

УДК 541.64 : 547.458.81 : 546.733

© 1991 г. С. Ф. Бартошевич, И. А. Немчинов, В. А. Молотков,  
С. И. Кленин

**ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ВОДОРАСТВОРIMЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ  
СОЛЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА**

Методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрии, седиментационно-диффузионного анализа) показано, что при взаимодействии водорастворимых производных целлюлозы (карбоксиметил-, оксиэтил- и оксипропилцеллюлозы) с ионами  $\text{Co}^{3+}$  в результате деструкции образуются фрагменты полимерных цепей практически с одинаковой степенью полимеризации (180 $\pm$ 10) мономерных звеньев и узким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1\text{--}1,2$ ). Полученные данные интерпретируются на основе предположения о наличии в макромолекулах производных целлюлозы регулярно расположенных «слабых» связей. Моделирование этого процесса на ЭВМ подтверждает сделанное предположение.

Многочисленные исследования процесса деструкции целлюлозы под воздействием химических реагентов, гидролизующих или окисляющих целлюлозу [1, 2], позволили установить общую закономерность этого процесса, заключающуюся в следующем: реакция может быть разделена на две стадии, для которых скорости падения степени полимеризации образца значительно различаются. Быстрое падение средней величины степени полимеризации в начальный период гетерогенной деструкции обычно объясняют разрушением в первую очередь периодически расположенных аморфных областей.

Если принять, что реальная конформация целлюлозной молекулы может быть промоделирована складчатой цепью [3], подтвержденной недавно расчетами [4], то разрушение аморфных областей (в модели Чанга — связей между пятью-шестью звеньями, находящимися в конформации, отличной от  $\beta$ , и осуществляющими изгиб) выгодно энергетически, а не вызвано лишь их большей доступностью для деструктирующих агентов.

После разрушения аморфных областей (или «слабых» связей?) скорость процесса значительно понижается, и степень полимеризации длительное время остается практически постоянной (так называемая выровненная степень полимеризации  $LODP$ ). Показано, что величина  $LODP$ , зависящая как от типа целлюлозы, так и от природы деструктирующего агента [5], приблизительно совпадает с величиной средней длины кристаллита, определенной методом электронной микроскопии [6, 7]. Что касается численных значений  $LODP$ , то в литературе имеются сообщения о существовании протоэлементов целлюлозы размером в 8 [8], 60—100 [9, 10], 150—200 [11, 12], 370 [13], 3000 [13], 3700 [14] мономерных звеньев. Немногочисленные исследования ММР фрагментов целлюлозы со степенью полимеризации (СП), равной  $LODP$ , также свидетельствуют о периодичности расположения участков, подвергающихся деструкции в первую очередь [13, 15].

Поскольку описанный выше характер деструкции целлюлозы наблюдается не только в гетерогенной среде, но и в гомогенной [1, 13, 15], то причину рассматриваемого явления нужно искать прежде всего в различной прочности связей в целлюлозной макромолекуле. Тем не менее до сих пор многие исследователи ставят под сомнение существование слабых связей в целлюлозе [11, 16, 17] и ее производных [18], а среди

сторонников этой гипотезы отсутствует единая точка зрения относительно их природы [3, 19, 20].

