

УДК 547.458.81 : 541.6

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

С. Н. Данилов, Т. И. Самсонова и Л. С. Болотникова

Обзор посвящен работам в области изучения растворов целлюлозы. Подробно охарактеризованы различные растворители целлюлозы. На основании экспериментальных данных сделан вывод о том, что в результате взаимодействия целлюлозы с комплексными растворителями образуются прочные соединения. При этом показана роль комплексных соединений и щелочи, находящейся в растворителе, при растворении целлюлозы.

Рассмотрены различные методы фракционирования и основные зависимости между характеристической вязкостью и молекулярным весом целлюлозы в различных растворителях.

В разделе, посвященном размерам и форме макромолекул целлюлозы в растворе, показано, что целлюлоза имеет значительно большие размеры, чем гибкие синтетические полимеры, что обусловлено большой величиной мономерного звена, значительной вытянутостью макромолекул в растворе и взаимодействием целлюлозы с растворителем.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Растворители целлюлозы	336
2. Взаимодействие целлюлозы с растворителями, содержащими комплексные соединения	341
3. Фракционирование целлюлозы	344
4. Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом	346
5. Размеры и форма макромолекул целлюлозы в растворе	349

1. Растворители целлюлозы

Особенности строения макромолекул целлюлозы, регулярность ее структуры и сильные межмолекулярные взаимодействия, обусловленные наличием водородных связей, приводят к тому, что целлюлоза нерастворима в воде и органических растворителях. Она растворима в водных растворах комплексных соединений двух- и трехвалентных металлов, некоторых солей, концентрированных кислотах (фосфорная кислота).

Среди комплексных растворителей наибольшее распространение нашел раствор медноаммиачного комплекса, впервые полученный Швейцером в 1857 г.¹. Этот растворитель содержит соединения, образующиеся при взаимодействии гидроокиси меди с аммиаком, общей формулы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{OH})_2$, причем в растворе существует преимущественно медьтетрааммониевый комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$.

При хранении этого растворителя на воздухе даже в течение довольно короткого времени происходит изменение состава вследствие окисления аммиака до азотистой кислоты и далее, о чем свидетельствует появление в растворе при его хранении нитратов и нитритов аммония², а содержание меди понижается из-за выпадения гидроокиси меди. Данилов с сотр.²⁻⁴ исследовали окислительные процессы в медноаммиачных растворах целлюлозы. В этих растворах действию кислорода подвергаются и аммиак, и целлюлоза, поскольку имеется энергичный переносчик кислорода — ион меди в тетраамминовом комплексе^{5, 6}.

Процесс окисления как самого растворителя, так и растворов в нем целлюлозы может быть подавлен введением добавок органических (сахароза, глюкоза, маннит, винная кислота) или неорганических (сульфит, гипосульфит) веществ. Эти добавки стабилизируют медноаммиачный комплекс и понижают окисляемость аммиака. Предотвращение окислительной деструкции целлюлозы в растворе медноаммиачного комплекса может быть достигнуто прибавлением в раствор металлической меди, которая энергично связывает кислород⁶⁻¹². Добавки ингибиторов значительно понижают окисляемость целлюлозы, но не устраняют ее.

При непосредственном растворении целлюлозы в растворе медноаммиачного комплекса могут быть получены лишь 3—4%-ные растворы целлюлозы. Для приготовления более концентрированных растворов целлюлозу смешивают с основной солью меди и раствором аммиака. По мере растворения целлюлозы в раствор переходят дополнительные количества основной соли меди. Таким образом может быть получен раствор целлюлозы концентрации выше 12%. На растворимость основных солей меди в аммиаке существенное влияние оказывают примеси посторонних ионов. Так, гидроокись меди лучше растворяется в аммиаке в присутствии сульфатов натрия и аммония⁷.

Заменой аммиака на этилендиамин (ЭД) Траубе¹² получил медьэтилендиаминовый комплекс. Этот растворитель более устойчив, чем раствор медноаммиачного комплекса, а растворы целлюлозы в нем окисляются меньше. Однако растворимость целлюлозы в растворах медьэтилендиаминового комплекса ниже, чем в растворах медноаммиачного комплекса¹³. Максимально возможные концентрации целлюлоз различных степеней полимеризации, по данным Маркса¹⁴, достигают 0,6—1,2 г/100 мл при изменении степени полимеризации от 6000 до 1500.

В отличие от медноаммиачного раствора, где используется большой избыток аммиака, растворы медьэтилендиаминового комплекса растворяют целлюлозу при строго определенном соотношении этилендиамина к меди ЭД : Си, которое должно быть равно 2^{12, 15}. В тех случаях, когда это отношение больше 2, т. е. раствор ЭД не насыщен гидроокисью меди, растворимость целлюлозы уменьшается. Поскольку растворитель должен всегда иметь строго определенный состав, это усложняет его приготовление. Данные о зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от состава раствора медьэтилендиаминового комплекса довольно противоречивы. Так, Маркс¹⁴ считает, что отношение ЭД : Си может изменяться от 1,69 до 2,75 (0,5 г-иона меди/л), не влияя на вязкость. По данным Вилсон¹⁵, ЭД : Си должно быть в пределах $2,00 \pm 0,04$, а содержание меди $1,00 \pm 0,1$ моля/л, чтобы изменение относительной вязкости не превышало 1%. Винк¹⁶, изучая образование медьэтилендиаминового комплекса в водном растворе, нашел, что возможно существование комплексов состава: СиЭД₂²⁺, СиЭД²⁺, СиЭД₃²⁺. Он показал, что при соотношении этилендиамина к меди, равном 1,82, в растворе могут существовать следующие комплексы: СиЭД₂²⁺ 69,5%, СиЭД₂ОН⁺ 9,3%, СиЭД(OH)₂ 21,2%, т. е. в растворе содержится преимущественно комплекс СиЭД₂²⁺. Так же как и раствор медноаммиачного комплекса, раствор медьэтилендиаминового комплекса, хотя и в меньшей степени, неустойчив^{17, 18}. Измерения вязкости целлюлозы в растворах медьэтилендиаминового комплекса также следует проводить в отсутствие кислорода воздуха¹⁸.

Винк¹⁹ при изучении кинетики окислительной деструкции целлюлозы в растворе медьэтилендиаминового комплекса обнаружил, что на скорость деструкции не оказывает влияния концентрация целлюлозы. Скорость деструкции максимальна в первый день после приготовления раствора, а затем уменьшается, что обусловлено образованием инги-

биторов в растворе медьэтилендиаминового комплекса. Были выделены два соединения: диоксим глиоксала $\text{HO}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ и оксим глиоксиловой кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{CH}-\text{COOH}$. При исследовании этих и других оксимов обнаружено, что наибольшее ингибирующее действие оказывает оксим глиоксиловой кислоты. Наряду с ингибиторами были найдены и ускорители окисления — диметилглиоксим. Следует отметить, что сам этилендиамин не окисляется кислородом; окисление его, приводящее к получению ингибиторов, происходит лишь в присутствии меди.

Применение в качестве растворителей растворов никельэтилендиаминового²⁰ и кобальтэтилендиаминового²¹ комплексов не имеет никаких преимуществ перед медьэтилендиаминовым комплексом. Наличие ионов никеля и кобальта, которые могут окисляться из двух- в трехвалентное состояние, увеличивает деструкцию целлюлозы. Кроме того, эти растворители неустойчивы, их получают в атмосфере азота, чтобы избежать образования гидроокисей трехвалентных кобальта и никеля, которые дают комплексы с этилендиамином, не растворяющие целлюлозу. Растворимость последней в этих растворителях невелика.

Этилендиамин образует также комплексное соединение с цинком, а водный раствор этого соединения растворяет целлюлозу^{22, 23}. Однако растворитель устойчив лишь при низких температурах.

В отличие от вышеупомянутых растворителей водный раствор кадмийэтилендиаминового комплекса^{24, 25} (кадоксен) устойчив практически неограниченное время, а целлюлоза в нем мало окисляется^{26, 27}.

Впервые раствор кадмийэтилендиаминового комплекса получил Джайме^{24, 25} в 1957 г. насыщением растворов этилендиамина различных концентраций основными солями кадмия, гидроокисью кадмия при пониженных температурах и окисью кадмия при комнатной температуре и при $3-7^\circ$ ²⁸. Этот растворитель пригоден для растворения целлюлозы со степенями полимеризации ниже 1200. Для улучшения процесса растворения целлюлозы Джайме²⁹ предложил применять предварительное набухание целлюлозы в воде, а Хенлей³⁰ увеличил растворимость целлюлоз прибавлением в кадоксен 0,2—0,5 моля едкого натра. При этом можно растворить целлюлозы со степенью полимеризации 5500. Максимальная концентрация целлюлозы со степенью полимеризации 1200 достигает 4 %. Надцикевич и Джедлинска³¹ также прибавляли в раствор для улучшения растворимости целлюлозы едкий натр. Однако прибавление едкого натра приводит к увеличению деструкции целлюлозы в кадоксene^{28, 32}.

Донетцхубер³³ показал преимущество применения низкой температуры при растворении целлюлозы в кадоксene.

Болотникова и Самсонова^{34, 35} получили кадоксен, растворяющий целлюлозу со степенью полимеризации 2000, насыщением раствора этилендиамина окисью кадмия при 0° в течение 1 часа. При растворении целлюлозы со степенью полимеризации выше 5000 целесообразно понижать температуру до $0-(-50)^\circ$. Максимальная концентрация целлюлозы при СП ≈ 1200 составляет 6—7 %³⁶.

Целлюлоза в растворе кадмийэтилендиаминового комплекса сравнительно мало окисляется^{26, 34, 37}. При этом присутствие примесей посторонних ионов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) ускоряет деструкцию целлюлозы³⁷, поэтому хлопковая целлюлоза окисляется меньше, чем сульфитная.

Из других методов получения кадоксена следует отметить работу Реймерса³⁸. Через колонку, заполненную смесью песка с окисью кадмия, пропускали этилендиамин. Раствор кадмийэтилендиаминового комплекса с требуемой концентрацией кадмия получали через 15 мин.

Другим применяющимся растворителем целлюлозы является щелочной раствор железо-винно-натриевого комплекса. Впервые комплекс, входящий в состав этого растворителя, был исследован Франком³⁹. В системе Fe^{III} винная кислота — NaOH возможно образование двух комплексов $[(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)\text{Fe}]^+$ и $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]^+\text{Na}_6^-$ при молярном отношении $\text{Fe}(\text{OH})_3$: винная кислота : NaOH , равном 1 : 1 : 1 и 1 : 3 : 6 соответственно. Джайме и Вербург⁴⁰ указали составы смесей компонентов с наибольшей растворяющей способностью, при которых образуется комплекс $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]^+\text{Na}_6^-$. При этом Na может быть замещен на K и Li^{41} , а замена винной кислоты другими органическими кислотами: яблочной, щавелевой, молочной, лимонной, салициловой не приводит к образованию комплексных соединений, растворяющих целлюлозу, поскольку при избытке щелочи происходит осаждение комплекса⁴².

