

УДК 541.64:532.73:547.458.82

© 1991 г. А. Н. Красовский, Д. Н. Поляков, В. Г. Баранов,  
С. С. Мнацаканов, А. В. Варламов.

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТРИАЦЕТАТА  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ И СТРУКТУРА  
ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ**

На основе выражений, связывающих относительную вязкость  $\eta_{\text{отн}}$  триацетата целлюлозы в растворе со степенью заполнения гидродинамического объема  $[\eta]_c$ , изучены концентрационные зависимости  $\eta_{\text{отн}}$  растворов ТАЦ ( $n=300; 95$ ) в  $\text{CHCl}_3$ , а также ИК-спектры поглощения разбавленных, умеренно концентрированных растворов полимера и спектры отражения граничных слоев, отвечающих поверхности раздела фаз растворов триацетата целлюлозы – твердое тело. Показано, что резкий рост концентрации мезофазы полимера в объеме раствора при значениях параметра  $[\eta]_c \geq 7$  связан с существованием критического эффективного объема, занимаемого макромолекулами триацетата целлюлозы, превышение которого приводит к преобладанию контактов типа полимер – полимер по сравнению с контактами полимер – растворитель. Переход от объемной фазы раствора к граничным слоям полимера приводит при  $[\eta]_c > 2$  к заметному повышению концентрации мезофазы полимера. Установлено, что макромолекулы триацетата целлюлозы в граничном слое при  $[\eta]_c < 1$  сохраняют высокий ориентационный порядок под воздействием поля подложки и расположены таким образом, что длинная ось макромолекул направлена перпендикулярно границе раздела фаз, причем параметр ориентации макромолекул в граничном слое соответствует нематической жидкокристаллической фазе.

Поведение линейных макромолекул, в частности триацетата целлюлозы (ТАЦ), в разбавленном и умеренно концентрированном растворах определяется, согласно работе [1], параметром  $[\eta]_c$ , который соответствует объемной доле  $N$  частиц, занимающих эффективный объем  $V$ . Макромолекулы эфиров целлюлозы в разбавленных растворах палочкообразны и с ростом концентрации (ТАЦ,  $n=300$ ,  $c>10\%$ ) образуют мезофазу [2], в которой по-прежнему сохраняют свою форму.

В настоящей работе проведено количественное описание концентрационных зависимостей вязкости макромолекул ТАЦ в растворе на основе выражений, связывающих относительную вязкость растворов полимера со степенью заполнения гидродинамического объема  $[\eta]_c$ , а также изучены ИК-спектры граничных слоев ТАЦ, образующих мезофазу полимера в разбавленных и умеренно концентрированных растворах на поверхности раздела раствор ТАЦ – твердое тело.

Граничные слои ТАЦ в растворе в хлороформе (ХФ) исследовали методом ИК-спектроскопии МНПВО с помощью оптической приставки, выполненной по схеме МНПВО-2 [3], включающей в себя терmostатированный блок кювет (погрешность поддержания температуры  $\pm 0,5^\circ$ ) и элемент МНПВО из КРС-5 ( $N=2 \cdot 12$ ,  $\theta=45^\circ$ ). Спектры поглощения и отражения полимера в области  $1600$ – $1800 \text{ см}^{-1}$  регистрировали на спектрофотометрах «Specord M-80» и ИКС-29 в режимах максимального соотношения сигнал/шум и минимальной скорости сканирования, в качестве поляризаторов использовали реоплики РПИ-4 (1800 штрихов/мм).

