структуры пар, очевидно, являются статистически неравномерно распределенные совпадения пробелов замещения по миристиновым боковым группам в параллельных цепях.

Число дополнительных нарушений регулярности структуры спаренных цепей в связи с переходом от АМЦ к МЦ, приходящееся на одну персистентную длину АМЦ, рассчитывается по формуле $(a_{\text{AMC}}/\lambda)[(\gamma_2 - \gamma_1)/300]^2$, где γ_1 и γ_2 – степень замещения по миристиновому заместителю для МЦ и АМЦ соответственно.

Уравнение баланса гибкостей имеет вид

$$(a_{\text{MC}}/\lambda)^{-1} = (a_{\text{AMC}}/\lambda)^{-1} + \\ + [\sigma^2(a_{\text{AMC}}/\lambda)\{(\gamma_2 - \gamma_1)/300\}^2]^{-1}, \quad (4)$$

где σ^2 – фактор заторможенности вращений вокруг оси шарнира, помещенного в месте дефекта. Оценочный расчет по предложенной простой модели приводит к величине $\sigma = 4.63$ ($\sigma^2 = 21.5$), которая соответствует гибкости обычной (несдвоенной) полиглюкозидной цепи. Большая величина фактора σ в случае несдвоенной целлюлозной цепи вызвана двусвязностью полигликозидного кислородного мостика, обеспечиваемой главным образом водородной связью $O(3)H...O(5')$. Сдвоенная цепь молекуллярной пары двусвязна по своей структуре. Такая же, как и в случае простой цепи, величина фактора σ означает, что водородные связи $O(3)H...O(5')$ могут изменять направление ориентации от ориентации вдоль цепи (торможение вращений в полигликозидном кислородном мостике) к ориентации поперек цепей (водородные мостики, связывающие параллельные цепи).

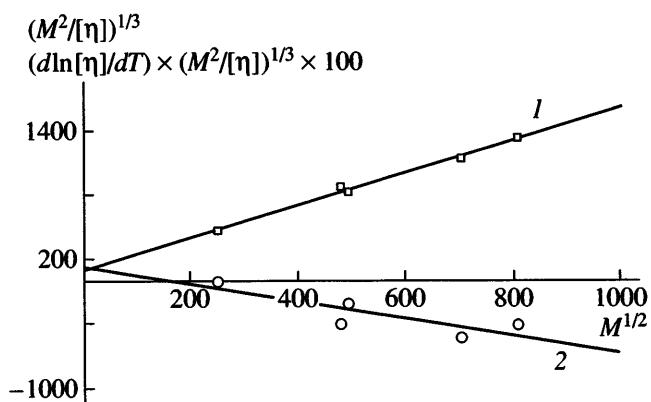


Рис. 6. Зависимости $(M^2/[\eta])^{1/3}$ (1) и $d \ln[\eta]/dT(M^2/[\eta])^{1/3}$ (2) от $M^{1/2}$ для МЦ в хлороформе. Прямые 1 и 2 рассчитаны по уравнениям (5) и (6) соответственно.

Результаты изучения равновесной жесткости МЦ и АМЦ дополнены температурными измерениями характеристической вязкости для пяти образцов МЦ различной ММ.

На рис. 6 приведены величины $(M^2/[\eta])^{1/3}$ и $(M^2/[\eta])^{1/3}d(\ln[\eta]/dT)$ при разных значениях $M^{1/2}$; здесь $d(\ln[\eta]/dT)$ – температурный коэффициент характеристической вязкости.

По представленным на рис. 6 данным найден температурный коэффициент $\alpha = d(\ln \bar{h}^2)/dT$ невозмущенных размеров молекул полимера (\bar{h}^2 – средний квадрат расстояния между концами молекулы). С этой целью по экспериментальным точкам построены асимптотические зависимости для прямой 1, отвечающей уравнению [3, 23]

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi^{-1/3}(M_L/2a)^{1/2}M^{1/2} + \\ + 0.73\Phi^{-1/3}M_L[\ln(2a/d) - 0.75], \quad (5)$$

и для прямой 2, соответствующей соотношению

$$(M^2/[\eta])^{1/3}d(\ln[\eta]/dT) = \\ = \Phi^{-1/3}(3/2)\alpha(M_L/2a)^{1/2}M^{1/2} - \\ - 2.2\Phi^{-1/3}M_Ld\ln(2a/d)/dT \quad (6)$$