Джайме и Бергман⁴³ предложили два метода приготовления раствора железо-винно-натриевого комплекса (ЖВNaK). При взаимодействии стехиометрических количеств соли трехвалентного железа и винной кислоты в присутствии избытка едкого натра образуется комплекс $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]^+\text{Na}_6^-$, который выделяется осаждением спиртом. Затем это очень гигроскопичное комплексное соединение растворяют в растворе щелочи и прибавляют тартрат натрия для стабилизации. Но наибольшее распространение получил метод приготовления ЖВNaK из железо-винной кислоты, нерастворимой в воде⁴³. Для получения растворителя железо-винную кислоту растворяют в растворе щелочи и кислой соли тартрата натрия, а для стабилизации раствора прибавляют небольшой избыток тартрата натрия. Для растворения целлюлоз с высокими степенями полимеризации применяют два раствора ЖВNaK : один, вызывающий набухание целлюлозы, имеет состав 300 г $\text{ЖВNaK}/\text{l}$, 1,0 N NaOH , 35 г/л тартрата натрия, а состав второго раствора 480 г/л ЖВNaK , 3,0 N NaOH и 25 г/л тартрата натрия. При смешении этих двух растворов получается растворитель с оптимальной растворяющей способностью⁴⁴. Вальтазари⁴⁵ получал щелочной раствор железо-винно-натриевого комплекса упрощенным методом — смешением нитрата железа, винной кислоты и едкого натра без выделения комплекса в чистом виде. Однако этот растворитель пригоден лишь для растворения целлюлозы со степенью полимеризации до 1500, так как посторонние ионы в этом растворителе снижают растворимость целлюлозы⁴⁶. Все другие методы получения ЖВNaK представляют собой лишь некоторую модификацию методов Джайме, Бергмана и Вальтазари⁴⁷⁻⁵⁰. Растворы целлюлозы в щелочном растворе железо-винно-натриевого комплекса довольно устойчивы⁵¹⁻⁵⁴; $[\eta]$ сульфитной целлюлозы со степенью полимеризации 1400 в течение двух суток не изменяется⁵³, а изменяется лишь угол наклона зависимости $\eta_{\text{нд}}/c = f(c)$ (где c — концентрация в г/100 мл, а $\eta_{\text{нд}}/c$ — приведенная вязкость), что свидетельствует об изменении взаимодействия целлюлозы с растворителем. За 4 суток $[\eta]$ изменилась на $\approx 6\%$. Исследование кинетики деструкции целлюлозы в растворе ЖВNaK ⁵⁴ показало, что она не зависит от концентрации целлюлозы в растворе и увеличивается при повышении температуры. Скорости деструкции целлюлозы в растворе ЖВNaK в атмосфере азота, воздуха и кислорода относятся как 1 : 3 : 9. Анализ продуктов окисления целлюлозы методом газовой хроматографии показал, что окисление происходит в основном у 2 и 3 углеродных атомов. Джайме и Клеппе в более поздней работе⁵⁵ указывают на довольно значительную деструкцию целлюлозы в растворах ЖВNaK .

Щелочной раствор медибуиуретового комплекса, в котором также может растворяться целлюлоза, образуется при смешении гидрата окиси

меди и биурета в соотношении 1 : 2 в присутствии едкого калия⁵⁶. Повышение отношения меди к биурету от 2 до 4 приводит к ухудшению растворимости целлюлозы. Если заменить гидроокись калия гидроокисью натрия, то медьбиуретовый комплекс растворяется медленнее и в меньшем количестве. Растворитель неустойчив. При хранении его в течение 2—3 недель появляется запах аммиака, свидетельствующий о разложении биурета. Присутствие целлюлозы в растворе комплекса ускоряет его разложение, хотя растворимость целлюлозы при этом не изменяется. Вероятно, это объясняется тем, что при разложении медьбиуретового комплекса образуется медноаммиачный комплекс. Количественное изучение устойчивости растворов целлюлозы в щелочном медьбиуретовом комплексе не проводилось, хотя Джайме и Ланг⁵⁶ отмечали значительное снижение вязкости растворов целлюлозы при их хранении.

Как было показано^{57—59}, четвертичные аммониевые основания, имеющие молекулярный вес выше 150, растворяют целлюлозу, а при более низком молекулярном весе вызывают ее набухание. Каждое органическое основание может растворять целлюлозу только при определенном содержании его в воде, причем эта концентрация тем ниже, чем выше молекулярный вес основания. Гидроокись тетраметиламмония ($M=91$) и триметилпропиламмония ($M=119$) не растворяют целлюлозу ни при каких концентрациях. Гидроокись тетраэтиламмония при концентрации ее в воде 35—40% растворяет целлюлозу с M ниже 250 000. Лучшими растворителями являются четвертичные аммониевые основания, содержащие бензильные радикалы⁵⁹.

Из других растворителей целлюлозы следует отметить фосфорную кислоту и едкий натр, но применение их ограничено, поскольку в них можно растворить только целлюлозы невысоких степеней полимеризации, 82—84%-ные растворы фосфорной кислоты были предложены для растворения целлюлозы Экенштамом^{60, 61}. Изучая влияние различных условий на растворимость целлюлозы в фосфорной кислоте, Данилов и Гинце⁶² нашли, что кривая растворимости имеет два максимума, между которыми находится область неполной растворимости. Положение этих максимумов отвечает тем концентрациям кислоты, при которых она существует в виде моногидрата и полугидрата. При применении предварительного набухания целлюлозы в воде или разбавленной фосфорной кислоте достигается растворение и в области составов, находящихся между максимумами. К недостаткам фосфорной кислоты как растворителя целлюлозы следует отнести ее собственную высокую вязкость и то, что в ней могут быть растворены лишь целлюлозы со степенью полимеризации 700—800, а при понижении температуры — до степени полимеризации 1200—1500^{60, 61}.

Едкий натр при концентрации 10—12% может растворять образцы целлюлозы со степенью полимеризации до 350. Растворы целлюлозы в щелочи подвергаются сильной окислительной деструкции^{4, 63—65}.

Целлюлоза растворяется при нагревании в растворах некоторых солей, таких, как хлористые и роданистые, однако растворы целлюлозы в солях почти не исследовались.

Совсем недавно предложено⁶⁶ использовать для растворения целлюлозы и других полисахаридов N—N-диметилформамид и N—N-диметилацетамид, в которые добавляют N_2O_4 и $NOCl$. Для растворения целлюлозы в диметилформамиде необходимо, чтобы молярное отношение N_2O_4 к целлюлозе было больше, чем 3 : 1, а отношение $NOCl$ к целлюлозе больше, чем 8 : 1. При этом целлюлозу вначале сусpenзируют в диметилформамиде, а затем вводят N_2O_4 или $NOCl$. При контакте с влагой воздуха наблюдается осаждение целлюлозы. Выделение целлюлозы

из этих растворов может быть произведено водой или низшими спиртами. В отсутствие влаги растворы целлюлозы в этих растворителях устойчивы.

2. Взаимодействие целлюлозы с растворителями, содержащими комплексные соединения

Растворение целлюлозы связано с необходимостью разрушения сильных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных большим числом водородных связей. Ослаблению межмолекулярного взаимодействия способствует сольватация — взаимодействие гидроксильных групп целлюлозы с растворителем с образованием моносольватной оболочки⁶⁷⁻⁶⁹. Однако водородные связи в целлюлозе при сольватации полностью не разрушаются. При применении растворителей, содержащих комплексные соединения металлов, образуется соединение целлюлозы с растворителем, что вместе с гидратацией приводит к разрыву водородных связей и растворению целлюлозы.

Наибольшее число работ посвящено выяснению механизма растворения целлюлозы в растворе медноаммиачного комплекса. Первые исследования в этом направлении сделал Траубе⁷⁰⁻⁷², который изучал взаимодействие медноаммиачного и медьэтилендиаминового комплексов с винной кислотой и глицерином. Результаты своих исследований он перенес на целлюлозу и сделал предположение о существовании комплекса целлюлозы и медноаммиачного соединения состава $[(C_6H_8O_5)_2Cu] \cdot [Cu(NH_3)_4]$, где отношение $C_6H_{10}O_5 : Cu = 2 : 1$. Но это противоречит современным представлениям о координационных числах меди. Гесс и Мессмер^{73, 74} также считали, что при растворении целлюлозы в растворе медноаммиачного комплекса образуется соединение типа алкоголята $[C_6H_7O_5Cu][Cu(NH_3)_4]$, в котором медь входит и в анион, и в катион. Образование алкоголятного соединения меди с целлюлозой ими не доказано, и оно мало вероятно. В их работе нет данных, подтверждающих различный характер связи меди в катионе и анионе⁷⁵.

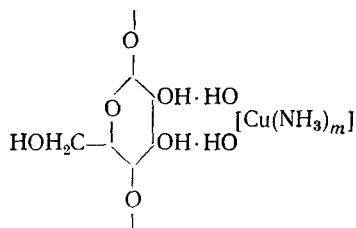
Данилов и Окунь⁷⁶⁻⁷⁷ исследовали медноаммиачные растворы целлюлозы, оксиэтилцеллюлозы, метилцеллюлозы, альгиновой кислоты, сахара и многоатомных спиртов. Исследование электрофореза и обмена ионов на катионитах и анионитах, а также изучение составов осадков, полученных из растворов целлюлозы в медноаммиачном комплексе, исследование спектров поглощения раствора медноаммиачного комплекса, купрофановой и целлофановой пленок, растворов целлюлозы и других поликисисоединений показали, что медь отсутствует в анионе. Медь выделялась только на катоде и не наблюдалось обмена ионов на анионите, в то время как на катионите полностью поглощались медь и аммиак и осаждалась целлюлоза.

На основании своих экспериментальных данных, Данилов и Окунь сделали вывод об образовании в растворе целлюлозы в медноаммиачном комплексе не алкоголятного, а молекулярного соединения переменного состава: $(C_6H_{10}O_5)_x[Cu(NH_3)_m(OH)_2]_y(H_2O)_z$.

Ривс⁷⁸ на основании изучения оптического вращения и электропроводности медноаммиачных растворов 17 глюкозидов предполагал, что в растворе образуется циклический комплекс между медьтетрааммином и соседними гидроксильными группами глюкозидов. Глюкозиды, не имевшие гликоловой группировки, в медноаммиачном комплексе не растворялись.