Нас эта проблема заинтересовала в связи с исследованием структуры привитых полимеров поликарбамида (ПАА) на водорастворимые производные целлюлозы – карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и оксиэтилцеллюлозу (ОЭЦ) [21, 22]. Незначительное увеличение числа боковых цепей в сополимерах (ОЭЦ–ПАА) при изменении ММ оксиэтилцеллюлозы на порядок и отсутствие влияния ММ карбоксиметилцеллюлозы на структуру граffт-полимеров (КМЦ–ПАА) было объяснено деструкцией основы в процессе реакции сополимеризации под воздействием ионов  $\text{Co}^{3+}$  – инициатора этой реакции. Причем при окислении водорастворимых производных целлюлозы ионами  $\text{Co}^{3+}$  в условиях проведения реакции прививочной полимеризации ( $0^\circ$ ), но при повышенной температуре ( $12\text{--}14^\circ$ ) и отсутствии мономера КМЦ, ОЭЦ и, как показано в данной работе, оксиэтилцеллюлоза (ОПЦ) деструктируют на фрагменты, ММ которых не зависит от ММ исходных образцов и для рассмотренных производных равна ( $40 \pm 10$ )  $\cdot 10^3$ . Последнее обстоятельство косвенно подтверждает гипотезу о наличии слабых связей в целлюлозной макромолекуле. Для более строгого решения этого вопроса на основе кинетического уравнения деструкции [15, 23, 24] был проведен анализ статистической и регулярной (статистической по регулярно расположенным слабым связям) деструкций с целью выявления их отличительных особенностей.

Предположим, что макромолекула состоит из  $n$  равных по длине фрагментов, вероятность разрыва любой из  $(n-1)$  связей одинакова, и деструкция необратима. Тогда кинетическое уравнение процесса можно записать в виде [15, 23, 24]

$$\frac{dY(n, t)}{dt} = -\kappa(n-1)Y(n, t) + 2\kappa \sum_{i=n+1}^N Y(i, t), \quad (1)$$

где  $Y(n, t)$  – концентрация молекул длины  $n$  в момент времени  $t$  (длина измеряется в числе фрагментов);  $\kappa$  – константа скорости разрыва связи;  $(N-1)$  – число связей в самой длинной молекуле данного ансамбля в начальный момент времени:  $0 \leqslant (n-1) \leqslant (N-1)$ . Первое слагаемое в правой части уравнения (1) описывает уменьшение числа цепей длины  $n$  за счет разрыва любой из  $(n-1)$  связей, а второе – их увеличение за счет разрывов в более длинных молекулах. Коэффициент 2 в этом члене обусловлен двумя возможными положениями разрываемой связи в произвольной длинной цепи с образованием молекулы длины  $n$  (в цепи длины  $2n$  такая связь одна, но образуются сразу две молекулы длины  $n$ ).

Численное дифференцирование системы уравнений (1) проведено по методу прогноза и последующего исправления [25]. Начальные условия определяют выбор модели деструктирующей молекулы. Для получения второй точки воспользовались разложением функции в ряд Тейлора, ограничиваясь тремя первыми членами

$$Y(n, \Delta t) = Y(n, 0) + \Delta t \left\{ -\kappa(n-1)Y(n, 0) + 2\kappa \sum_{i=n+1}^N Y(i, 0) \right\} + \\ + \frac{\Delta t^2}{2} \left\{ -\kappa(n-1) \left[ -\kappa(n-1)Y(n, 0) + 2\kappa \sum_{i=n+1}^N Y(i, 0) \right] + \right. \\ \left. + 2\kappa \sum_{i=n+1}^N \left\{ -\kappa(i-1)Y(i, 0) + 2\kappa \sum_{l=i+1}^N Y(l, 0) \right\} \right\} \quad (2)$$

Предсказываемые и корректирующие значения функции  $P(n, k+1)$  и  $C(n, k+1)$  в последующие моменты времени  $t = \Delta t(k+1)$ ,  $k=1, 2, \dots$  вы-