Для выделения индивидуальных компонент  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$ , составляющих дублет и тройплет  $v_{c=0}$  валентных колебаний карбонильных групп ТАЦ в спектрах полимера в области  $1730$ – $1760 \text{ см}^{-1}$  в растворе и на границе раздела жидкость – твердое тело (рис. 1), а также для расчета параметров  $A_1/A_2$  и  $A_3/A_1$  (где  $A_i$  – интегральные интенсивности компонент мультиплета, а  $\Sigma A_i$  – суммарная интегральная интенсивность мультиплета) использовали FORTRAN-программу, реализованную на микроЭВМ. Расчет значений  $A_i$  по программе заключался в обработке массивов экспери-

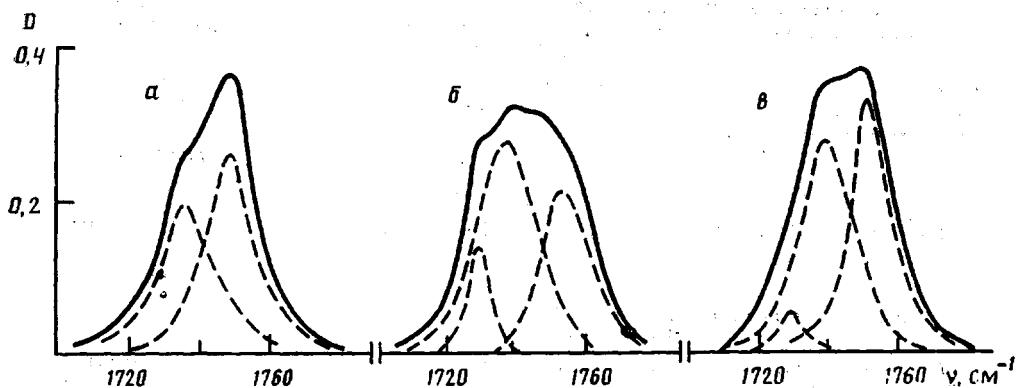


Рис. 1. ИК-спектры раствора ТАЦ ( $n=300$ ,  $\etā=2.82$ ) (а) и граничных слоев полимера для  $s$ - (б) и  $p$ -поляризаций (с) падающего света  $\text{CHCl}_3$ ,  $c=4 \text{ г/дл}$ ,  $25^\circ$

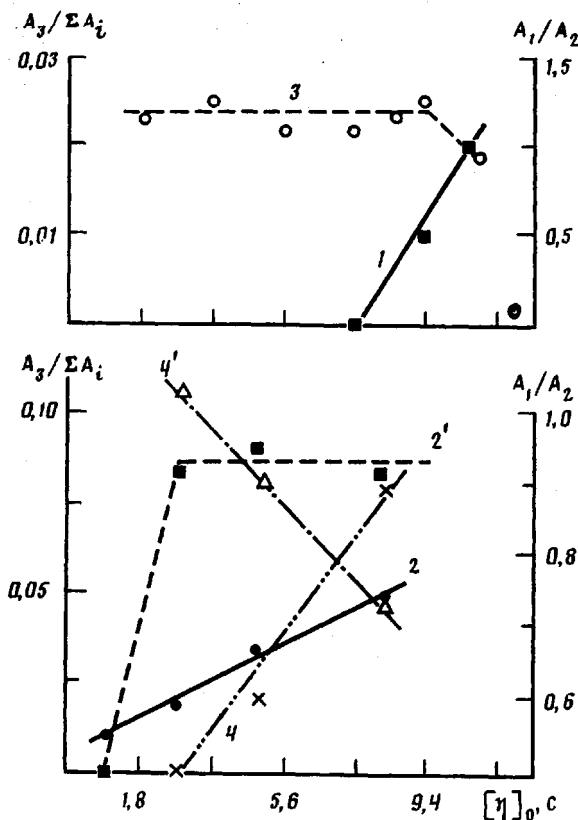


Рис. 2. Зависимости параметров  $A_3/\sum A_i$  (1, 2, 2') и  $A_1/A_2$  (3, 4, 4') мультиплета  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  валентных колебаний карбонильных групп ТАЦ от степени заполнения эффективного объема  $[\eta]_0$ : раствор (1, 3) и граничные слои полимера для  $p$ - (2, 4) и  $s$ -поляризаций (2', 4') падающего света, КРС-5 ( $N=2\text{--}12$ ,  $\theta=45^\circ$ ).  $\text{CHCl}_3$ ,  $25^\circ$

ментальных значений оптических плотностей  $D(\nu_j)$  с шагом  $0,8\text{--}1,6 \text{ см}^{-1}$  ( $j=90\text{--}120$ ), причем относительная погрешность расчета значений  $A_i$  не превышала  $\sim 5\%$ .