Для выяснения состава соединения, образующегося при растворении целлюлозы в растворе медноаммиачного комплекса, Архипов⁷⁹ использо-

зовал поляриметрический, кондуктометрический методы, а также определял изменение концентрации меди при введении целлюлозы в систему вода — аммиак — гидроокись меди. Были рассчитаны термодинамические характеристики: константа равновесия реакции, тепловой эффект, термодинамический потенциал и изменение энтропии системы. Все эти данные свидетельствуют об образовании молекулярного соединения:

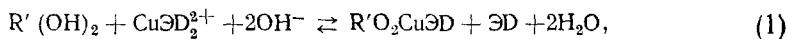


Характер взаимодействия целлюлозы с медьюэтилендиаминовым комплексом Траубе и Джолли ^{71,80} считают аналогичным взаимодействию с медноаммиачным комплексом.

Грален и Линдерот ⁸¹, применив спектрофотометрический метод, определили оптическую плотность растворов глюкозы в растворах медноаммиачного и медьюэтилендиаминового комплексов при длине волны 330 мкм и при различных молярных объемах компонентов. Эти данные сравнивали с оптическими плотностями растворов компонентов. Максимальная разность оптических плотностей была получена при соотношении глюкоза : медь, равном 1:1 для растворов глюкозы в медноаммиачном комплексе и 4:6 для растворов глюкозы в медьюэтилендиаминовом комплексе. Грален и Линдерот считают эти результаты подтверждением алкоголятной формулы Гесса.

Сравнительно недавно появилась работа Винка ⁸², в которой исследовано образование металлполисахаридных комплексов в растворах целлюлозы в медьюэтилендиаминовом и кадмийэтилендиаминовом комплексах. Он подвергал растворы целлюлозы, разбавленные водой, анализу через целлофановые мембранны. Разницу в концентрациях медьюэтилендиаминового комплекса по обе стороны мембранны определяли спектрофотометрически. Применили целлюлозу и декстран. Последний растворим в воде, и поэтому состав медьюэтилендиаминового комплекса можно изменять в широких пределах. Применение целлюлозы ограничено узкой областью составов растворителя, при которых она может быть растворена. Все основные опыты проводили с декстраном, а затем результаты этих опытов автор распространил на целлюлозу.

Винк исходил из предположения, что взаимодействие целлюлозы и декстрана с медьюэтилендиаминовым комплексом может осуществляться либо за счет образования комплекса:



либо по схеме:



Степень связывания металлов β' , в данном случае меди, рассчитывают по формуле:

$$\frac{\beta'}{1-\beta'} = K_1[\text{OH}^-] + K_2 \frac{[\text{CuED}_2^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{ED}]}, \quad (3)$$

где величины констант равновесия K_2 и K_1 определяют относительную значимость реакции (1) и (2).

Для медьэтилендиаминового комплекса степень его связывания мало зависит от концентрации полимера в растворе, хотя для декстрана она несколько выше, чем для целлюлозы. Было найдено, что при низких концентрациях этилендиамина в растворе (до 6%) преобладает реакция образования комплекса по уравнению (1). При увеличении концентрации этилендиамина второй член в уравнении (3) уменьшается, реакция комплексообразования заменяется реакцией по уравнению (2), представленной первым членом в правой части уравнения (3). Целлюлоза растворяется в медьэтилендиаминовом комплексе при отношении ЭД : Си = 2 (6% этилендиамина, концентрация меди 0,5 моля/л). При увеличении концентрации ЭД медьэтилендиаминовый комплекс не растворяет целлюлозу. При больших концентрациях ЭД порядка 25—40%, а концентрация меди при этом не менее 0,35 моля/л, вновь происходит растворение целлюлозы, что указывает на активную роль ЭД в механизме растворения.

Для растворов целлюлозы и декстрана в кадмийэтилендиаминовом комплексе было найдено, что в пределах ошибок опыта константа скорости реакции комплексообразования равна 0. Винк сделал вывод, что комплексное соединение целлюлозы с кадоксеном не образуется, а происходит образование соединения по реакции (2). Степень связывания кадмия ниже, чем меди, и одинакова для целлюлозы и декстрана.

Линдберг и Сван⁸³ применили для установления состава соединения, образующегося в растворе целлюлозы в кадоксене, тот же метод, что и Ривс⁷⁸, т. е. изучали изменение оптического вращения растворов нескольких глюкозидов и ксилозидов в кадоксене и 28%-ном растворе ЭД. Они считают, что образуется комплексное соединение между гидроксилами целлюлозы и кадоксеном. Отмечалось изменение оптического вращения раствора после его хранения в течение 24 часов. Не было высказано предположений, является ли это следствием деструкции целлюлозы в растворе или изменения состояния раствора. Изучение электрофореза на бумаге раствора метил- β -D-глюкопиранозида и некоторых сахаров в 10%-ном водном растворе кадоксена (0,55% Cd) показало их малую электрофоретическую подвижность в хорошем соответствии с результатами электрофореза в водных растворах NaOH⁸⁴.

Винк⁸² полагает, что механизм растворения целлюлозы в кадоксене подобен механизму растворения ее в четвертичных аммониевых основаниях. Объемный ион CdЭД₃²⁺, проникая в целлюлозу, вызывает ее набухание и растворение. Свободный этилендиамин может образовывать молекулярные соединения с целлюлозой^{85, 86}.

Растворение целлюлозы в щелочных растворах железо-винно-натриевого комплекса изучали Джайме и Вербург⁴¹. Они высказали предположение, что растворимость определяется набуханием целлюлозы в NaOH, которое в присутствии ЖВNaK настолько сильное, что наступает растворение. Классон, Бергман и Джайме⁵¹ при проведении седиментационных и диффузионных измерений исходили из того, что взаимодействие между целлюлозой и ЖВNaK заключается в присоединении. Измерением упругости пара было показано, что при прибавлении целлюлозы к растворителю активность его компонентов снижается. Вальтазари⁴⁵ объяснял растворимость целлюлозы в ЖВNaK соединением целлюлозы непосредственно с железом. Байер, Грин и Джонсон⁸⁷ изучали комплексообразование в системе железо-винная кислота — щелочь по изменению оптического вращения и светопоглощения в зависимости от молярного отношения компонентов. Было найдено, что оптимальным

для комплексообразования является отношение Fe^{3+} : тартрат, равное 1 : 4,5. Однако система такого состава не растворяет целлюлозу. Для того, чтобы целлюлоза хорошо растворялась, отношение Fe : тартрат должно быть равным 1 : 3. Такой раствор стабилен, но в нем недостаточно тартрата для полного насыщения координационных связей железа. Вместо недостающего тартрата с железом связаны молекулы воды и возможно гидроксильные ионы щелочи. При растворении целлюлозы гидроксильные группы последней, находящиеся у 2 и 3 углеродных атомов, вытесняют молекулы воды и ионы гидроокиси и образуют новое хелатное соединение. Водородные связи целлюлозы при этом разрываются, разрушается физическая структура, и целлюлоза переходит в раствор. Ионы тартрата из их соединения с железом не вытесняются.

Общая структура комплекса, состоящего из ионов железа, тартрата и целлюлозы, не может быть в настоящее время определена, так как точно неизвестна природа структур, существующих в растворителе.

3. Фракционирование целлюлозы

В настоящее время молекулярно-весовое распределение целлюлозы определяется главным образом фракционированием ее азотокислых эфиров⁸⁸⁻⁹¹. Однако фракционирование нитроцеллюлозы в условиях, в которых фракционируют обычные полимеры, как показал Маркс⁹², приводит к деструкции и тем большей, чем больше молекулярный вес⁹³. Фракционирование нитроцеллюлозы — длительная операция и продолжается 7—10 дней. Это также недостаток, поскольку нитроцеллюлоза претерпевает деструкцию тем большую, чем дольше она находится в растворе. Процесс деструкции ускоряется повышением температуры и ионами щелочных металлов, вымываемыми из стекла⁹³. Кроме того, нитроцеллюлозу трудно получить полностью замещенной, и поэтому при фракционировании будет происходить разделение и по молекулярным весам, и по степеням замещения. Поэтому важно располагать прямым методом фракционирования целлюлозы. Для фракционирования целлюлозы были сделаны попытки применить все ныне существующие растворители.

При фракционировании методом растворения изменение растворимости целлюлозы в растворах щелочей достигается либо понижением температуры от 20 до -12° ⁹⁴⁻⁹⁶, либо изменением концентрации щелочи⁹⁷. При фракционировании растворов целлюлозы в щелочах методом осаждения в качестве осадителя использовали ацетон⁹⁸. Но в щелочи растворима только целлюлоза невысокой степени полимеризации, к тому же в щелочной среде она сильно деструктируется в присутствии воздуха.

Для целлюлоз невысоких степеней полимеризации в качестве растворителя при фракционировании применяют фосфорную кислоту. Метод основан на том, что при концентрации фосфорной кислоты от 72 до 83% растворяются макромолекулы целлюлозы различной величины⁶¹. Растворимость целлюлоз в фосфорной кислоте зависит от температуры и увеличивается с понижением последней⁹⁹. По данным Акима¹⁰⁰, изучавшего полидисперсность целлюлоз фракционным растворением их в фосфорной кислоте, может быть получено 7—8 фракций за 3—4 часа. При фракционировании целлюлозы в растворах фосфорной кислоты следует учитывать возможность гидролиза целлюлозы.

Метод фракционирования целлюлозы из ее растворов в серной кислоте¹⁰¹ основан на способности целлюлозы осаждаться из таких растворов при температуре от -15 до -20° при изменении концентрации

кислоты. Недостатком этого способа также является сильное гидролизующее действие серной кислоты и возможность получения всего 3—4 фракций.

При фракционном растворении целлюлозы в растворах медноаммиачного и медьэтилендиаминового комплексов изменение растворимости целлюлозы осуществлялось¹⁰² за счет использования медноаммиачных растворов с различным содержанием меди. Коппик с сотр.⁹⁸ и Мюллер и Рогерс¹⁰³ обрабатывали однократно несколько образцов целлюлозы постоянным объемом растворителя, но с различным содержанием меди, а Шулятикова и Мандельбаум¹⁰⁴ изменяли абсолютное содержание меди в растворителе, используемом для растворения целлюлозы. Во всех вышеприведенных случаях считали, что растворение целлюлоз с различными степенями полимеризации зависит от содержания меди в растворе.

Ситола, Кайла и Ламанен¹⁰⁵ проверили это положение следующим образом. К раствору целлюлозы в медноаммиачном комплексе прибавляли различное количество аммиака, содержание меди в растворе изменялось, часть целлюлозы при этом осаждалась из раствора. Затем определяли ее характеристическую вязкость. Другую часть целлюлозы, остававшуюся в растворе, осаждали кислотой и также измеряли $[\eta]$. При этом было показано, что хотя содержание меди в растворе менялось, характеристические вязкости выпавших осадков практически не изменялись, т. е. фракционного разделения при этом не происходит.