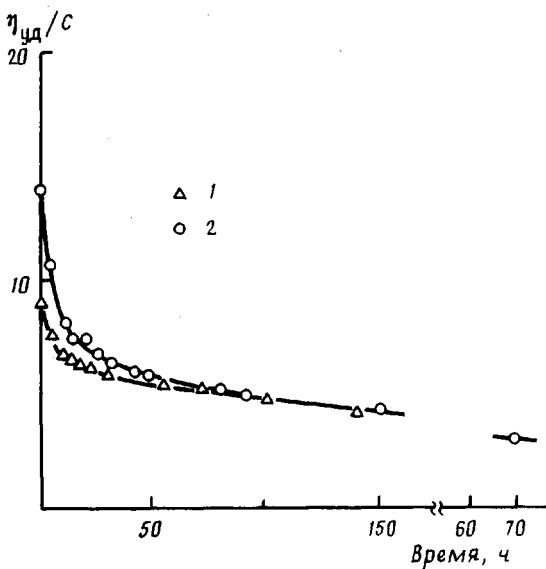


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  образцов КМЦ-1 (1) и КМЦ-2 (2) со временем в процессе окисления ионами  $\text{Co}^{3+}$ . Концентрация полимера 0,12%

числяли по формулам (3) и (4) соответственно

$$P(n, k+1) = Y(n, \Delta t(k-1)) + 2\Delta t Y'(n, \Delta tk) \quad (3)$$

$$C(n, k+1) = Y(n, \Delta tk) + \frac{\Delta t}{2}(P'(n, k+1) + Y'(n, \Delta tk)), \quad (4)$$

где  $P'(n, k+1) = -\kappa(n-1)P(n, k+1) + 2\kappa \sum_{i=n+1}^N P(i, k+1)$ .

Для получения окончательного значения  $Y(n, \Delta t(k+1))$  в данной точке  $t=\Delta t(k+1)$  необходимо учесть ошибку, которая для корректирующего значения при условии постоянства в рассматриваемом интервале третьей производной приблизительно равна  $-\frac{1}{5}(P(n, k+1) - C(n, k+1))$ .

Итак,

$$Y(n, \Delta t(k+1)) = C(n, k+1) + \frac{1}{5}(P(n, k+1) - C(n, k+1)) \quad (5)$$

Цикл повторяли до тех пор, пока не достигалось заданное  $t$ . Для уменьшения погрешности  $\Delta t$  выбиралось достаточно малым, относительная ошибка составила 1–2%.

Приведенную схему использовали для расчета на диалого-вычислительном комплексе ДВК-3 временных зависимостей различных параметров молекул одинаковой исходной длины, но отличающихся друг от друга по числу ( $N-1$ ) периодически расположенных связей, подвергающихся разрыву. Были рассмотрены два случая, в первом –  $(N-1)=3$  (модель регулярной деструкции), во втором –  $(N-1)=39, 79, 159$  (модели статистической деструкции). Для того чтобы выяснить, какое влияние на закономерности процесса оказывает ММ, аналогичные вычисления провели для  $(N-1)=7$  и  $(N-1)=79$ . При выборе значения параметра  $\kappa$  основывались на полученных ранее экспериментальных данных [21, 22], позволявших заключить, что через 120–150 мин после начала реакции взаимодействия ионов  $\text{Co}^{3+}$  в выбранных условиях с КМЦ (ОЭЦ) падение средней ММ практически прекращается, достигая, как уже указывалось выше, значения  $(40 \pm 10) \cdot 10^3$  (за кинетикой процесса следили, измеряя значение

**Молекулярные параметры водорастворимых производных целлюлозы, исходных (а) и обработанных ионами  $\text{Co}^{3+}$  (б)**

Образец	$[\eta]$ , дл/г	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с <sup>-1</sup>	$D_0 \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{S\eta} \cdot 10^{-3}$	$M_S \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
КМЦ-1-а	3,5	2,65	13,0	150	—	—	—
КМЦ-1-б	1,0	1,6	30,0	40	46	30	1,1
КМЦ-2-а	8,8	3,85	7,9	370	—	—	—
КМЦ-2-б	1,0	1,7	30,0	40	50	40	1,2
ОЭЦ-1-а	1,4	2,15	22,6	80	70	—	—
ОЭЦ-1-б	0,63	1,9	31,0	50	40	50	1,15
ОЭЦ-2-а	8,5	4,2	7,4	450	490	—	—
ОЭЦ-2-б	1,5	1,5	—	—	45	30	1,2
ОПЦ-а	3,2	2,8	—	—	160	150	1,35
ОПЦ-б	1,6	1,5	—	—	50	30	1,1