Высокочастотную  $\nu_1$  и низкочастотную  $\nu_2$  компоненты дублета  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в спектрах растворов ТАЦ (рис. 1, а), согласно данным [4], можно отнести к полосам поглощения валентных колебаний карбонильных групп ацетатных заместителей, находящихся соответственно в положениях  $\text{C}_{(2)}(\text{C}_{(3)})$  и  $\text{C}_{(6)}$  глюкопиранозных звеньев полимера. Отметим, что форма контура компонент  $\nu_1$  и  $\nu_2$  дублета  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в спектрах ТАЦ в растворе лорентцова, причем, как установлено ранее в работе [4], отношение интегральных интенсивностей  $A_1/A_2$  весьма чувствительно к природе про-

**Параметры компонент мультиплета  $\nu_{c=0}$  в спектре ТАЦ и ориентации макромолекул полимера на границе раздела фаз жидкость – твердое тело  
( $\text{CHCl}_3$ , 25°)**

$\nu_1$ *	$\nu_2$ *	$\nu_3$ **	$A_1^{(s)}/A_2^{(s)}$	$A_1^{(p)}/A_2^{(p)}$	$\langle \cos^2 \theta \rangle$	$S$	$A_3^{(s)}/A_3^{(p)}$	$\langle \cos^2 \theta \rangle$	$S$
$\Delta\nu(1/2)$ , $\text{см}^{-1}$					для полос $\nu_1$ и $\nu_2$			для полосы $\nu_3$	
1756 16	1742 22	1730 10	0,3	1,2	0,94	0,61	4,6	0,95	0,63

\* Для концентрации полимера ( $n=300$ ,  $\gamma=2,82$ )  $c=4$  г/дл.

\*\* Для концентрации полимера  $c=6$  г/дл.

*Примечание.* Параметры ориентации получены экстраполяцией на нулевую концентрацию полимера в растворе.

тонодонорного растворителя и составляет, например, для образца ТАЦ ( $n=300$ ) со средней степенью замещения  $\bar{\gamma}=2,8$  в растворе метиленхлорида ( $\text{MX}$ ,  $c=1$  г/дл, 25°) величину  $1,60 \pm 0,05$ , а для раствора полимера данной концентрации в ХФ —  $1,05 \pm 0,05$ . На основе данных [4] можно выделить два варианта сольватации карбонильных групп полимера молекулами протонодонорных растворителей: первый вариант связан с относительно слабой сольватацией всех трех типов карбонильных групп ацетатных заместителей элементарного звена ТАЦ, например в растворе  $\text{MX}$ ; второй случай обусловлен образованием селективной межмолекулярной Н-связи между молекулами ХФ и карбонильными группами ацетатных заместителей, находящихся в положении  $\text{C}_{(6)}$ , глюкопиранозных звеньев полимера.

Как следует из данных, представленных на рис. 1 и 2, переход от разбавленного раствора ТАЦ ( $n=300$ ,  $\bar{\gamma}=2,8$ ) в ХФ к умеренно концентрированному состоянию полимера в растворе ( $c>6$  г/дл) сопровождается изменением мультиплетности полосы  $\nu_{c=0}$  при достижении параметром  $[\eta]_0 c$  значений, превышающих величину 7 (характеристическая вязкость полимера в ХФ при 25°, определенная по методу [5], равна  $[\eta]_0=1,27$  дл/г). Аналогичная трансформация дублетной полосы  $\nu_{c=0}$  в триплет в спектрах МНПВО, обнаруженная для разбавленных растворов полимера на границе раздела фаз раствор ТАЦ – твердое тело, отвечает значениям параметра  $[\eta]_0 c \geq 2$  и выражается в появлении низкочастотной компоненты  $\nu_3$  мультиплета  $\nu_{c=0}$  с частотой  $1730 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu(1/2)=10-15 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, б, в)). Что касается низкочастотного сдвига компоненты  $\nu_3$  по отношению, например, к полосе  $\nu_2$ , равного  $12 \text{ см}^{-1}$ , то его, вероятно, можно связать с резонансными диполь-дипольными взаимодействиями, возникающими между группами  $\text{C}=\text{O}$  ацетатных заместителей элементарных звеньев, принадлежащих соседним макромолекулам ТАЦ, которые образуют мезофазу [6] в объеме раствора и в граничных слоях под влиянием ориентирующего поля подложки. Компоненту  $\nu_3$ , вероятно, можно считать атрибутом мезофазы полимера в растворе, поскольку при ее появлении в спектрах поглощения и отражения растворов ТАЦ обнаруживается заметный дихроизм полос  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  (таблица).