Для фракционного осаждения целлюлозы из ее медьэтилендиаминовых растворов в качестве осадителей применяли кислоты¹⁰⁶, и органические вещества — глицерин, пропанол, этанол¹⁰⁵. Как показали Ситола и др.¹⁰⁵, при применении кислоты для осаждения целлюлозы происходит разрушение комплекса. Обычно получается 3—4 фракции, причем первая содержит приблизительно $\frac{2}{3}$ от веса целлюлозы, взятой для фракционирования. При использовании глицерина и пропанола для осаждения целлюлозы из ее медьэтилендиаминовых растворов фракционирование идет по молекулярным весам. Однако авторы¹⁰⁵ пришли к выводу, что растворы целлюлозы в медьэтилендиаминовом комплексе из-за деструкции в них целлюлозы кислородом воздуха нельзя применять для фракционирования целлюлозы с целью определения молекулярно-весового распределения.

В последние годы методы фракционного растворения были использованы Джайме с сотр. для фракционирования целлюлозы из ее растворов в кадоксене²⁸ и щелочном растворе железо-винно-натриевого комплекса¹⁰⁷. Для этого к нескольким навескам целлюлозы прибавляли растворитель с различным содержанием кадмия. После встрихивания в течение определенного промежутка времени нерастворившаяся часть отделяли центрифугированием. Из раствора, оставшегося после центрифугирования, целлюлозу осаждали, промывали и определяли ее вес и степень полимеризации. По данным $[\eta]$ и весу экстрагированного вещества, строили кривую молекулярно-весового распределения.

Болотникова, Данилов и Самсонова¹⁰⁸ для фракционирования целлюлозы из растворов в кадоксене применили в качестве осадителя растворы глицерина. Было показано, что разделение фракций происходит по молекулярным весам. Образцы сульфитной целлюлозы с $[\eta]=4,9$ разделяли на 8—10 фракций с $[\eta]$ от 6,1 до 2,2. Для уменьшения времени пребывания целлюлозы в растворе отделение фракций проводили с помощью центрифуги. В предварительных опытах по переосаждению целлюлозы из растворов в кадоксене было показано, что деструкция целлюлозы при этом незначительна, $[\eta]$ изменяется на $\approx 9\%$.

Ламанен и Ситола¹⁰⁹ в качестве осадителя при фракционировании целлюлозы из раствора в кадоксene применяли 75%-ный раствор пропилового спирта. Этот метод использован также в работе¹¹⁰, где показано соответствие с результатами фракционирования через нитраты.

Недавно появилась работа о возможности получения кривой молекулярно-весового распределения целлюлозы методом гель-хроматографии на геле полиакриламида¹¹¹. Концентрацию целлюлозы в элюате определяли по методу работы¹¹². Были разделены образцы со степенью полимеризации 780, 1180, 2000, а также две 50%-ные смеси этих образцов степени полимеризации (СП) 780 и 1180 и 780 и 2000.

Для фракционного осаждения целлюлозы из ее растворов в щелочном железо-винно-натриевом комплексе нашли применение различные осадители. Так, был применен глицерин^{53, 113, 114}, смесь метанола с водой (но при этом не удалось осадить до 20% целлюлозы^{115, 116}), изопропиловый спирт¹¹⁷, гликоль¹¹⁷. Эдельман наблюдал хорошее соответствие кривых распределения, полученных при фракционировании целлюлозы из растворов в ЖВNaK и по нитратному методу, если для фракционирования брали растворы целлюлозы с концентрацией не больше 0,2 г/100 мл.

4. Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом

Прямое определение молекулярного веса целлюлозы затруднено сильнокислотным и сильнощелочным характером ее растворителей. Определение молекулярного веса в растворах комплексных соединений усложняется тем, что кинетической частицей при всех измерениях (седиментация, диффузия, светорассеяние) является соединение целлюлозы с комплексом, о составе которого, как уже упоминалось, нет еще единого мнения.

Грален¹¹⁸ определил молекулярные веса целлюлозы и ее производных (ксантогенатов и нитратов), применив методы седиментации и диффузии. Были использованы чолидисперсные образцы целлюлозы. Определения молекулярного веса проводились в отсутствие воздуха. При диффузионных измерениях медноаммиачных растворов целлюлозы были обнаружены аномалии, не наблюдавшиеся в случае растворов нитратов и ксантогенатов. Процесс диффузии был замедлен и начинался только через 2—3 дня. Такое начальное замедление диффузии объясняется¹¹⁹ тем, что некоторая часть меди связана с целлюлозой и диффундирует вместе с ней. Концентрация меди в растворе оказывается ниже, чем в растворителе. Это и вызывает кажущееся замедление диффузии за счет противодиффузии. При расчете молекулярного веса Грален исходил из представлений Гессса о строении медьцеллюлозного комплекса. Грален приводит свои наблюдения о разнице показателей преломления, определенных при измерениях седиментации и диффузии, и с помощью дифференциальных призм. Автор полагал, что в первом случае изменяется показатель преломления медьцеллюлозного соединения, а во втором — самой целлюлозы. Было сделано приближенное заключение, что эта разница соответствует одному атому меди на глюкозный остаток. По данным Гралена о молекулярном весе и характеристической вязкости в медноаммиачном комплексе, Германсон¹²⁰ была выведена зависимость между $[\eta]$ и молекулярным весом (M). Эта зависимость приведена в табл. 1, (4).

Майчил¹²¹ при выводе зависимости между характеристической вязкостью и молекулярным весом целлюлозы в растворах медноаммиачно-

го комплекса определял молекулярные веса целлюлозы через ее азотно-кислые эфиры. Молекулярные веса нитроцеллюлоз Майчил рассчитывал по зависимости $[\eta] = f(M)$, определенной Хунтом и др.¹²² и Хольцером и др.¹²³ из данных по светорассеянию. Молекулярные веса, рассчитанные по зависимости, полученной Майчилом для медноаммиачных растворов целлюлозы ((5) в табл. 1), хорошо согласуются с молекулярными весами, определенными Граленом.

В табл. 1 приведены также зависимости между $[\eta]$ и M для медноаммиачных (6) и медьэтилендиаминовых (8) растворов, полученные Марксом¹⁴. Степени полимеризации при выводе этих зависимостей определялись по вязкости азотокислых эфиров и рассчитывались по уравнению Шульца и Маркса¹²⁴:

$$[\eta]_g = 1,8 \cdot 10^{-3} P_w^{0,9} \text{ см}^3/\Gamma,$$

где P_w — средневесовая степень полимеризации. $[\eta]_g$ — определяли при градиенте скорости 500 сек⁻¹.

Иммергут, Ренби и Марк¹²⁵ нашли зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом для растворов целлюлозы в медноаммиачном и медьэтилендиаминовом комплексах ((7) и (9) в табл. 1). Исследовались полидисперсные образцы целлюлоз со степенями полимеризации от 100 до 3000. Молекулярные веса целлюлоз определяли по измерениям осмотического давления в растворах соответствующих нитроцеллюлоз (полидисперсных и фракционированных образцов). Авторы сделали попытку определить молекулярный вес целлюлозы (СП-408 и 166) в растворе медьэтилендиаминового комплекса с помощью осмометрии. Применили мембранны из поливинилбутираля и политрифторметилхлорэтоксида. Полученные при этом значения среднечислового молекулярного веса хорошо совпадали с рассчитанными по полученной ими зависимости.

Винк¹²⁶ установил, что растворы целлюлозы в медьэтилендиаминовом комплексе могут быть разбавлены водой. Такие растворы больше не растворяют целлюлозу, но и осаждения последней не происходит. Поэтому для определения парциального удельного объема целлюлозы Винк использовал диализованные растворы и преобразовал формулу Сведберга для расчета молекулярного веса целлюлозы из седиментационных и диффузионных измерений таким образом, что получал при расчете молекулярный вес не медьцеллюлозного комплекса, как Грален, а самой целлюлозы:

$$M = \frac{RTS_x^0}{D_x^0 M_x / M (1 - \bar{V}_x \rho)},$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, S_x^0 — константа седиментации, а D_x^0 — константа диффузии соединения растворителя с целлюлозой, экстраполированные к бесконечному разбавлению, ρ — плотность, \bar{V}_x — парциальный удельный объем, M_x — молекулярный вес соединения целлюлозы с растворителем. Величину $\frac{M_x}{M} (1 - \bar{V}_x \rho)$ Винк¹²⁶ определял экспериментально посредством диализа растворов целлюлозы различных концентраций. Аномалий диффузии, имевших место у Граlena¹¹⁸, Винк избежал следующим образом. Чтобы устранить противодиффузию медного иона из растворителя в раствор, он разбавил растворитель небольшим количеством воды. Молекуляр-

ные веса, полученные Винком, сравнивали с рассчитанными по уравнению Маркса¹⁴, и нашли хорошее соответствие. Винк определил молекулярные веса также с помощью осмометрии и нашел зависимость между $[\eta]$ и M (табл. 1, (10)).

Методику, примененную Винком, использовал Хенлей²⁷ при исследовании растворов целлюлозы в растворах кадмийэтилендиаминового комплекса. Растворы целлюлозы были разбавлены водой в отношении 1 : 1 и содержали щелочь. Из-за трудностей получения фракций Хенлей использовал полидисперсные образцы, полученные кислотным гидролизом линтера со степенью полимеризации 5800. При такой обработке должно устанавливаться статистическое молекулярно-весовое распределение с отношением $M_w : M_n = 2$, где M_w — средневесовой, а M_n — среднечисловой молекулярный вес. Зависимость между молекулярным весом и $[\eta]$, полученная Хенлеем по результатам седиментации и диффузии, приведена в табл. 1, (11). Хенлей определил также молекулярный вес целлюлозы методом светорассеяния. При изучении светорассеяния растворов целлюлозы в кадоксене инкремент показателя преломления определяли после равновесного диализа при длинах волн 5460 и 4358 Å; он был равен 0,183 и 0,186 мл/г соответственно. Измерения интенсивности рассеяния проводили в диапазоне углов от 45 до 135°; из полученных значений молекулярных весов и $[\eta]$ была найдена зависимость $[\eta] = f(M)$ (табл. 1, (12)).

При измерениях осмотического давления растворов целлюлозы в кадоксене, разбавленных водой, Хенлей применял обычные целлофановые мембранны. Поскольку предполагалось, что $M_w : M_n = 2$, то из значений M_w и M_n был получен средневязкостной молекулярный вес и зависимость $[\eta] = f(P_v)$, где P_v средневязкостная степень полимеризации (табл. 1, (13)).