Уравнение (6) является производной по температуре от выражения (5). Отношение угловых коэффициентов $\Phi^{-1/3}(3/2)\alpha(M_L/2a)^{1/2}$ и $\Phi^{-1/3}(M_L/2a)^{1/2}M^{1/2}$ линейных зависимостей (6) и (5) пропорционально

температурному коэффициенту $\alpha = d(\ln \bar{h}^2)/dT$ невозмущенных размеров молекул полимера. Из отношения наклонов прямых получена величина $\alpha = -2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

В первую группу параметров, определяющих величину $\alpha = f(U_i, dU_i/dT, \gamma, d\gamma/dT)$, входит совокупность потенциальных барьеров внутримолекулярных вращений; вторая группа – производные по температуре от величин потенциальных барьеров dU_i/dT . Общность первой группы параметров, стабилизирующих двухцепочечную структуру МЦ и АМЦ, сопутствует общности и во второй группе. Однако различие в числе дефектов, определяющее различную гибкость их парных цепей, вызвано небольшим различием степени замещения γ МЦ и АМЦ, которое не зависит от температуры ($d\gamma/dT = 0$ по крайней мере в интервале 20–50°C). Поэтому, полагая линейным характер зависимости α от перечисленных параметров в ограниченном интервале температур (20–50°C), можно ожидать, что температурные коэффициенты невозмущенных размеров у МЦ и АМЦ мало отличаются по величине. Это ожидание подтверждается близостью температурных коэффициентов невозмущенных размеров: полученного в настоящей работе $\alpha = -2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для МЦ и $-2.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [2] для АМЦ.

Таким образом, данные температурных измерений можно рассматривать как подтверждение того, что причиной изменения равновесной жесткости спаренных цепей МЦ и АМЦ являются дефекты структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков Н.В., Хрипунов А.К., Астапенко Э.П., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1306.
2. Бушин С.В., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Хрипунов А.К., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1021.
3. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
4. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
5. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1575.
6. Лавренко П.Н., Горбунов А.А., Уринов Э. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 244.
7. Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Уринов Э., Хрипунов А.К., Куценко Л.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1547.
8. Цветков В.Н., Магарик С.Я., Кадыров Т., Андреева Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 943.
9. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
10. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
11. Березин И.В., Савич Ю.В. // Основы биохимии. М.: МГУ, 1990. С. 154.
12. Альбертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рэфф М., Робертс К., Уотсон Дж. // Молекулярная биология клетки. М.: Мир, 1994. Т. 3. С. 383, 420.
13. Рейвен П., Эверт Р., Айкхорн С. // Современная ботаника. М.: Мир, 1990. Т. 1. С. 36, 52.
14. Brown R.M. // J. Macromol. Chem., Pure Appl. Chem. 1996. V. 33. № 10. P. 1345.
15. O'Sullivan A.C. // Cellulose. 1997. V. 4. № 1. P. 173.
16. Sato T., Norisuye T., Fujita H. // Polym. J. 1984. V. 16. № 4. P. 341.
17. Sato T., Kojima S., Norisuye T., Fujita H. // Polym. J. 1984. V. 16. № 5. P. 423.
18. Sato T., Norisuye T., Fujita H. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2696.
19. Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Степина Н.Д., Янусова Л.Г., Фейгин Л.А., Денисов В.М., Волков А.Я., Лаврентьев В.К. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 352.
20. Yamakawa H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
21. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
22. Fukuto M., Heilman R.K., Pershan P.S. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 12. P. 6253.
23. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.

Hydrodynamic and Conformational Properties of Cellulose Myristate Molecules in Solution

S. V. Bushin, A. K. Khripunov, M. A. Bezrukova, and E. P. Astapenko

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: bushin@imc.macro.ru*

Abstract—Cellulose myristate samples with a degree of substitution of 230–250 have been studied by the methods of molecular hydrodynamics (viscometry, analytical ultracentrifugation (flotation), and isothermal translational diffusion) in chloroform in the range $M = (56–652) \times 10^3$. The experimental evidence has been interpreted within the framework of the generalized wormlike Yamakawa–Fuji model with the following parameters: the persistence length $a = 115 \times 10^{-8}$ cm, the chain diameter $d = 45 \times 10^{-8}$ cm, and the molecular mass per unit chain length $M_L = 270 \times 10^8$ cm⁻¹. It has been inferred that the polymer dissolves in chloroform in the form of dimers.