Примечание.  $S_0$  — константа седиментации;  $D_0$  — коэффициент диффузии;  $M_{SD} = \frac{S_0 RT}{D_0 (1 - \bar{\rho} \rho_0)}$ ;  $M_S^2 \eta^3 = \frac{\eta_0^3 \sqrt{[\eta] S_0 R}}{(1 - \bar{\rho} \rho_0) A_0}$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\rho_0$  — плотность растворителя;  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $\bar{\rho}$  — удельный парциальный объем полимера;  $A_0$  — гидродинамический инвариант. Для образцов КМЦ и ОЭЦ приведенные данные, за исключением  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  взяты из работ [21, 22].

приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  в зависимости от времени (рис. 1); ММ определяли методом седиментационно-диффузионного анализа (таблица). Заметим, кстати, что для полного исчерпания ионов  $\text{Co}^{3+}$  в выбранных условиях ([основа] : [ $\text{Co}^{3+}$ ] ≈ 30–50) необходимы гораздо большие времена (~20 ч), следовательно, объяснить торможение процесса отсутствием в системе деструктирующего агента в данном случае нельзя.

Графики временных зависимостей среднечисленной ММ  $\bar{M}_n(t) = \sum_{n=1}^N n Y(n, t) / \sum_{n=1}^N Y(n, t)$ , средневесовой ММ  $\bar{M}_w(t) = \sum_{n=1}^N n^2 Y(n, t) / \sum_{n=1}^N n Y(n, t)$ , параметра полидисперсности  $U(t) = \bar{M}_w(t) / \bar{M}_n(t) - 1$  для

молекул равной исходной длины, но подвергающихся различным видам деструкции, представлены на рис. 2. Там же приведены графики, показывающие, каким образом должна была бы изменяться характеристическая вязкость образца  $[\eta]$  при статистической и регулярийной деструкции. В данном случае расчеты основывались на учете ММР в каждый момент времени и на известном уравнении типа Марка — Куна — Хаувинка для системы ОЭЦ —  $\text{H}_2\text{O}$ , ( $20^\circ$ )  $[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} M^{0.86}$  [22]

$$[\eta] = \frac{\sum_{n=1}^N n Y(n, t) [\eta](n)}{\sum_{n=1}^N n Y(n, t)}.$$

Кроме того, на рис. 2 представлены графики временных зависимостей числа разрывов, приходящихся на одну макромолекулу