Болотникова и Самсонова¹²⁷ нашли зависимость между $[\eta]$ и M для фракционированных и полидисперсных образцов целлюлозы в растворах кадмийэтилендиаминового комплекса, не разбавленных водой. Молекулярные веса целлюлозы были определены по вязкостям их азотно-кислых эфиров.

Для расчета молекулярного веса нитроцеллюлоз применяли зависимость $[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-5} M_{\text{пп}}^{1,00}$, полученную Мейергофом^{128, 129} при исследовании седиментации и диффузии фракционированных и полидисперсных образцов нитроцеллюлозы в ацетоне при 20°. Молекулярные веса нескольких образцов нитроцеллюлозы были определены седиментационным и диффузионным методами и их значения совпадали с рассчитанными по уравнению Мейергофа.

Было обнаружено, что в случае фракционированных образцов целлюлозы в области высоких молекулярных весов наблюдается уменьшение угла наклона зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$. Поэтому такая зависимость была найдена для двух областей молекулярных весов. Для фракционированных образцов целлюлозы с молекулярным весом до $400 \cdot 10^3$ [т. е. до $[\eta] = 10 \text{ г}/100 \text{ мл}$] зависимость описывается уравнением

$$[\eta] = 5,93 \cdot 10^{-5} M^{0,94} \quad (100 \text{ мл/г}),$$

а в области молекулярных весов, больших $300 \cdot 10^3$

$$[\eta] = 9,33 \cdot 10^{-4} M^{0,72} \quad (100 \text{ мл/г}).$$

Такое различие в значениях констант K и α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ в низко- и высокомолекулярной областях

связано с тем, что при низких степенях полимеризации не достигается еще законченная конфигурация клубка и асимметрия молекул с увеличением молекулярного веса постепенно уменьшается. Кроме того, это может быть также объяснено наблюдаемым на практике ухудшением качества растворителя для целлюлоз с более высоким молекулярным весом. Аналогичные данные о различном характере зависимости между $[\eta]$ и M были получены Броуном и Виркштремом¹³⁰, которые наблюдали, что при $\text{СП} < 250$ конформация претерпевает изменения, и поведение молекулы отклоняется от поведения клубка. Это находится в соответствии с теорией В. и Х. Кунов, проверка уравнения которых показывает¹³¹, что имеет место переход от значения $a=1$ в области низких молекулярных весов к значению $a=1/2$ в области высоких молекулярных весов, здесь a показатель степени в уравнении $[\eta]=KM^a$. Это изменение обусловлено изменением иммобилизации растворителя в клубке цепи молекулы.

Винк¹³² изучал поведение целлюлоз низкого молекулярного веса и олигосахаридов. Для олигосахаридов $[\eta]$ определяли в воде, кадоксане и серной кислоте. Для степеней полимеризации до 150 получили линейную зависимость между $[\eta]$ и M . При более низких степенях полимеризации (ниже 100) наклон прямой $[\eta]=f(M)$ увеличивается и, следовательно, увеличивается a , максимальное значение $a=1,3$ при $\text{СП}=15$. Такое поведение молекул, как полагают¹³², вытекает из тенденции молекул с уменьшением молекулярного веса приближаться к вытянутой эллипсоидальной форме.

Классон, Бергман и Джайме⁵¹ провели диффузионные и седиментационные исследования растворов целлюлозы в щелочном растворе железо-винно-натриевого комплекса, которые разбавлялись водой; была получена зависимость между $[\eta]$ и M (табл. 1, (18)). Позднее Вальтазари¹³³ получил зависимость $[\eta]=f(M)$ для растворов целлюлозы в щелочном растворе ЖВНаК методом светорассеяния. Эта зависимость также приведена в табл. 1, (19). Другие зависимости между $[\eta]$ и M , полученные с помощью пересчета из измерений $[\eta]$ в двух растворителях, приведены в¹³⁴.

5. Размеры и форма макромолекул целлюлозы в растворе

Целлюлоза, как и многие синтетические полимеры, является линейным неразветвленным полимером. Однако в свойствах растворов целлюлозы наблюдают различия по сравнению с гибкими полимерами, например винилового ряда. Так, хорошо известно, что целлюлоза имеет сравнительно высокие значения характеристической вязкости ($[\eta]$), низкие значения константы седиментации (S_0) и коэффициента диффузии (D_0). Многие из этих свойств, например $[\eta]$, являются функцией абсолютных размеров макромолекул в растворе.

Размеры и форма макромолекул целлюлозы в растворе определяются, с одной стороны, величиной и строением мономерного звена, представляющего собой ангидро-*d*-глюкозу циклического строения, соединенную β -1-4-связью и, с другой стороны, наличием трех свободных гидроксильных групп, определяющих существование как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей, а также специфику взаимодействия с растворителем.

Чтобы разделить влияние растворителя от влияния собственных характеристик молекул, нужно знать невозмущенные размеры в θ -условиях, т. е. когда поведение раствора становится идеальным и второй вириальный коэффициент равен нулю.

Невозмущенные размеры зависят от размера мономерных единиц, длины связи между ними, валентного угла, стерических и энергетических помех вращению около межмономерной связи. Однако для целлюлозы экспериментально трудно достичь θ -условий, поскольку комплексные соединения, в которых целлюлоза растворима, существуют в узкой области содержания компонентов и температур.

Самсонова, Болотникова и Френкель¹³⁵ рассчитали невозмущенные среднеквадратичные расстояния между концами цепи (h_0^2)^{1/2} для целлюлозы в кадоксене по уравнению Штокмайера — Фиксмана¹³⁶, вводя дополнительную функцию $\Phi_0/\Phi(M)$ ¹³⁷:

$$[\eta] \cdot \Phi_0/\Phi(M) = K_0 M^{1/2} + 0,51 B \Phi_0 M, \quad (20)$$

где $K_0 = \Phi_0 \left(\frac{h_0^2}{M} \right)^{3/2}$, Φ_0 — универсальная константа Флори, равная для

статистического гауссового клубка $2,86 \cdot 10^{21}$, (h_0^2)^{1/2} — невозмущенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи, M — молекулярный вес, B — параметр, характеризующий взаимодействие полимер — растворитель, пропорциональный второму виримальному коэффициенту, $\Phi(M)$ — функция, зависящая от молекулярного веса, выведенная Эйзнером и Птицыным¹³⁸ для константы Флори в случае жестких и про-

ТАБЛИЦА 1
Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом целлюлозы в различных растворителях

Растворитель	Образцы целлюлозы	Температура, °C	Вид зависимости [η]=f(M), 100 мл/г	Метод	Ссылки на литературу
Медноаммиачный комплекс	Полидисперсные	25	[η]=0,77·10 ⁻² P ^{0,81} (5)	НЦ _{св}	121
	То же	20	[η]=85·10 ⁻⁴ M ^{0,81} (7)	НЦ _{ос}	125
То же	» »	20	[η]=1,7·10 ⁻⁴ M ^{0,77} (4)	СД	120
	» »	—	[η]=6,8·10 ⁻² P ^{0,9} (6)	НЦ _{сд}	14
Медъэтилена-миновый комплекс	Полидисперсные	—	[η]=9,8·10 ⁻² P ^{0,9} (8)	НЦ _{сд}	14
	То же	25	[η]=1,33·10 ⁻⁴ M ^{0,9} (9)	НЦ _{ос}	125
То же	» »	25	[η]=1,7·10 ⁻² P ^{0,8} (10)	ос	126
	Полидисперсные	25	[η]=1,7·10 ⁻² P ^{0,77} (12)	св	27
Кадоксен	Гидролизован-ные	—	[η]=1,8·10 ⁻² P ^{0,77} (13)	св	27
	—	—	[η]=2,5·10 ⁻² P ^{0,75} (11)	сд	27
»	Полидисперсные	20	[η]=7,0·10 ⁻³ P ^{0,9} (14)	НЦ _{сд}	127
	Фракциониро-ванные	20	[η]=5,93·10 ⁻⁵ M ^{0,94} (15)	НЦ _{сд}	127
»	То же	20	[η]=9,33·10 ⁻⁴ M ^{0,72} (16)	НЦ _{сд}	127
	» »	—	[η]=3,85·10 ⁻⁴ M ^{0,76} (17)	св	130
Целючной же-зо-винно-натриевый комплекс	Полидисперсные	25	[η]=6,6·10 ⁻³ P ^{1,01} (18)	сд	51
	»	—	[η]=5,31·10 ⁻⁴ M ^{0,78} (19)	св	133

П р и м е ч а н и е. В пятом столбце обозначен метод, которым определяется молекулярный вес при гравировке соотношения [η]=f(M): сд — седиментация и диффузия, св — светорассеяние, ос — осмометрия, НЦ — молекулярный вес определялся вискосиметрически переводом целлюлозы в нитроцеллюлозу, а индекс обозначает, каким методом калибровалась зависимость [η]=f(M) для нитроцеллюлозы.

ницаемых растворителем макромолекул

$$\Phi(M) = \frac{\Phi_0}{\left[\Phi(\lambda, n) + \frac{45}{32} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{1}{3 - \sqrt{2}} \frac{b_0}{r_0} \sqrt{\frac{\lambda}{n}} \right] \chi^{1/2}(n/\lambda)}, \quad (21)$$

где λ — длина корреляции, равная $\frac{a}{b_0}$, a — персистентная длина¹³⁹, b_0 — «сухая» длина мономерного звена, определяемая рентгеновским методом = 5,15 Å, n — степень полимеризации.

ТАБЛИЦА 2

Размеры макромолекул целлюлозы и ее производных, вычисленные по теории Эйнера и Птицына¹³⁸

Система	$[\eta]$	n	λ	$(h^2)^{1/2}$	$(h_0^2)^{1/2}$	$h_{\max}/(h^2)^{1/2}$	α
Целлюлоза в кадоксene	6,20	2100	13	1100	840	9,1	1,4
	5,50	1730		1000	760	8,3	
	4,50	1260		900	650	6,9	
Раствор целлюлозы в кадоксene, разбавл. водой 1:1 ²⁷	6,45	2090	13	1000*	837	10,8	1,4
	5,50	1700		855*	754	10,2	
	4,47	1300		735*	660	9,1	
Нитроцеллюлоза в ацетоне	24,1	2940	46	2600	1700	5,8	1,4
	14,7	1800		2100	1300	4,4	
	10,7	1300		1740	1130	3,8	
Этилцеллюлоза в этилацетате	1,87	331	13	412	260	3,5	1,5
	1,40	246		350	225	3,1	

* Приведены значения $(h^2)_w^{1/2}$, вычисленные из $(h^2)_z^{1/2}$, полученные из данных по светорассеянию²⁷.