Вклад величины  $A_3$  в суммарную интенсивность мультиплета  $\sum A_i$  в спектрах поглощения растворов полимера зависит от параметра  $[\eta]_0 c$ , причем с ростом данного параметра в интервале значений 7–11 обнаружено резкое увеличение отношения  $A_3/\sum A_i$  и падение отношения  $A_1/A_2$  при неизменном значении интегральной интенсивности мультиплета  $\sum A_i$  (рис. 2). Можно предположить, что появление и резкий рост концентрации мезофазы в объеме раствора полимера при  $[\eta]_0 c \geq 7$ , вероятно, связаны с существованием критической величины эффективного объема, занимаемого макромолекулами, превышение которой приводит к преобладанию межмолекулярных взаимодействий типа полимер – полимер по сравнению с взаимодействиями типа полимер – растворитель.

Концентрационная зависимость относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  макро-

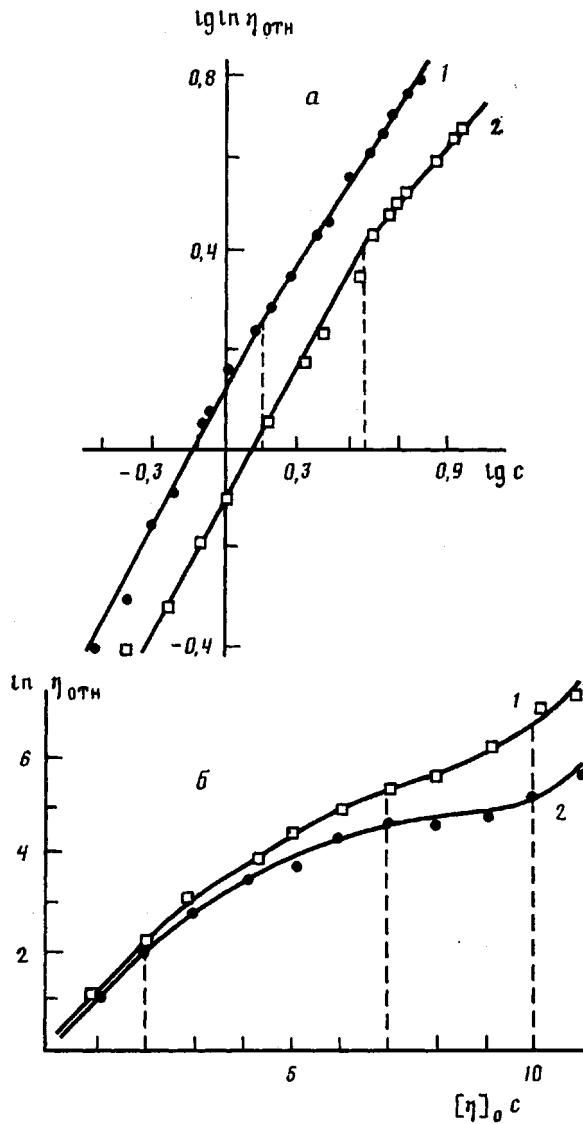


Рис. 3. Зависимости логарифма относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  растворов ТАЦ от концентрации  $c$  (а) в двойных логарифмических координатах и от степени заполнения гидродинамического объема  $[\eta]_0 c$  (б): 1 – степень полимеризации  $n=300$  ( $\bar{\gamma}=2,82$ ); 2 –  $n=95$  ( $\bar{\gamma}=2,92$ ).  $\text{CHCl}_3, 25^\circ$