$$K(t) = \frac{\sum_{n=1}^N (Y(n, t) - Y(n, 0))}{\sum_{n=1}^N Y(n, 0)},$$

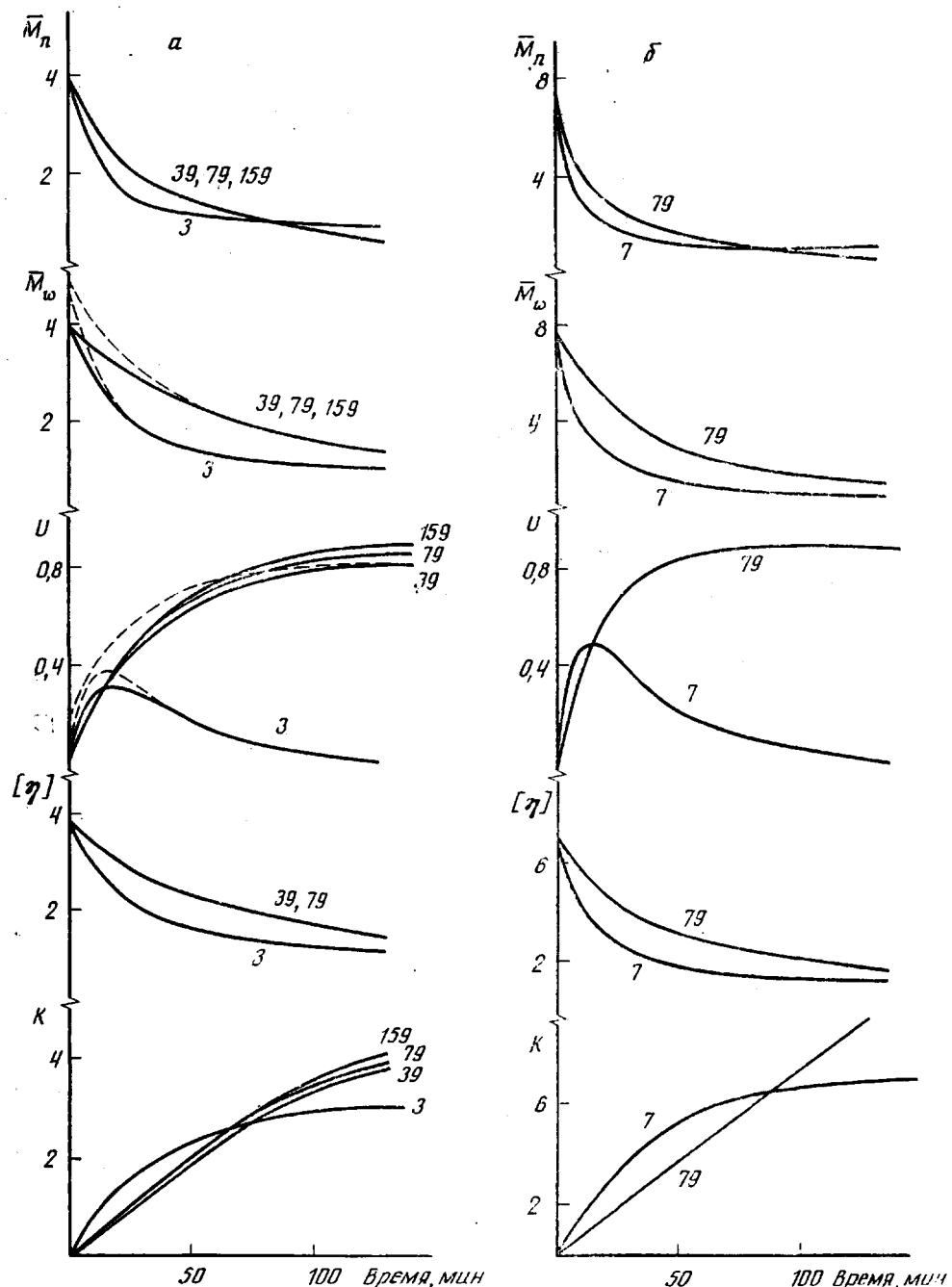


Рис. 2. Зависимости  $\bar{M}_n(t)$ ,  $\bar{M}_w(t)$ ,  $U(t)$ ,  $[\eta](t)$  и  $K(t)$  для молекул равной исходной длины, разрушающихся «регулярно» и статистически. Значения  $(N-1)$ , числа периодически расположенных связей, которые могут подвергаться разрыву, указаны у кривых. а: для  $(N-1) = 3, 39, 79, 159$  значения параметра  $\chi$ , соответственно, равны  $0,03; 0,001; 0,0005; 0,00025$ . Пунктирные линии относятся к полидисперсному образцу. б: для  $(N-1) = 7 \chi = 0,03$ ; для  $(N-1) = 79 \chi = 0,001$

приводящих к соответствующим изменениям характеристик всего образца при регулярной и статистической деструкции.