ТАБЛИЦА 3

Размеры макромолекул в растворе целлюлозы и ее производных

Система	$[\eta]^{25^\circ}, \frac{d\eta/dz}{\eta_w}$	n_w	$(R^2)_z^{1/2}$	$(h^2)_z^{1/2}$	$(h_0^2)^{1/2}$	$(h_0^{2/2})/(h^2)_f^{1/2}$	α	Ссылка на литературу
Раствор целлюлозы в кадоксene, разбавленном водой 1:1	14,45	5820	895	2190	1780	2,47	1,23	27
	6,45	2290	585	1430	1300	2,86	1,10	
	5,50	1780	485	1190	1050	2,62	1,13	
	4,47	1400	445	1090	1010	2,87	1,08	
Оксиэтилцеллюлоза в воде	10,62	2650	750	1830	1690	3,6*	1,08	141
	10,00	2420	730	1790	1670		1,07	
	8,95	2180	715	1750	1650		1,06	
	1,70	340	305	745	715		1,04	
Оксиэтилцеллюлоза в кадоксene	6,30	2560	620	1520	1070	2,3*	1,42	141
	6,00	2420	600	1470	1140		1,29	
	5,55	2230	575	1405	1020		1,38	
	1,24	330	255	625	575		1,09	
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза в кадоксene	10,30	4420	835	2040	1400	2,3*	1,46	140
	8,10	3500	735	1800	1280		1,44	
	4,84	2000	550	1350	1040		1,29	
	2,55	1800	330	810	660		1,22	

* Значения приближенные, так как для расчета $(h_0^2)^{1/2}$ использовалась теория Штокмайера—Фиксмана, которая не может быть применена в исследованных областях молекулярных весов для целлюлозы и ее производных¹⁴⁴.

ТАБЛИЦА 4

Размеры макромолекул различных полисахаридов, вычисленные по теории Эйзнера—Птицына

№ п/п	Полимер	Растворитель	M_0	Область [η], дл/г	Область СП	λ	a	$(R^2)^{1/2}, \text{Å}$	Ссылка на литературу
1	Ксилан березы	90%-ный DMSO	149	0,24—0,88	55—194	6,6	34,2	48—402	149
2	Ксилан канадской ели	щелочн. соли борн. кислоты	137	0,37—0,57	174—406	2,7	14,2	69—102	150
3	Ацетат целлюлозы	трифторметанол	249	0,46—1,11	46—136	11,0	55,6	49—101	150
4	Ацетат целлюлозы	ацетон	249	0,27—2,30	33—377	11,5	59,3	39—190	150
5	Ацетат целлюлозы	ацетон	260	1,23—5,05	190—4000	14,7	75	150—375	137
6	Целлюлоза	кадоксан	162	1,47—14,15	1390—5830	13,8	70,8	405—839	27
7	Целлюлоза	ЖВNaK	162	2,85—15,15	385—3950	13,8	71,9	206—695	133
8	Тринитрат целлюлозы	ацетон	294	0,36—15,30	44—2142	25,5	132	56—684	128
9	Диэтилацетамид ксантогенат целлюлозы	90%-ный DMSO	238—336*	1,79—2,67	473—1190	10,5	54,0	203—378	151
10	Капроат целлюлозы	диоксан	459	0,32—3,80	86—3160	9,3	47,7	72—514	150
11	Триацетат галактоманнана	ацетонитрил	432	0,44—9,45	171—1236	11,2	57,8	118—1106	152
12	Триацетат глюкоманнана	нитроэтан	288	2,28—6,25	1130—4980	10,7	55,3	323—620	150
13	Полистирол	бензол	52,1	0,27—0,90	433—2260	13,2	20,4	64—153	153
14	»	циклогексан	52,1	0,18—0,40	433—2260	6,0	9,8	44—103	153

Для целлюлозы и ее производных экспериментально было показано^{27, 140–143}, что Φ_0 зависит от молекулярного веса и только при довольно больших молекулярных весах достигает постоянного значения. Это объясняется сильной вытянутостью макромолекул в растворе в области низких молекулярных весов, причем гауссова статистика достигается только при высоких степенях полимеризации, если дальние взаимодействия малы. Можно предположить, что изменение Φ возникает из зависимости проницаемости этих молекул от молекулярного веса.

Данные об $(h_0^2)^{1/2}$ приведены в табл. 2. Хенлей²⁷ рассчитал невозмущенные размеры макромолекул целлюлозы из значения коэффициента набухания Флори a , характеризующего взаимодействие полимера с растворителем и равного отношению среднеквадратичного размера беспорядочного клубка к соответствующему размеру невозмущенной молекулы:

$$a = \frac{(h^2)^{1/2}}{(h_0^2)^{1/2}}, \text{ и значения } (h^2)^{1/2} — \text{ среднеквадратичного расстояния между концами цепи.}$$

Коэффициент набухания Хенлей рассчитал по уравнению Орофино — Флори¹⁴⁴ из экспериментально определенных методом светорассеяния значений второго виримального коэффициента и среднеквадратичного радиуса вращения цепи $(\bar{R}^2)^{1/2}$.

Величина $(\bar{R}^2)^{1/2}$ есть средний квадрат расстояния r_i всех элементов массы (атомов) цепи от ее центра инерции¹⁴⁵; $(\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{1}{N} \sum r_i^2$, где N — число звеньев в молекуле. При достаточно больших молекулярных весах, когда достигнуто гауссово распределение внутри макромолекул, статистическая теория приводит к следующей зависимости: $(\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{1}{6} h^2$. $(R^2)^{1/2}$ для растворов целлюлозы в кадоксene, разбавленных водой, Хенлей²⁷ определил экспериментально из угловой зависимости рассеивания при нулевой концентрации (табл. 3) и рассчитал из значений S_0 , D_0 , $[\eta]$ и M . Но хорошего совпадения рассчитанных и экспериментально определенных значений не было получено, за исключением расчета $(R^2)^{1/2}$ из $[\eta]$ и M . Самсонова, Болотникова и Френкель¹³⁵ рассчитали среднеквадратичное расстояние между концами цепи по теории Эйзнера и Птицына¹³⁸, в которой жесткость и конечность цепи учтена путем введения двух функций $\varphi(\lambda, n)$ и $\chi(n/\lambda)$; $\chi(n/\lambda)$ — учитывает фактор жесткости цепи, а функция $\varphi(\lambda, n)$ — принимает во внимание возможные отклонения от гауссовой статистики при низких степенях полимеризации.

Данные о размерах макромолекул целлюлозы различных молекулярных весов приведены в табл. 2 и 3, где также для сравнения приведены размеры производных целлюлозы в различных растворителях^{27, 135, 140–143}. Там же приведены значения коэффициента набухания a , учитывающего вклад эффекта взаимодействия полимера с растворителем. При этом оказалось, что размеры макромолекул целлюлозы и ее производных в растворе значительно больше, чем для синтетических полимеров при одной и той же степени полимеризации. Большие размеры макромолекул целлюлозы и ее производных обусловлены, во-первых, большим размером мономерной единицы $b_0=5,15 \text{ \AA}$ (для полистирола $b_0=2,54 \text{ \AA}$), а во-вторых, большой вытянутостью макромолекул за счет ограничения вращения вокруг межмономерной связи С—О. Это было показано как

для целлюлозы²⁷, так и для ее производных^{140–143, 146} при сравнении $(h_0^2)^{1/2}$, рассчитанных из экспериментальных данных, со значениями $(h^2)^{1/2}$, вычисленными при предположении свободного вращения вокруг межмономерной связи. Оказалось, что $(h_0^2)^{1/2}$ в 2–3 раза больше, чем $(h^2)^{1/2}$ (табл. 3–6), а отношение $(h_0^2)^{1/2}/(h^2)^{1/2}$ увеличивается с уменьшением молекулярного веса, что указывает на изменение вытянутости макромолекул с M . Кроме того, на ограничение вращения вокруг межмономерной связи указывают большие значения $\cos \Phi$ ^{27, 140–143}, являющегося параметром стерических помех. При достаточно больших n для анализа помех вращению может быть использовано уравнение

$$h_0^2 = Nb_0^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \frac{1 + \cos \Phi}{1 - \cos \Phi} \right), \quad (22)$$

где N — полное число звеньев, θ — кислородный валентный угол в целлюлозе и ее производных, $\approx 110^\circ$, а Φ — угол между следующими друг за другом плоскостями связи. Если вращение вокруг связи С—О неограничено, то $\cos \Phi = 0$, а при отсутствии свободного вращения и максимальной вытянутости $\cos \Phi = 1$. Для целлюлозы $\cos \Phi = 0,78$ ²⁷, т. е.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение A_m и b для целлюлозы и ее производных

Система	$A_m, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	Метод	Ссылки на литературу
Раствор целлюлозы в кадоксене, разбавленном водой 1 : 1	54	24	сд	27
	147	23	вязк.	
	107	23	св	
Целлюлоза в кадоксене	100	25	вязк.	135
Оксигидроцеллюлоза в воде	51	23	сд	143
	182	27	вязк.	143
	176	30	св	143
	180	30	св	141
Оксигидроцеллюлоза в кадоксене	124	25	св	141
Этилоксицеллюлоза в воде	120	—	сд	154
	216	37	вязк.	154
Метилцеллюлоза в воде	87	—	сд	27
Этилцеллюлоза в этилацетате	100	23	вязк.	135
Нитроцеллюлоза в этилацетате	234	35	св	122

ТАБЛИЦА 6

Параметры, характеризующие невозмущенное состояние для целлюлозы и ее производных в кадоксене и полистирола в толуоле

Полимер	$b, \text{ \AA}$	$A_m, \text{ \AA}$	$A_m, \text{ мол. ед.}$	$(h_0^2)^{1/2} / (h^2)^{1/2}$	Ссылки на литературу
Целлюлоза	19	70	14	2,7	27
Оксигидроцеллюлоза	18	62	12	2,4	141
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза	18	60	12	2,4	140
Полистирол в толуоле	8,6	33	13	2,2	156, 157

стерические помехи в целлюлозной цепи должны быть одним из факторов, определяющих форму молекул целлюлозы в растворе. В случае амилозы $\cos \Phi = 0,81$ ¹⁴⁷, а для оксиэтилцеллюлозы¹⁴⁸ $\cos \Phi = 0,89$. В последнем случае большой $\cos \Phi$ обусловлен наличием дополнительных помех из-за оксиэтильных боковых групп, имеющих приблизительно ту же длину, что и мономерное звено b_0 .

