ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 5, с. 855 - 858

УДК 541.64:539.199:547.458.82:543.422.4

НЕОДНОРОДНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НИХ ДИБУТИЛФТАЛАТА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1995 г. **В. И. Коваленко, А. А. Кузьмин, В. А. Мазитова, Л. Н. Маклакова**

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 06.04.94 г.

Методом ИК-спектроскопии показано, что распределение пластификатора – дибутилфталата в матрице нитрата целлюлозы связано с неоднородностью молекулярной структуры этого полимера. Измеряли такие спектральные характеристики, как ширина полос валентных колебаний $\nu(NO_2)$, оптические плотности сложной полосы валентных колебаний $\nu(OH)$ нитрата целлюлозы. Проведен анализ соотношений водородных связей различных типов для оценки неоднородности молекулярной структуры нитратов целлюлозы и связанной с этим неоднородностью распределения пластификатора. Распределение пластификатора в нитрате целлюлозы зависит от условий нитрования, определяющих неоднородность его молекулярной структуры.

Неоднородность нитратов целлюлозы (**НЦ**) на разных уровнях молекулярной организации активно исследуется в последние годы [1 - 4]. Несомненно, она должна определенным образом сказываться на структуре и свойствах пластифицированных НЦ. Однако до настоящего времени нам не встречались работы, где были бы сделаны попытки провести подобные исследования; известно только, что дибутилфталат (**ДБФ**) может по-разному распределяться в НЦ в зависимости от условий его ввода, как показано методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [5]. Чтобы оценить влияние неоднородности НЦ в пластифицированных НЦ изучены два образца НЦ с различной степенью замещения (**СЗ**). Кроме того, нами рассмотрены эти же композиции с малыми добавками ПЭО – полимера, улучшающего свойства продуктов на основе НЦ [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы НЦ с низким (12%) и высоким содержанием азота (13%) – соответственно ННЦ (СЗ = 2.25) и ВНЦ (СЗ = 2.58). Оба НЦ получали нитрованием в смесях HNO_3 + + H_2SO_4 + H_2O, различавшихся лишь соотношением компонентов. ДБФ, ацетон, этилацетат, нитрометан использовали квалификации х. ч. и ПЭО с $M = 3.6 \times 10^6$. Пластифицированные композиции с содержанием ДБФ от 8 до 40 мас. % готовили двумя способами: растворением обоих компонентов в общем для них растворителе (ацетон, этилацетат или нитрометан) с последующим удалением растворителя, а также методом водной варки с последующим вальцеванием смеси НЦ с ДБФ. ПЭО также вводили двумя способами, аналогично работе [6], причем доля ПЭО в каждой композиции составляла 0.01 мас. %. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 4000 - 400 $см^{-1}$. Образцы в виде пленок отливали из растворов на пластинках из бромистого калия или флюорита с последующим удалением растворителя вакуумированием при 343 К, образцы композиций НЦ с ДБФ, полученные водной варкой и вальцеванием, развальцовывали до толщины, пригодной для измерений ИК-спектров. Образцы исходных НЦ готовили прямым прессованием. Для получения очень тонких пленок использовали методику вальцевания композиций с добавкой бромистого калия, что позволило измерять ширину самых сильных полос валентных колебаний нитратных групп. Измерения ширины полос $\nu(NO_2)$ проводили с точностью ± 2 $см^{-1}$, определения максимума широкой сложной полосы поглощения $\nu(OH)$ – с точностью ± 10 $см^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения ширины полос валентных колебаний нитратных групп

Сужение полосы $\nu_a(NO_2)$ в ИК-спектре НЦ после его растворения или пластификации связывают с конформационной перестройкой нитратных групп [7]. Действительно, можно полагать, что формирование морфологической структуры в условиях негомогенного нитрования целлюлозы является причиной фиксации широкого набора конформаций мономерных звеньев НЦ, в том числе нитратных групп, приводящей к напряженности молекулярной упаковки цепей НЦ и сказывающейся на ширине полос валентных колебаний нитратных групп. При растворении НЦ, очевидно, имеет место релаксация "замороженных" при

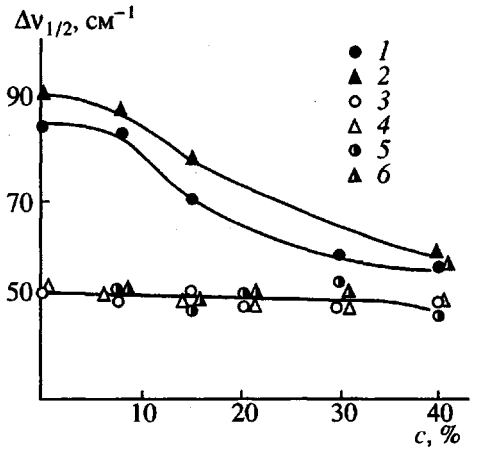

Рис. 1. Изменение ширины полосы $\nu_a(NO_2)$ в спектрах образцов композиций ННЦ + ДБФ (*1*, *3*), ВНЦ + ДБФ (*2*, *4*), ННЦ + ДБФ + ПЭО (*5*), ВНЦ + ДБФ + ПЭО (*6*), полученных вальцеванием (*1*, *2*), из раствора в ацетоне (*3* - *6*), в зависимости от концентрации ДБФ.

нитровании цепей и переходы конформаций в наиболее устойчивые формы – конформеры; это сопровождается существенным сужением полосы $\nu_a(NO_2)$ от 80 - 90 до 30 см$^{-1}$. Для подтверждения данного факта была измерена ширина полосы $\Delta\nu_{1/2}$ антисимметричного валентного колебания нитратных групп около 1665 см$^{-1}$ в ИК-спектрах НЦ в разных фазовых состояниях и высказано предположение, что полоса $\nu_s(NO_2)$ при 1275 см$^{-1}$ менее чувствительна к подобного рода конформационным переходам, ведущим к релаксации напряжений в цепях НЦ при его растворении или пластификации [8]. В настоящей работе контролировали ширину обеих полос $\nu(NO_2)$.

