

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОЛИЧЕСТВА ПЕРВИЧНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП  
В ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

***E. A. Абрамова, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова,  
О. Я. Буфетчикова***

На базе температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь в области отрицательных температур при звуковых частотах предложен способ количественного определения присутствия первичных гидроксильных групп в некоторых производных целлюлозы. Применение способа к препаратам ацетилцеллюлозы дало хорошее согласие с результатами химического анализа на основе тритирирования.

Одной из причин различия свойств производных целлюлозы одинакового химического состава является изомерия в распределении заместителей в глюкопиранозном звене. Особый интерес в связи с этим должен быть сосредоточен на замещении первичной гидроксильной группы, с присутствием которой связан ряд особенностей в химических и физических свойствах производных целлюлозы [1-3].

Прямые методы количественного определения замещающих групп по первичному гидроксилу в глюкопиранозном звене отсутствуют. Обычно используют способ избирательного замещения реагентом с радикалом большого объема, например тритирирование [4] или тозилирование [5]. Полагают, что в этих реакциях участвуют

Таблица 1  
Состав тритилового эфира целлюлозы с С.З.=1

Содержание тритильных групп *	С.З.	Элементный состав **, %	
		C	H
после омыления эфира			
60,5	1,01	73,85	5,99
60,7	1,02	74,85	5,95
—	—	74,25	5,92

\* По количеству трифениликарбонола.

\*\* Теоретический состав, %: C 74,3; H 5,9.

преимущественно первичные OH-группы [3]. Указанные методы имеют существенные недостатки: длительность этерификации, значительный расход химических реагентов, одновременное протекание побочных реакций. Кроме того, применение реакции тритирирования не дает воспроизводимых результатов для образцов высокой молекулярной массы [4].

В данной работе предложен принципиально иной способ определения степени замещения (С.З.) первичных гидроксильных групп в эфирах целлюлозы. Он может быть использован для контроля за протеканием реакций этерификации целлюлозы и количественной оценки остаточных первичных OH-групп в эфирах целлюлозы. Метод основан на измерениях угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  пленок исследуемых образцов в температурно-частотном диапазоне, который соответствует области релаксации дипольной поляризации первичных гидроксилов в целлюлозе и ее производных.

Ранее было установлено, что в целлюлозе и ее эфирах, содержащих незамещенные первичные гидроксины, зависимость фактора диэлектрических потерь (или  $\operatorname{tg} \delta$ ) от температуры или частоты проходит через максимум вблизи  $-75$ – $-40^\circ$  при частотах 1–10 кгц. Диэлектрическая абсорбция обусловлена дипольной поляризацией первичных гидроксилов, и соответствующие ей времена релаксации и активационные величины не зависят от природы исследуемого эфира и присутствия в нем вторичных OH-групп [1].

Нами были исследованы температурно-частотные зависимости промышленных образцов триацетата целлюлозы, частично ацетилированных целлюлоз, тритирированных и смешанных ацетилтритирированных эфиров целлюлозы. Состав образцов, а также количество незамещенных гидроксильных групп были определены химическим анализом с применением реакции тритирирования.

Состав тритилового эфира целлюлозы рассчитывали по данным элементного анализа и для контроля — по содержанию трифенилкарбинала, выделяющегося после осаждения эфира водой, который был растворен в конц.  $H_2SO_4$  [4] (табл. 1).

Состав исследованных образцов, определенный химическим и диэлектрическим методами, приведен в табл. 2.

В исследованных нами образцах область  $\tg \delta_{\max}$  при частоте 1 кгц наблюдалась для гидратцеллюлозы, частично ацетилированных и тритицированных эфиров (образцы 1—4, 6—8) вблизи  $-75^\circ$ . В максимально тритицированных образцах 2 соответствующий пик диэлектрических потерь отсутствует.

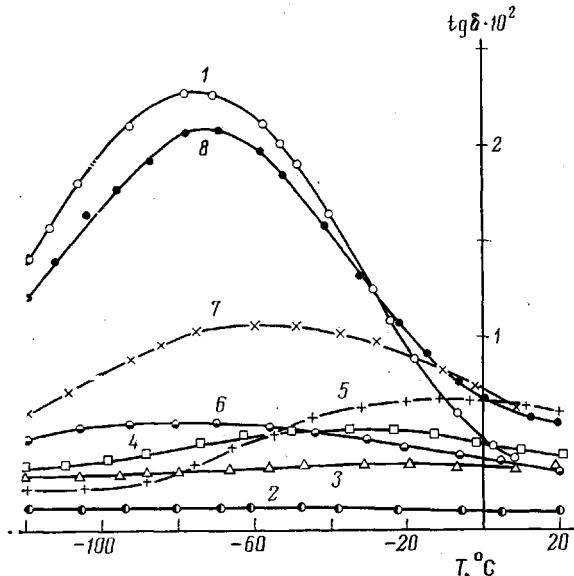


Рис. 1. Зависимость  $\tg \delta$  от температуры при 1 кгц.  
Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