В табл. 4 приведены размеры макромолекул различных полисахаридов, вычисленные по теории Эйзнера — Птицына^{128, 135, 137, 149—153}. Сравнивая данные, приведенные в табл. 2—4, видим, что размеры почти всех полисахаридов, кроме нитроцеллюлозы и оксиэтилцеллюлозы в воде, при одних и тех же степенях полимеризации приблизительно одинаковы, о чем свидетельствуют также почти равные значения длины корреляции λ и персистентной длины a . Это свидетельствует о том, что полисахариды, имеющие связь β -1-4, а также связь α -1-6 в случае галактоманнантов, имеют одинаковую конфигурацию, которая мало зависит от боковых замещающих групп.

Небольшие различия в λ , например для ацетилцеллюлозы ($\lambda = 11—14,7$), могут быть объяснены различием в степенях полимеризации, так как с увеличением n начинает сказываться влияние исключенного объема. Особенно сильная зависимость λ от СП наблюдалась в случае нитроцеллюлозы¹³⁵. Меньшая жесткость пентозанов по сравнению с гексозанами может быть объяснена тем, что ксилан, который имеет пять атомов углерода, имеет большую свободу вращения вокруг эфирной связи, чем гексозаны. Правда, на низком значении $\lambda = 6,6$ у ксилана могут оказаться слишком низкие СП. Значение $\lambda = 2,7$ для ксилана канадской ели сами авторы¹⁵⁰ считают ошибочным, вероятно из-за ошибок в определении молекулярного веса методом светорассеяния, где должны оказаться влияние примесей лигнина и агрегация частиц.

Сравнительно низкое значение λ для капрата целлюлозы объясняется тем, что оно получено в θ -условиях.

Другие величины, приведенные в табл. 2, 5, характеризуют степень вытянутости или гибкости макромолекул. Отношение $h_{\max}/(h^2)^{1/2}$ характеризует степень свернутости макромолекул, где h_{\max} — контурная длина полностью вытянутой молекулы — nb_0 . $A_m = h^2/h_{\max}$ — эффективная длина куновского статистического сегмента, являющегося мерой близких взаимодействий, влияющих на длину сегмента и характеризующего «жесткость» цепи. Здесь «жесткость» цепи подразумевает скорее степень вытянутости за счет ограничения вращения вокруг межмономерной связи, чем сопротивление деформации. $b = (h^2/n)^{1/2}$ — эффективная длина мономерного звена, так же как и персистентная длина a ¹³⁹ являются мерой «жесткости» цепи.

Сравнение этих величин показывает, что целлюлоза имеет одну и ту же степень свернутости или обратную ей величину — степень вытянутости, что и ее производные, за исключением нитроцеллюлозы и оксиэтилцеллюлозы в воде. Большая вытянутость макромолекул у нитроцеллюлозы обусловлена наличием сильно полярных NO_2 -групп, а у оксиэтилцеллюлозы в воде — наличием внутримолекулярных водородных связей, которые сильно влияют на свободу вращения вокруг межмономерной связи. При этом растворы оксиэтилцеллюлозы в воде очень стабильны; их можно нагревать до кипения или прибавлять большое количество осадителя — солей или диметилсульфоксида без выпадения полимера в отличие от метилцеллюлозы¹⁵⁴. Прибавление осадителя не вызывает изменения молекулярной вытянутости оксиэтилцеллюлозы. Такая независимость от состава растворителя может быть объяснена наличием внутримолекулярных водородных связей, играющих большую роль в

форме макромолекул в растворе. Увеличение гидрофобности заместителя в этилоксиэтилцеллюлозе приводит к меньшей вытянутости, а увеличение степени замещения в метилцеллюлозе (28% метоксильных групп) — к более компактной структуре.

В случае натрийкарбоксиметилцеллюлозы размеры и форма ее макромолекул в растворе зависят от ионной силы растворителя. При большой ионной силе (в кадоксene и 1 N NaCl) молекула КМЦ ведет себя как целлюлоза и другие незаряженные производные целлюлозы в кадоксene и имеет те же самые размеры. Она менее вытянута, чем оксиэтилцеллюлоза в воде. С уменьшением ионной силы размеры клубка сильно увеличиваются, приблизительно в 2 раза (при изменении ионной силы от 0,2 M NaCl до 0,005 M NaCl) из-за взаимодействия между заряженными группами.

Большие размеры макромолекул целлюлозы и ее производных в реальных, т. е. не идеальных растворах, обусловлены значительным расширением молекул за счет взаимодействия с растворителем, характеризуемым в работах^{27, 135, 140–143} коэффициентом набухания α , который представляет собой эффективный исключенный объем. При этом характер взаимодействия с кадоксеном одинаков как в случае целлюлозы, так и ее производных, растворимых в нем.

Коэффициент набухания довольно высок (1,4), а меньшие значения, приведенные в таблицах для образцов с низким n , говорят о том, что для этих образцов не достигнуто гауссово распределение сегментов внутри клубка. Низкое значение α для оксиэтилцеллюлозы в воде еще раз говорит о более вытянутой форме макромолекул.

Вода имеет большое сродство с гидроксильными группами и образует плотный сольватный слой вокруг макромолекулы, уменьшающийся с повышением температуры.

На размеры макромолекул целлюлозы в кадоксene еще влияет тот факт, что кадоксен не просто сольватирует целлюлозу, а образует с ней более прочное соединение, чем сольваты. О наличии соединения целлюлозы с растворителем, электронная поляризуемость которого достаточно велика, говорят высокие значения инкремента показателя преломления dn/dc для целлюлозы в кадоксene²⁷ и в железо-винно-натриевом комплексе⁵², который приблизительно равен 0,18.

Второй вириальный коэффициент для целлюлозы²⁷ и ее производных в кадоксene^{140–143} достаточно велик ($A_2 = 10 - 17 \cdot 10^{-4}$), из чего можно заключить о хорошем взаимодействии полимера с растворителем. Поскольку наличие водородных связей в целлюлозе требует для ее растворения очень полярных растворителей, то естественно, что после того, как целлюлоза переведена в раствор, эти растворители по отношению к макромолекулам целлюлозы становятся «хорошими» в термодинамическом смысле. Анализ термодинамических параметров взаимодействия полимера с растворителем показал, что целлюлоза и ее производные имеют отрицательную энтропию смешения^{142, 155}, что указывает на плотное расположение молекул растворителя около полимерных сегментов. На характер взаимодействия целлюлозы и ее производных с растворителем влияет степень полимеризации, температура, степень замещения (у производных целлюлозы), а также природа растворителя.

Сильно отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости для целлюлозы и ее производных указывает на уменьшение вытянутости макромолекул с увеличением температуры, что скорее всего связано с ослаблением связи полимера с растворителем. Об этом свидетельствует также изменение α с температурой. Кроме того, значения α и A_2 зависят от степени полимеризации^{27, 140–143, 146}.

Сравнивая невозмущенные размеры целлюлозы и ее производных с полистиролом, мы видим, что гибкость целлюлозы в растворе мало отличается от гибкости полистирола, число мономерных единиц в эквивалентном куновском статистическом сегменте почти одно и то же, но только для достижения конформации статистического клубка в случае целлюлозы и ее производных требуется большая степень полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Schweizer, J. prakt. Chem., **72**, 109 (1857).
2. С. Н. Данилов, Труды IV конф. по высокомол. соед. Изд. АН СССР, 1948, стр. 64.
3. С. Н. Данилов, А. Казакевич, Ж. прикл. химии, **13**, 1667 (1940).
4. С. Н. Данилов, Е. П. Чилина, там же, **11**, 1522 (1938).
5. О. П. Голова, В. И. Иванов, О молекулярном весе целлюлозы. Изд. АН СССР, 1949.
6. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, ДАН, **48**, 430 (1945); Изв. АН СССР ОХН, **1945**, 493.
7. С. Н. Данилов, Ю. Гольдфарб, А. Черняева, Н. Горюнова, Ж. прикл. химии, **10**, 1457 (1937).
8. Svensk papperstidn., **60**, 513 (1957).
9. H. Dering, Das Papier, **4**, 197 (1950).
10. Д. И. Мандельbaum, Н. В. Шулятикова, Хим. волокна, **1967**, № 2, 44.
11. H. Dering, Das Papier, **8**, 363 (1954).
12. W. Traubé, Ber., **44**, 3319 (1911).
13. A. F. Martin, Ind. Eng. Chem., **45**, 2497 (1953).
14. M. Magx, Makromolek. Chem., **16**, 157 (1955).
15. K. Wilson, Svensk papperstidn., **59**, 88 (1956).
16. H. Vink, Arkiv Kemi, **11**, 9 (1957).
17. G. Schwering, Austr. J. Appl. Sci., **5**, 242 (1954).
18. CCA—28—57. Svensk papperstidn., **60**, 513 (1957).
19. H. Vink, Arkiv Kemi, **14**, 195 (1959).
20. G. Jayme, K. Neuschäffer, Das Papier, **9**, 563 (1955).
21. G. Jayme, Там же, **5**, 244 (1951).
22. G. Jayme, K. Neuschäffer, Там же, **11**, 47 (1957).
23. V. Saxena, H. Bhatnagar, A. Biswas, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 181 (1963).
24. G. Jayme, K. Neuschäffer, Naturwiss., **44**, 62 (1957).
25. G. Jayme, K. Neuschäffer, Makromolek. Chem., **23**, 71 (1957).
26. Л. С. Болотникова, Исследование растворов целлюлозы в растворе кадмий-этилендиаминового комплекса, Автореф. канд. диссерт., ИВС, АН СССР, Ленинград, 1965.
27. D. Henley, Arkiv Kemi, **18**, 327 (1962).
28. G. Jayme, P. Kleppe, Das Papier, **15**, 6 (1961).
29. G. Jayme, Там же, **12**, 624 (1958).
30. D. Henley, Svensk. papperstidn., **63**, 143 (1960).
31. H. Nadzikiewics, H. Jedlinska, Polymery, **7**, 89 (1962).
32. A. Donetzhuber, Svensk. papperstidn., **63**, 447 (1960).
33. A. Donetzhuber, Там же, **67**, 415 (1964).
34. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Ж. прикл. химии, **34**, 659 (1961).
35. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Н. Данилов, там же, **39**, 176 (1966).
36. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Н. Данилов, С. Я. Френкель, там же, **41**, 2261 (1968).
37. H. Vink, Svensk papperstidn., **64**, 50 (1961).
38. H. Reijers, Das Papier, **16**, 566 (1962).
39. H. Frank, Ann. Chem., **486**, 242 (1931).
40. G. Jayme, W. Verburg, Reyon, Zellw. und and. Chemiefasern, **32**, 193 (1954).
41. G. Jayme, F. Lang, Koll. Ztsch., **144**, 75 (1955).
42. G. Jayme, W. Verburg, Reyon, Zellw. und and. Chemiefasern, **32**, 275 (1954).
43. G. Jayme, W. Bergmann, Там же, **34**, 27 (1956).
44. G. Jayme, W. Bergmann, Das Papier, **11**, 280 (1957).
45. L. Valtasaari, Paperi ja puu, **39**, 243 (1957).
46. W. Bergmann, K. K. Hasvold, J. Tröften, Das Papier, **18**, 150 (1964).
47. K. Edelmann, E. Horn, Faserforsch. u. Textiltechn., **9**, 493 (1958).
48. C. J. Malm, R. E. Glegg, M. Luce, Tappi, **44**, 102 (1961).