Обратим сразу внимание на то, что при увеличении исходной ММ (рис. 2, б) качественно картина процесса не меняется. То же можно сказать и о влиянии исходной полидисперсности. Как видно из рис. 2, для молекул, разрушающихся по слабым связям, наблюдается более резкий характер зависимостей  $\bar{M}_n(t)$ ,  $\bar{M}_w(t)$ ,  $[\eta](t)$ . Однако это различие не

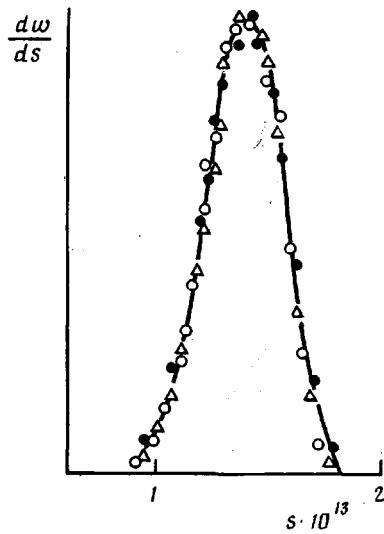


Рис. 3

Рис. 3. Весовая функция распределения для ОЭЦ-2 концентрации 0,15%. Точки различного типа соответствуют разным временам, диаграммы нормированы

Рис. 4. Дифференциальные численные функции распределения по ММ для образцов ОПЦ, КМЦ и ОЭЦ, обработанных ионами  $\text{Co}^{3+}$ . Вертикальными штриховыми линиями отмечены значения  $M_{SD}$  исходных образцов. В случае ОПЦ приведено исходное ММР. Обозначения образцов совпадают с использованными в таблице