молекул ТАЦ в растворе может быть количественно описана с помощью выражения [1]

$$\ln \eta_{\text{отн}} = ([\eta]_0 c)^\alpha,$$

где  $\alpha=1$  для разбавленных растворов и  $\alpha=0,7-0,9$  для области концентраций, отвечающей умеренно концентрированным растворам полимера (рис. 3). Отметим, что для макромолекул ТАЦ в растворе переход от трехмерного течения к планарному реализуется в окрестности критической концентрации  $c^*$  [1], отвечающей значению параметра  $[\eta]_0 c \geq 2$ . В соответствии с данными, представленными на рис. 3, для концентрационных зависимостей относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  ТАЦ в растворе в двойных логарифмических координатах для двух образцов полимера, различающихся значениями ММ, критическая концентрация  $c^*$  обратно пропорциональна ММ полимера. Небольшие различия, обнаруженные в поведении этих образцов при  $c > c^*$ , вероятно, обусловлены тем, что один из образцов полимера, обладающий меньшей ММ ( $n=95$ ), имеет

по сравнению со вторым образцом ТАЦ несколько более высокую среднюю степень замещения  $\bar{\eta}=2,92$  (рис. 3, кривые 1, 2).

Предложенное соотношение выполняется в широких пределах значений параметра  $(0 < [\eta]_c < 11)$ , и это позволяет выделить на зависимостях  $\ln \eta_{\text{отн}}$  от  $[\eta]_c$  две концентрационные области: область, в которой выполняется условие  $[\eta]_c < 2$  (область разбавленных растворов), и вторую область — умеренно концентрированных растворов, в которой этот параметр ограничен значениями  $2 < [\eta]_c < 10$ . Относительно более слабая зависимость  $\ln \eta_{\text{отн}}$  от  $[\eta]_c$  в диапазоне значений  $[\eta]_c = 7-10$ , вероятно, указывает на то, что в этой области концентраций изменение объемной доли  $N$  частиц, занимающих эффективный объем  $V$ , связано с образованием мезофазы полимера в растворе.

Переход от объемной фазы раствора к граничным слоям полимера толщиной порядка  $d_{\text{оф}}=0,5-1,0$  мкм приводит по мере роста параметра  $[\eta]_c$  в спектрах отражения растворов ТАЦ для *s*-поляризации падающего света к увеличению вклада компоненты  $v_3$  триплета  $v_c=0$  в суммарную интенсивность мультиплета  $\sum A_i$ , однако для *p*-компоненты поляризованного света отношение  $A_s/\sum A_i$  практически не меняется при значениях параметра  $[\eta]_c > 2$ .

В соответствии с моделью одноосной ориентации макромолекул в граничном слое [7] образующийся граничный слой из разбавленных растворов ТАЦ ( $[\eta]_c \rightarrow 0$ ) можно охарактеризовать дихроичным отношением  $R_s = A_s^{(s)}/A_s^{(p)}$ , что в свою очередь позволяет оценить величину  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  и параметр ориентации  $S$  (таблица). Обнаруженные антибатные зависимости отношения  $A_1/A_2$  для *s*- и *p*-компонент поляризованного света от параметра  $[\eta]_c$  (рис. 2) позволяют рассчитать соответствующие значения дихроичных отношений  $R_1$ ,  $R_2$  и параметр ориентации  $S$  для полос  $v_1$  и  $v_2$ , которые оказались близкими аналогичным параметрам полосы  $v_3$ . Учитывая предположение об ортогональности дипольных моментов перехода  $M_1$  и  $M_2$  ( $M_3$ ), отвечающих соответственно компонентам  $v_1$  и  $v_2$  ( $v_3$ ) мультиплета  $v_c=0$  ТАЦ, можно сделать вывод, что при  $[\eta]_c < 1$  макромолекулы ТАЦ в граничном слое сильно ориентированы под воздействием поля подложки и расположены таким образом, что длинная ось макромолекулы *OZ* направлена перпендикулярно границе раздела фаз (плоскости *XOY*). Средний угол разориентации  $\theta$  макромолекул в граничном слое полимера относительно вектора-директора [8] составляет  $\sim 14^\circ$ , причем с ростом параметра  $[\eta]_c \gg 1$  наблюдается заметная разориентация макромолекул ТАЦ в граничном слое, вероятно, из-за образования мезофазы в объеме раствора.

