——— РАСТВОРЫ ———

УДК 541.664:539.199:547.82

## МОЛЕКУЛЯРНО-КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕПЕЙ НАТРИЕВОЙ СОЛИ СУЛЬФОАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2022 г. Г. Ф. Колбина<sup>*a*</sup>, О. В. Окатова<sup>*a*</sup>, А. А. Гостева<sup>*a*</sup>, Т. А. Савицкая<sup>*b*</sup>, Д. Д. Гриншпан<sup>*b*</sup>, Г. М. Павлов<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

<sup>b</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета 220006 Минск, Ленинградская ул., 14, Белоруссия

оо минск, ленингриоския ул., 14, делорус

\*e-mail: georges.pavlov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2022 г. После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 03.06.2022 г.

Комплексом гидродинамических методов в растворах в 0.2 М NaCl исследованы фракции сульфоацетата целлюлозы со степенями замещения  $x_{acet} = 0.9$  и  $y_{suff} = 1.2$  в интервале молекулярных масс (6–76) × 10<sup>3</sup>. Получена матрица гидродинамических характеристик (характеристическая вязкость, коэффициенты скоростной седиментации и поступательной диффузии), которая позволила установить скейлинговые соотношения типа Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады. Сделаны оценки равновесной жесткости цепей сульфоацетата целлюлозы.

DOI: 10.31857/S2308112022700092

Полисахариды представляют собой наиболее распространенный в природе класс биополимеров. Целлюлоза, или более широко  $\beta$ -1,4-глюканы, играют роль каркаса в природе. Исследования целлюлозы и ее производных лежат в основе науки о полимерах. Интерес к изучению  $\beta$ -1,4-глюканов не ослабевает, поскольку исследователи находят для них новые применения, в том числе в области высоких технологий. Гомогенный синтез сложных эфиров целлюлозы позволяет получать водорастворимые производные целлюлозы с малыми степенями замещения [1, 2]. Известно, что такие производные целлюлозы порявляют жидкокристаллическое поведение в растворах [3–5].

В работе исследованы фракции сульфоацетата целлюлозы с низкой степенью замещения. Образец сульфоацетата целлюлозы фракционировали методом дробного осаждения в системе вода—диоксан. Фракции лиофильно высушивали из водных растворов до постоянной массы. Фракционирование шло в основном по молекулярной массе. Содержание ацетатных групп находили по спектрам ПМР, а количество сульфатных групп рассчитывали по содержанию серы, определенному элементным анализом. Значения степени замещения были получены для пяти фракций. Их средним значениям ( $x_{acet} = 0.9 \pm 0.2$ ,  $y_{sulf} = 1.2 \pm 0.1$ ) соответствует следующая структурная формула повторяющегося звена:  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OSO_3^-)_x(OCOCH_3)_y]Na^+$ . Систематического изменения состава при изменении MM не наблюдалось, однако разброс степеней замещения по ацетатным группам был больше, чем по сульфатным группам. Поведение таких макромолекул в водных растворах в области умеренных ионных сил в основном определяется наличием ионных групп. Гидрофобные взаимодействия, обеспечивающиеся ацетатными группами, могут проявляться в цепях сульфоацетата целлюлозы в области больших ионных сил.

Для макромолекул сульфоацетата целлюлозы такого состава были рассчитаны молекулярная масса повторяющейся единицы ( $M_0 = 322$ ) и линейная плотность цепи ( $M_L = 6.2 \times 10^9$  1/см). В водных бессолевых растворах полианионы сульфоацетата целлюлозы проявляют довольно сильные полиэлектролитные эффекты. Для получения молекулярных характеристик исследовали растворы сульфоацетата целлюлозы в 0.2 NaCl, где первичные полиэлектролитные эффекты были подавлены.

Фракции изучали методами молекулярной гидродинамики (скоростная седиментация, изотермическая диффузия, вискозиметрия, денситометрия). Методы исследования разбавленных растворов высокомолекулярных соединений и приемы обработки экспериментальных результатов изложены в работах [6, 7]. Система сульфо-

Образец, №	[η], см <sup>3</sup> /г	$s_0 \times 10^{13}$ , c	$D_0 \times 10^7,  {\rm cm}^2/{\rm c}$	$A_0  imes 10^{10},$ г · см <sup>2</sup> /(с <sup>2</sup> · K <sup>1</sup> моль <sup>1/3</sup> )	$M_{\rm sD}  imes 10^{-3}$
1	78	3.6	2.5	2.97	76
2	64	3.4	3.2	3.21	56
3	60	3.0	3.7	3.33	43
4	59	3.2	4.0	3.56	42
5*	44	3.0	3.9	3.11	41
6	51	2.8	4.0	3.24	37
7	42	2.8	4.2	3.14	35
8	36	2.7	5.2	3.40	27
9	44	2.7	5.2	3.63	27
10	23	2.2	7.4	3.46	16
11	14	2.0	7.6	2.89	14
12	10	1.6	15.0	3.77	5.6

Таблица 1. Гидродинамические характеристики и молекулярные массы фракций натриевой соли сульфоацетата целлюлозы в 0.2 М NaCl при 25°C

\* Нефракционированный образец.