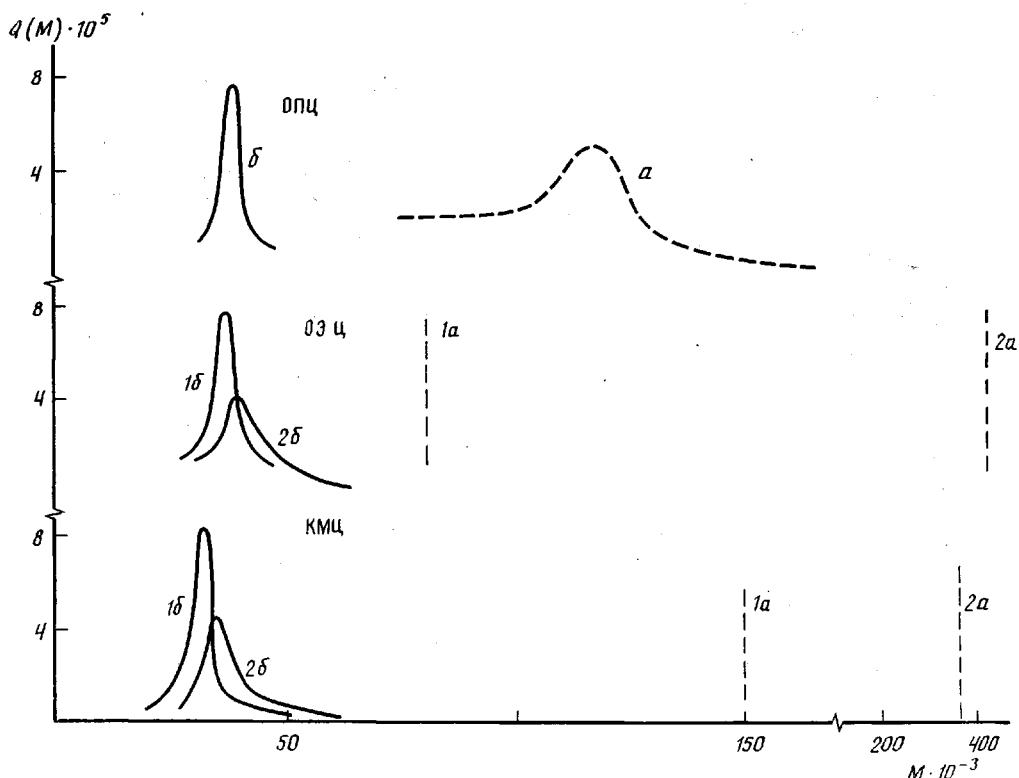


Рис. 4

столь велико, чтобы из сравнения этих зависимостей с экспериментальными кривыми, учитывая неизбежную погрешность измерений, отдать предпочтение тому или другому механизму процесса деструкции. Именно поэтому вискозиметрические данные, представленные на рис. 1, были использованы только для установления временных границ процесса и, следовательно, для оценки параметров  $\alpha$ , которые затем использовались для расчетов кинетических зависимостей. Что касается функций  $U(t)$  и  $K(t)$ , то аналогично работе [26], можно заключить, что, когда количество актов разрыва невелико, значения величины  $U(t)$  примерно одинаковы для обоих типов деструкции. При увеличении числа разрывов в слу-

чае протекания деструкции по регулярному механизму должно происходить постепенное сужение ММР практически до  $U(t)=0$ , в то время как для статистической деструкции должно наблюдаться возрастание этой величины. Более того, существует область  $K(t)$ , где различие характера ММР образцов, разрушающихся регулярно и статистически, максимально и, следовательно, может надежнее контролироваться экспериментом. Подчеркнем, что при регулярной деструкции ММР конечного продукта должно быть узким, независимо от того, моно- или полидисперсным был исходный образец.

Для экспериментального определения ММР образцов использовали данные скоростной седиментации [27]. При расчете не учитывались вторичные концентрационные эффекты, вызванные явлениями радиального разбавления, а также влияние гидростатического давления (эти эффекты, как правило, малы, имеют разный знак и нередко компенсируют друг друга).

Малый разброс точек в кажущихся распределениях по коэффициентам седиментации  $dw/dS$ , полученных в различные моменты времени для одной и той же концентрации, позволил пренебречь и влиянием диффузии. В качестве примера типичной кривой  $dw/dS$  на рис. 3 представлено распределение для ОЭЦ-2.

Усредненные по времени распределения для каждой концентрации интегрировали, нормировали, графически фракционировали на заданное число равных по весовой доле фракций. Для каждого фиксированного уровня интегральной функции, соответствующего середине каждой фракции, определялись при всех концентрациях (3–4 точки) значения коэффициентов седиментации, и методом наименьших квадратов проводилась линейная экстраполяция  $1/S$  от  $s$  для исключения концентрационных эффектов. В результате получали интегральное распределение по константам седиментации, которое дифференцировали и пересчитывали далее в функции ММР по известным параметрам  $K$ , и  $b$  в уравнении, связывающем  $S_0$  с ММ:  $S_0=3 \cdot 10^{-5} M^{0.38}$  [22] ( $\text{ОЭЦ}-\text{H}_2\text{O}, 20^\circ$ ). Это же

уравнение в виде  $S_0=k \cdot \left(\frac{M}{M_0}\right)^{0.38}$ , где  $M_0$  – ММ мономерного звена, ис-

пользовали и для других производных целлюлозы. Правомерность такого допущения подтверждается данными, приведенными в таблице.