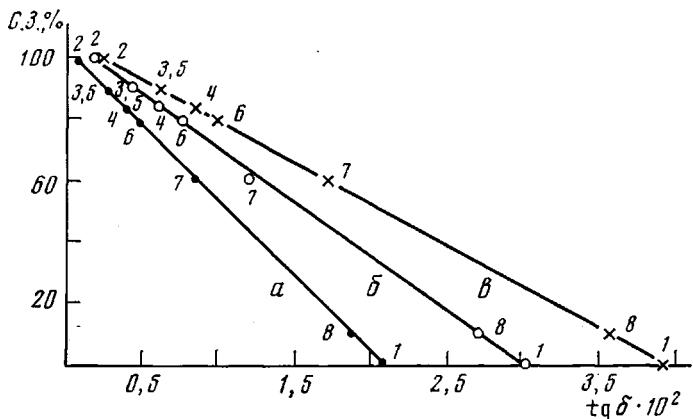


Рис. 2. Зависимость  $\tg \delta = \varphi$  (С.З.ОН-перв.) от С.З. при 1 (a),  
5 (б) и 10 кгц (в)

По данным рис. 1 и табл. 2 была построена зависимость значений  $\tg \delta_{\max}$  исследованных образцов от количества незамещенных первичных OH-групп (рис. 2). Указанная зависимость оказалась линейной и это облегчает ее построение с целью нахождения числа незамещенных первичных OH-групп по значению  $\tg \delta$ . В принципе построение такой градуировочной зависимости может быть выполнено по двум точкам: для гидратцеллюлозы с С.З.ОН-перв.=0 и для тритицированной целлюлозы с С.З.тритил=1,0.

Выбор частоты измерений является произвольным. Линейность зависимости  $\tg \delta_{\max} = \varphi(\text{С.З.ОН-перв.})$  проверена и для других частот звукового диапазона (рис. 2).

Предложенный метод количественной оценки замещения первичных гидроксильных групп в эфирах целлюлозы свободен от ограничений по степени полимеризации исследуемых образцов, отличается чувствительностью, простотой и быстродействием.

Погрешность определения С.З. первичного ОН зависит от точности построения градиуровочной зависимости (рис. 2). Следует учитывать погрешность при измерении как  $\text{tg } \delta$ , так и степени замещения исходных образцов, используемых для калибровки. Практическая точность диэлектрического метода определения С.З.ОН-перв ограничена вкладом в диэлектрические потери со стороны примесей, в частности влаги или других полярных заместителей, релаксация дипольной поляризации которых имеет близкие температурно-частотные координаты. Например, метод не пригоден для анализа цианэтилсодержащих эфиров целлюлозы, где область диэлектриче-

Таблица 2

Химический состав образцов производных целлюлозы

Образец, №	Название образца	Состав по группам		С.З. первичных ОН-групп	
		ацетильные	тритильные	методы	
				тритилиро- вания	диэлектриче- ский
1	Целлофан	—	—	0	0
2	Тритилированный цел- лофан	—	1,0	1,0	1,0
3	То же	—	0,85	0,85	0,9
4	Ацетилированный цел- лофан	1,1	—	0,85	0,85
5	Триацетилцеллюлоза	3,0	—	1,0	1,0
6	Ацетилированный цел- лофан	1,1	—	0,8	0,8
7	То же	0,6	—	0,6	0,6
8	»	0,3	—	0,1	0,1

ских потерь за счет поляризации цианэтильных групп накладывается на диэлектрическую абсорбцию от первичных ОН-групп [6]. В то же время для частично ацетилированной целлюлозы диэлектрический метод обеспечивает точность определения С.З.ОН-перв не  $>10\%$  даже в тех случаях, когда вклад в диэлектрические потери при  $-75^\circ$  и  $1 \text{ кГц}$  за счет ацетильных групп близок к максимальному. За максимальный вклад в этом случае принята разность  $\text{tg } \delta$  триацетата целлюлозы и тритилицеллюлозы ( $\text{С.З.тритил}=1,0$ ) при  $-75^\circ$  и  $1 \text{ кГц}$ . Эта разность составляет  $2 \cdot 10^{-3} \text{ и}$ , как видно из рис. 2, может завысить С.З.ОН-перв не более чем на 10%. Реально в частично ацетилированных образцах целлюлозы завышение  $\text{tg } \delta$  за счет ацетильных групп будет составлять некоторую долю от максимального вклада, снижаясь по мере увеличения С.З.ОН-перв.

Влияние сорбированной влаги, которое также проявляется в рассматриваемом диапазоне температур и частот, можно избежать, применяя для измерений достаточно тонкие пленочные образцы ( $10-100 \text{ мкм}$ ), предварительно высушенные при  $80-100^\circ$  в вакууме не  $>10^{-2} \text{ тор}$ . Диэлектрические измерения проводят в вакуумированных ячейках на образцах с прижимными или напыленными на поверхность пленки металлическими электродами.

Таким образом, предлагаемый способ определения степени замещения первичных ОН-групп в эфирах целлюлозы не уступает по точности химическим методам (тритилирования или тозилирования), но обеспечивает более простой и быстрый способ анализа. Метод может быть использован для производных целлюлозы, не содержащих полярных групп или примесей, релаксация которых имеет температурно-частотные координаты, близкие к таковым для первичных гидроксилов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 7, 1257, 1965.
- Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, И. М. Халиль Ибрагим, Б. В. Васильев, Р. Г. Жбанков, Н. Н. Жегалова, И. И. Илиева, В. А. Кулаков, С. И. Меерсон, Cellulose Chem. Technol., 7, 535, 1973.
- C. G. Malm, L. J. Tanghe, B. C. Laird, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2674, 1950.
- W. H. Hearon, I. D. Hitt, C. R. Fodyce, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2443, 1943.
- C. G. Malm, L. J. Tanghe, B. C. Laird, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2840, 1948.
- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., A9, 2401, 1967.