ацетат целлюлозы—0.2М NaCl при 25°C характеризовалась следующими параметрами: инкремент показателя преломления  $\Delta n/\Delta c = 0.09 \pm 0.01 \text{ см}^3/\text{г}$ , фактор плавучести  $(1 - \upsilon \rho_0) = 0.470$ , плотность растворителя  $\rho_0 = 1.005$ , вязкость растворителя  $\eta_0 = 0.909 \times 10^{-2} \text{ П}$ .

Диффузию исследовали на поляризационном диффузометре Цветкова. Раствор с концентрацией полимера  $c = (0.05-0.08) \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> подслаивали под растворитель. Степень разбавленности раствора  $c[\eta]$  находилась в интервале 0.04-0.008; таким образом, растворы были предельно разбавленными. Эксперименты по скоростной седиментации проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180, оснащенной поляризационной оптикой. Опыты выполняли при скорости вращения ротора 40000 об/мин в двухсекторных кюветах с образованием искусственной границы.

В экспериментах были определены характеристическая вязкость [ $\eta$ ], коэффициент скоростной седиментации  $s_0$  и коэффициент поступательной диффузии  $D_0$  в пределе бесконечного разбавления растворов. Эти величины являются характеристиками изолированных макромолекул. Результаты исследований приведены в табл. 1. Молекулярную массу находили по данным седиментационно-диффузионного анализа по Сведбергу как

$$M_{sD} = (RT/(1 - v\rho_0)) \times (s_0/D_0)$$

Здесь R — газовая постоянная, T — абсолютная температура,  $(1 - v\rho_0)$  — фактор плавучести, где v — парциальный удельный объем,  $\rho_0$  — плотность растворителя. В табл. 1 представлены также значения гидродинамического инварианта  $A_0$ , рас-

считанные по формуле  $A_0 = (R[D]^2[s][\eta])^{1/3}$ , в которой [D] =  $D_0\eta_0/T$ ,  $[s] = s_0\eta_0/(1 - \upsilon\rho_0)$ ,  $\eta_0$  – вязкость растворителя. Среднее значение  $A_0$  для макромолекул сульфоацетата целлюлозы оказалось равным (3.31 ± 0.08) × 10<sup>-10</sup> г · см<sup>2</sup> с<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup> моль<sup>-1/3</sup>.

Сопоставление гидродинамических характеристик с молекулярной массой (рис. 1) привело к скейлинговым соотношениям Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады

$$[\eta] = K_{\eta} M^{b\eta} = 4.69 \times 10^{-3} M^{0.88 \pm 0.07}, \quad r = 0.972$$
$$D_0 = K_D M^{bD} = 5.00 \times 10^{-4} M^{-(0.67 \pm 0.01)}, \quad r = -0.998$$
$$s_0 = K_s M^{bs} = 9.33 \times 10^{-15} M^{0.33 \pm 0.02}, \quad r = 0.990$$

Анализируя эти построения, нужно обратить внимание на следующие обстоятельства. Корреляция данных по поступательному трению сильнее, чем корреляция вискозиметрических данных. Соотношение  $b_D = (1 + b_{\eta})/3$  между скейлинговыми индексами  $b_{\eta}$  и  $b_D$  не выполняется даже с учетом погрешности их определения. Казалось бы, из всего ряда вискозиметрических данных выпадает предпоследняя точка. Однако следует учесть, что при расчете параметров прямых методом наименьших квадратов самый большой вклад вносит низкомолекулярная фракция, поскольку она наиболее удалена от виртуальной средней точки, являющейся основным расчетным параметром в данном методе. Уменьшив статистический вес последней точки, мы приходим к соотношению [ $\eta$ ] = 2.16 × 10<sup>-3</sup> $M^{0.95 \pm 0.1}$  (рис. 1, линия *Ia*). С соответствующим данной формуле значением индекса  $b_n$  соотношение  $b_n = (1 + b_n)/3$  практически выполняется. Это демонстрирует чувстви-





Рис. 1. Логарифмические зависимости характеристической вязкости (1), коэффициента седиментации (2) и коэффициента диффузии (3) от молекулярной массы для фракций сульфоацетата целлюлозы. Линия 1а проведена с минимальным статистическим вкладом последней точки. Звездочкой отмечены данные для исходного нефракционированного образца. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

тельность характеристической вязкости к композиционной неоднородности фракций сульфоацетата целлюлозы. Можно предположить, что последняя фракция была обеднена ацетатными группами по сравнению с остальными фракциями. Следует отметить, что анализ состава для некоторых фракций нельзя было провести из-за их ограниченного объема.