Полученные таким образом, дифференциальные распределения по ММ для обработанных ионами  $\text{Co}^{3+}$  водорастворимых производных целлюлозы представлены на рис. 4. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что независимо от природы производной целлюлозы, ее первоначальных ММ и ММР после взаимодействия с солями трехвалентного кобальта получаются фрагменты цепей практически одной и той же  $M=(40 \pm 5) \cdot 10^3$  с узким ММР. Эти данные трудно объяснить без предположения существования в макромолекулах исследованных производных целлюлозы регулярно расположенных слабых связей. Вместе с тем маловероятно, что процесс деструкции заключается в разрушении только слабых связей, природу которых здесь не обсуждаем, и не затрагивает обычные  $\beta$ -глюкозидные связи. Очевидно, этим можно объяснить неравенство нулю параметра полидисперсности для реальных ММР образцов деструктированных КМЦ, ОЭЦ и ОПЦ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговин З. А. Химия целлюлозы и ее спутников. Л., 1953.
2. Fan L. T., Chirruray M. M., Lee Y.-H. Cellulose Hydrolysis. Berlin, 1987.
3. Chang M. // J. Polymer Sci. C. 1971. № 36. P. 343.
4. Simon I., Scheraga H. A., Manley R. St. J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 983.
5. Battista O. A. // J. Text. Res. 1947. V. 17. P. 419.
6. Betrabet S. M., Paralikar K. M. // Cellulose Chem. Technol. 1978. V. 12. P. 241.
7. Morehead F. F. // J. Text. Res. 1948. V. 18. P. 149.
8. Chang M. // J. Polymer Sci. A-2. 1973. V. 11. P. 399.
9. Daruwalla E. H., Shet R. T. // J. Text. Res. 1962. V. 32. P. 942.
10. Battista O. A. // Ind. Engng Chem. 1956. V. 48. P. 33.

11. Петрапавловский Г. А., Котельникова Н. Е. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 23.
12. Yachi T., Hayashi J., Takai M., Shimizu Y. // J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Symp. 1983. V. 37. P. 325.
13. Marx-Figini M. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1986. V. 2. P. 89.
14. Sharples A. // J. Polymer Sci. 1954. V. 14. P. 95.
15. Бартошевич С. Ф., Киселев О. И., Кленин С. И., Ломакин А. В., Носкин В. А., Погорелый П. А., Форофонтова С. Д., Хрипунов А. К., Ширшова Т. И. Изучение ММР целлюлозы в кадоксene в процессе ее деструкции: Препринт 1354. Л., 1987.
16. Rowland S. P., Roberts E. J. // J. Polymer. Sci. 1972. A-1. V. 10. P. 867.
17. Ott E., Spurlin H. M. Cellulose and Cellulose Derivatives. N. Y., 1954. P. 101.
18. Озолиньш Р. Э., Перникис Р. Я. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1987. С. 95.
19. Cellulose Chemistry and its Applications/Ed. by Nevell T. P., Zeromian S. U. N. Y., 1985. 552 р.
20. Иванов В. И., Корнева Г. М., Сучкова Л. А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1112.
21. Кленин С. И., Бартошевич С. Ф., Ревельская Л. Г., Курлянкина В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 534.
22. Бартошевич С. Ф., Быкова Е. Н., Молотков В. А., Кленин С. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 747.
23. Montroll E. W., Simha R. J. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 721.
24. Ziff R. M., McGrady E. D. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2513.
25. Хеминг Р. В. Численные методы. М., 1968. С. 193.
26. Бресткин Ю. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2437.
27. Цвегков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
03.07.90

S. F. Bartoshevich, I. A. Nemchinov, V. A. Molotkov,  
S. I. Klenin

**FEATURES OF DEGRADATION OF WATER-SOLUBLE  
DERIVATIVES OF CELLULOSE IN THE COURSE OF OXIDATION  
WITH TRIVALENT COBALT SALTS**

**Summary**

The formation of the chain fragments of the practically equal degree of polymerization ( $180 \pm 10$ ) as a result of degradation in the course of interaction of water-soluble cellulose derivatives (carboxymethyl-, oxyethyl- and oxypropylcellulose) with  $\text{Co}^{3+}$  ions has been shown by molecular hydrodynamics methods (viscosimetry, sedimentation-difusional analysis). MMD of such fragments in narrow —  $(\bar{M}_w/\bar{M}_n) = 1.1-1.2$ . These data can be explained with an assumption about the existence of regular «weak» bonds in cellulose derivatives molecules. Simulation of this process with computer confirms this assumption.