В заключение отметим, что в соответствии с трактовкой [1] динамический фазовый переход второго рода, связанный с переходом от трехмерного к планарному течению макромолекул в растворе, может быть объяснен изменением гидродинамического объема  $V$ , «заметаемого» макромолекулами радиуса  $R$  в гидродинамическом поле с градиентом скорости  $g$ , и достигается трансформацией сферы радиуса  $R$  в диск того же радиуса. Простой расчет числа макромолекул  $N$  в объеме сферы и диска в рамках модели персистентной длины макромолекул при отношении длины макромолекулы к ее толщине, равной  $\sim 10$ , показывает, что с учетом соотношения Дебая [9]  $N \geq 5$ , что удовлетворительно соглашается с экспериментальными данными относительно образования мезофазы полимера в растворе, в частности, для таких полужестких макромолекул, как ТАЦ, при условии достижения параметром  $[\eta]_c$  значений  $\geq 7$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов В. Г., Френкель С. Я., Агранова С. А., Бресткин Ю. В., Пинкевич В. Н., Шабель Б. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 745.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. 416 с.
- Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970. С. 314.
- Красовский А. Н., Мнацаканов С. С., Баранов В. Г., Сидорова И. В., Эссенцева Н. С., Варламов А. В. // Химия древесины. 1990. № 4. С. 19.

5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
6. Laskovetz A. D., Gorina J. J., Gorbatenko L. S. // Molec. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 98. № 1-4. P. 175.
7. Сайдов Г. В., Амеличев В. А., Поляков Д. Н., Юдович М. Е. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1452.
8. Блинов Л. М. Электромагнитооптика жидких кристаллов. М., 1978. 380 с.
9. Вукс М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л., 1984. С. 68.

Ленинградский институт  
киноинженеров

Поступила в редакцию  
04.07.90

Ленинградское Научно-производственное  
объединение «Пигмент»

A. N. Krasovskii, D. N. Polyakov, V. G. Baranov,  
S. S. Mnatsakanov, A. V. Varlamov

### HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF CELLULOSE TRIACETATE IN SOLUTION AND STRUCTURE OF INTERFACE

#### Summary

Concentrational dependences of  $\eta_{rel}$  of CTA solutions ( $n=300; 95$ ) in  $\text{CHCl}_3$  and absorptional IR-spectra of dilute and moderately concentrated polymer solution and reflection spectra of boundary layers corresponding to the CTA solution – solid interface have been studied using expressions relating  $\eta_{rel}$  with the degree of filling of the hydrodynamic volume  $[\eta]_c c$ . The sharp increase of the polymer mesophase concentration in the solution volume for  $[\eta]_c c \geq 7$  is related with existence of the critical effective volume occupied by CTA molecules. Its exceeding results in the predomination of the polymer-polymer contacts comparing with polymer-solvent ones. The transition from the solution volume phase to polymer interface results for  $[\eta]_c c \geq 2$  in the essential increase of the polymer mesophase concentration. For  $[\eta]_c c < 1$  CTA macromolecules have the high orientational order under the action of the carrier field and are disposed by the such way that the long axis of a molecule is perpendicular to the interface. The parameters of macromolecules orientation in the interface correspond to the nematic LC phase.