Причины отклонения  $b_{\eta}$  от 0.50 довольно подробно и остро обсуждались в конце 60-х годов ХХ века. Наиболее полно данная дискуссия изложена в работах [8, 9]. Выводом из нее является признание того, что причиной отклонения  $b_{\eta}$  от 0.50 являются в основном эффекты протекания цепей целлюлозы (β-1,4-глюканов), т.е. большая равновесная жесткость таких цепей, а не эффекты объемного взаимодействия в них. Впоследствии эта точка зрения подтвердилась в общей нормировке скейлинговых соотношений для всего класса линейных цепных макромолекул [10].

Таким образом, оценку равновесной жесткости цепей производных целлюлозы следует проводить, используя теории Хирста–Штокмайера или Ямакава–Фуджи [10], алгебраический результат которых при L/A > 2.3 можно представить как

$$[s] P_0 N_A / M_L = (L/A)^{1/2} + (P_0/3\pi) [\ln(A/d) - \varphi(0)].$$



**Рис. 2.** Зависимость [s]  $P_0 N_A / M_L$  (1) и  $(M^2 / [\eta)^{1/3} / M_L$  (2) от  $L^{1/2}$ , используемые для оценок длины статистического сегмента (персистентной длины).

Здесь  $P_0$  — гидродинамический параметр Флори,  $N_A$  — число Авогадро, L — контурная длина цепи, A — длина статистического сегмента Куна, d гидродинамический поперечник цепи,  $\varphi(0)$  свободный член, описывающий молекулярное протекание;  $\varphi(0) = 1.431$  или 1.056 для модели жемчужного ожерелья [12] или модели червеобразного цилиндра [13] соответственно.

Результаты вискозиметрии в таком случае обрабатывают на основе перехода от данных по поступательному трению к данным по вращательному трению в предположении эквивалентности гидродинамических размеров цепей в этих экспериментах, рассматривая полную зависимость по сравнению с ее исходной версией, известной как построение Бушина–Цветкова [10]:  $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} =$ = [*s*] $P_0N_A$ , где  $\Phi_0$  – гидродинамический параметр Флори. Построение приведено на рис. 2.

Были получены следующие величины длины статистического сегмента цепей сульфоацетата целлюлозы в 0.2 М NaCl:  $A_f^{av} = 17 \pm 3$  нм и  $A_\eta^{av} = 9 \pm 1$  нм, относящиеся к данным по поступательному и вращательному трению соответственно. Расхождения в значениях  $A_f^{av}$  и  $A_\eta^{av}$  априори предсказуемы и связаны с различием теоретической ( $A_0 = 3.84 \times 10^{-10}$ ) и экспериментальной ( $A_0 = 3.31 \times 10^{-10}$ ) оценок гидродинамического инварианта [11]. Равновесная жесткость цепей сульфоацетата целлюлозы значительно превосходит таковую для гибкоцепных макромолекул ( $A \approx 2$  нм), что обеспечивает наблюдаемое проявле-

Nº 5

том 64

2022

ние лиотропного мезоморфизма в растворах сульфоацетата целлюлозы [14]. В дальнейшем мы намерены провести сопоставительный анализ гидродинамического поведения рядов водорастворимых производных целлюлозы с использованием всего массива экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Третьякова С.М., Савицкая Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 1. С. 137-140.
- Chauvelon G., Buleon A., Thibault J.-F., Saulnier L. // Carbohydr. Res. 2003. V. 338. P. 743.
- 3. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
- Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Picken S. J., Mendes E., Kulichikhin V.G. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 1144.

- Geng Y., Almeida P. L., Feio G.M., Figueirinhas J.L., Godinho M. H. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 11. P. 4296.
- Pavlov G.M., Perevyazko I., Okatova O.V., Schubert U.S. // Methods. 2011. V. 54. P. 124.
- 7. *Pavlov G.M.* // Analytical Ultracentrifugation: Instrumentation, Software, and Applications / Ed. by *S. Uchiyama, F. Arisaka, W.F. Stafford, T. Laue.* Tokyo: Springer, 2016. P. 269.
- 8. Flory P.J. // Makromol. Chem. 1966. V. 98. P. 128.
- 9. Tsvetkov V.N. // Russ. Chem. Revs. 1969. V. 38. P. 755.
- 10. Pavlov G.M. // Eur. Phys. J. E. 2007. V. 22. P. 171.
- 11. *Tsvetkov V.N.* Rigid-Chain Polymers: Hydrodynamic and Optical Properties in Solution. New York: Plenum Press, 1989.
- Hearst J.E., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1425.
- Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. P. 407.
- Grinshpan D.D., Savitskaya T.A., Tsygankova N.G., Makarevich S.E., Tretsiakova S.M., Nevar T.N. // Int. J. Polym. Sci. 2010. Art. 831658.