49. C. J. Malm, R. E. Glegg, M. L. Young, J. S. Thompson, Там же, **45**, 819 (1962).
50. P. Paulusma, D. Vermaas, J. Polymer Sci., C **2**, 487 (1963).
51. S. Claesson, W. Bergmann, G. Jayme, Svensk. papperstidn., **62**, 141 (1959).
52. G. Jayme, W. Bergmann, Das Papier, **10**, 88 (1956).
53. Л. С. Болотникова, С. Н. Данилов, Т. И. Самсонова, Л. Д. Турковича, Ж. прикл. химии, **35**, 2760 (1962).
54. W. B. Achwal, V. P. Gogte, U. M. Riga, Tappi, **50**, N 8, 62A (1967).
55. G. Jayme, P. Kellepe, A. Künscheg, Makromolek. Chem., **48**, 144 (1961).
56. G. Jayme, F. Lang, Koll. Ztschr., **150**, 5 (1957).
57. H. Krassing, E. Sifert, Makromolek. Chem., **14**, 1 (1954).
58. Th. Lieser, B. Leckzyck, Ann. Chem., **222**, 56 (1936).
59. А. А. Стрепихеев, Е. М. Могилевский, Н. С. Николаева, Тр ВНИИВ, 1955, вып. 2, 25.
60. A. Ekenstam, Ber., **69**, 549 (1936).
61. A. Ekenstam, Svensk papperstidn., **45**, 81 (1942).
62. С. Н. Данилов, Н. Ф. Гинце, ЖОХ, **36**, 3014 (1956).
63. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 321.
64. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы. Изд. АН СССР, (1962), стр 176.
65. Н. И. Никитин, Н. И. Кленкова, Сб. Исследования в области высокомол. соед., изд. АН СССР, М., 1949, стр. 137.
66. R. G. Schweiger, Chem. a. Ind., 1969, 296.
67. А. А. Тагер, В. А. Каргин, ЖФХ, **15**, 1036 (1941).
68. С. Папков, В. А. Каргин, там же, **9**, 631 (1937).
69. В. А. Каргин, С. Папков, там же, **7**, 483 (1936).
70. W. Graube, Ber., **54**, 3220 (1921).
71. W. Graube, Там же, **55**, 1899 (1922).
72. W. Graube, Там же, **56**, 268 (1923).
73. K. Hess, E. Messmer, Там же, **55**, 2432 (1922).
74. K. Hess, E. Messmer, N. Lyubitsch, Ann., **444**, 296 (1925).
75. А. Б. Пакшвер, Технология медноаммиачного волокна, Гизлэгпром, (1947), стр. 56.
76. С. Н. Данилов, М. Г. Окунь, ЖОХ, **34**, 2153 (1954).
77. С. Н. Данилов, М. Г. Окунь, там же, **36**, 3005 (1957).
78. R. Reeves, J. Am. Chem. Soc., **71**, 209 (1949).
79. М. И. Архипов, Изв. вузов СССР, Химия и хим. технол., **4**, 725 (1960).
80. L. Jolley, J. Text. Inst., **30**, T22 (1939).
81. N. Gralen, J. Linderoth, Svensk papperstidn., **15**, 14 (1956).
82. H. Vink, Makromolek. Chem., **76**, 66 (1964).
83. B. Lindberg, W. Swan, Acta chem. scand., **17**, 913 (1963).
84. J. L. Graham, J. A. Mills, Austr. J. Chem., **12**, 65 (1959).
85. L. Loeb, L. Segal, J. Polymer Sci., **15**, 343 (1955).
86. L. Segal, L. Loeb, Там же, **42**, 341 (1960).
87. G. F. Bauer, J. W. Green, C. D. Johnson, Tappi, **48**, 557 (1965).
88. W. Bandel, Das Papier, **12**, 56 (1958).
89. C. Emery, W. Cohen, Austr. J. Appl. Sci., **2**, 473 (1951).
90. E. Timmel, E. Jahn, Svensk papperstidn., **58**, 831 (1951).
91. М. М. Чочисева, Ю. В. Бресткии, Н. И. Никитин, Ж. прикл. химии, **35**, 2025 (1962).
92. M. Marx, J. Polymer Sci., **30**, 119 (1958).
93. P. Heggert, R. Covaeerts, Там же, **4**, 289 (1949).
94. R. Neiman, R. Obogi, S. Rogovin, Cellulosechemie, (1936), 1787.
95. Р. С. Нейман, Е. А. Фокина, Промышл. орг. химии, **5**, 742 (1938).
96. H. Dolmetsch, F. Reinecke, Zellwolle u. Deut. Kunstseiden Ztg., **5**, 213 (1939).
97. G. Davidson, J. Text. Inst., **25**, 174 (1934).
98. S. Coppick, O. Battista, M. Lytton, Ind. Eng. Chem., **42**, 2533 (1950).
99. P. Barthel, B. Philipp, Faserforsch. und Textiltechn., **17**, 186 (1966).
100. Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд. АН СССР, М., 1951, стр. 96.
101. Ch. Simionsen, E. Kalistry, Faserforsch. und Textiltechn., **7**, 4 (1956).
102. W. Kummich, Papier-Fabr. Techn. wiss., **36**, 497 (1938).
103. W. Müller, L. Rogers, Ind. Eng. Chem., **45**, 2532 (1953).
104. Н. В. Шулятикова, Д. И. Мандельбаум, Ж. прикл. химии, **24**, 264 (1951).
105. H. Sihlola, E. Kaila, L. Laamanen, J. Polymer Sci., **23**, 809 (1957).
106. F. Straus, R. Levy, Papier Trade J., **114**, 23 (1942).

107. G. Jauye, R. Kieppre, *Das Papier*, **15**, 272 (1961).
108. Л. С. Болотникова, С. Н. Данилов, Т. И. Самсонова, *Ж. прикл. химии*, **34**, 2578 (1961).
109. L. Laamanen, H. Sihtola, *Paperi ja puu*, **6**, 419 (1964).
110. Е. Б. Костикова, Е. М. Могилевский, М. А. Гинзберг, *Хим. волокна*, 1968, № 6, 31.
111. K. Eriksson, J. Johanson, B. Pettersson, *Svensk. papperstidn.*, **70**, 610 (1967).
112. E. Vasseur, *Acta chem. scand.*, **2**, 693 (1948).
113. Н. С. Николаева, Е. М. Могилевский, З. К. Линькова, *Хим. волокна*, 1960, № 4, 20.
114. G. Jayme, W. Bergmann, *Das Papier*, **11**, 280 (1957).
115. H. Dolmetsch, *Koll. Ztschr.*, **176**, 138 (1961).
116. H. Dolmetsch, *Das Papier*, **16**, 289 (1962).
117. K. Edelman, E. Horn, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **10**, 531 (1959).
118. N. Gralen, *Sedimentation and diffusion measurements on cellulose and cellulose derivatives*, Uppsala, 1944.
119. L. Valtasaari, E. Helman, *Acta chem. scand.*, **8**, 1187 (1954).
120. P. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*, 1949, 119.
121. R. Michil, *Polymer*, **2**, 466 (1961).
122. M. Hunt, S. Newman, H. Scheraga, P. Flory, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1275 (1956).
123. A. Holtzer, H. Benoit, P. Doty, Там же, **58**, 624 (1954).
124. G. Schulz, M. Marx, *Makromolek. Chem.*, **14**, 52 (1954).
125. E. Immergut, B. Ranby, H. Marx, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2483 (1953).
126. H. Vink, *Arkiv Kemi*, **11**, 29 (1957).
127. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, *Высокомол. соед.*, **6**, 533 (1964).
128. G. Meyerhoff, *J. Polymer Sci.*, **29**, 399 (1958).
129. G. Meyerhoff, *Makromolek. Chem.*, **32**, 249 (1959).
130. W. Brown, R. Wirkström, *Europ. Polymer Sci. J.*, **1** (1965), Цит. по W. Brown, *Svensk. papperstidn.*, **15**, 458 (1967).
131. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Sibberberg, *J. Polymer Sci.*, **14**, 193 (1954).
132. H. Vink, *Makromolek. Chem.*, **94**, 15 (1966).
133. L. Valtasaari, *Valtion Tek Tutkimuslaitos Tiedotus Sarja*, IV, № 80, 15 (1965); С. А., **65**, 7440 (1966).
134. T. Bandalip, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 1966.
135. Т. И. Самсонова, Л. С. Болотникова, С. Я. Френкель, *Высокомол. соед.*, **B11**, 256 (1969).
136. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, PC № 1 137 (1963).
137. В. М. Голубев, С. Я. Френкель, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1847 (1967).
138. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Там же, **4**, 1725 (1962).
139. O. Kratky, G. Porod, *Rec. trav. chim.*, **68**, 1106, (1949); G. Porod, *Mol. Chem.*, **80**, 51 (1949).
140. W. Brown, D. Henley, J. Ohman, *Makromolek. Chem.*, **62**, 164 (1963).
141. W. Brown, D. Henley, J. Ohman, там же, **64**, 49 (1963).
142. W. Brown, D. Henley, там же, **79**, 68 (1964).
143. W. Brown, *Arkiv Kemi*, **18**, 227 (1961).
144. Т. А. Огюто, Р. Й. Флору, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067 (1957).
145. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворе*, М., 1964.
146. W. Brown, D. Henley, *Makromolek. Chem.*, **75**, 179 (1964).
147. J. M. G. Cowie, Там же, **42**, 230 (1961).
148. P. J. Flory, Там же, **98**, 128 (1966).
149. R. G. Lebel, D. A. J. Gorring, *J. Polymer Sci.*, **C2**, 29 (1963).
150. H. A. Swenson, C. A. Schmitt, N. S. Thompson, Там же, 243 (1965).
151. R. H. Cornell, H. A. Swenson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 641 (1961).
152. J. V. Koleske, S. F. Kurath, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4123 (1964).
153. T. Altares, D. P. Wyman, V. P. Allen, Там же, **A2**, 4533 (1964).
154. K. Ueda, G. Meyerhoff, *Makromolek. Chem.*, **47**, 168 (1961).
155. M. Kurata, W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 196 (1963).
156. W. R. Krigbaum, *J. Polymer Sci.*, **28**, 213 (1958).
157. W. Brown, *Tappi*, **49**, N 8, 367 (1966).