Полоса симметричного валентного колебания нитратных групп $\nu_s(NO_2)$ около 1275 см$^{-1}$ исходного (т.е. не подвергнутого растворению или пластификации) НЦ имеет ширину порядка 50 см$^{-1}$. Отливка пленок НЦ из растворов в ацетоне, этилацетате или нитрометане приводит к ее сужению до 22 см$^{-1}$. Все составы НЦ с ДБФ, а также с ПЭО, полученные из растворов в ацетоне, имеют такую же ширину. Ширина полосы $\nu_a(NO_2)$, аналогично тому, как это было показано ранее [8], изменяется от 85 (ННЦ) и 90 см$^{-1}$ (ВНЦ) до 50 см$^{-1}$ у пленок, отлитых из ацетона, этилацетата и нитрометана; то же справедливо для пленок НЦ с ДБФ, а также с ПЭО, отлитых из ацетонового раствора (рис. 1).

Сужение полос валентных колебаний $\nu(NO_2)$ при введении ДБФ вальцеванием в зависимости от его концентрации в смеси проходит более плавно для ННЦ, чем для ВНЦ (рис. 1), причем изменение ширины полосы симметричного валентного колебания нитратных групп на самом деле менее выразительно, чем полосы $\nu_a(NO_2)$. При этом ширина полосы ННЦ при содержании пластификатора более 30% достигает предельного значения в 22 см$^{-1}$, тогда как ширина этой же полосы у ВНЦ остается больше при содержании ДБФ до 40%.

Очевидно, при введении пластификатора в НЦ совместно с растворителем последний обеспечивает полную релаксацию цепей НЦ, при этом ширина полос $\nu(NO_2)$ практически не зависит от содержания ДБФ. Напротив, при распределении ДБФ в массе НЦ в процессе вальцевания релаксируют только те участки цепей НЦ, куда продиффундировал пластификатор. Равномерность его распределения в матрице НЦ можно оценить по уменьшению ширины полосы $\nu_a(NO_2)$ до значений, достигнутых в случае "идеального" распределения пластификатора через общий растворитель: тогда можно ожидать, что распределение ДБФ в матрице ВНЦ более затруднено или менее однородно, чем у ННЦ.

Анализ полос поглощения валентных колебаний остаточных гидроксильных групп НЦ

Известно [7], что поглощение $\nu(OH)$ НЦ в области около 3570 см$^{-1}$ свидетельствует о водородном связывании нитратных и остаточных групп ОН. Поглощение при 3440 см$^{-1}$ обусловлено в основном водородными связями ОН···ОН в НЦ[1]; причем нами было предложено [4, 8] оценивать неоднородность НЦ материала (его доменную структуру), пользуясь остаточными гидроксильными группами как своеобразными метками, распределенными по макромолекулам НЦ. В качестве точек отсчета "идеального" распределения ОН-групп НЦ использовано отношение вероятностей $P_{OH\cdots O_2NO}/P_{OH\cdots OH}$ контакта (водородного связывания) групп $-ONO_2$ и –ОН, рассчитанных исходя из степеней замещения НЦ [4]. С этим параметром сопоставляется отношение измеренных оптических плотностей A_{max}/A_{3440} в ИК-спектрах НЦ[2]. При "идеальном" распределении гидроксильных групп вероятность их контакта с нитратными должна быть больше у ВНЦ, чем у ННЦ, как показывает расчет. Фактически для обоих образцов НЦ экспериментальные величины заметно ниже (таблица).

Этот факт не является неожиданным, принимая во внимание морфологическую неоднородность

[1] Близкими к ним по энергии являются также внутримолекулярные Н-связи $O_3H\cdots O_5$ [9, 10]; учет вклада последних будет дан позже, здесь отметим, что он невелик и не искажает обсуждаемую картину.

[2] Контур полосы $\nu(OH)$ обычно сложный и поглощение при 3440 см$^{-1}$ не всегда имеет четко выраженный максимум [8], поэтому мы измеряли A_{3440} на склоне полосы именно на частоте 3440 см$^{-1}$.

целлюлозы и негомогенность процесса нитрования. Однако, согласно экспериментальным данным, в ВНЦ оказывается даже больше областей, чем в ННЦ, где реализуются водородные связи типа OH···OH. Это позволяет предположить наличие в массе ВНЦ малопронитрованных доменов. Следовательно, ВНЦ является менее однородным с этой точки зрения, чем ННЦ (таблица): для последнего отклонение от "идеального" распределения существенно меньше, чем у ВНЦ. В спектрах пленок НЦ, отлитых из растворов, частота максимума сложной полосы около 3570 см$^{-1}$ по сравнению с исходными НЦ практически не меняется, тогда как отношение оптических плотностей A_{max}/A_{3440} при этом заметно уменьшается (таблица). Очевидно, в растворе НЦ происходит не только перераспределение конформационного набора макромолекул в пользу наиболее устойчивых, но и перераспределение системы Н-связей, ведущее к увеличению доли наиболее сильных межмолекулярных водородных связей типа OH···OH и внутримолекулярных типа OH···O. Соответственно это понижает величину отношения A_{max}/A_{3440}. Можно было бы предположить, что за это изменение ответственны водородные связи OH-групп НЦ с молекулами остаточного растворителя ацетона или этилацетата, являющимися сильными акцепторами протонов. Но такая же картина наблюдается и в случае нитрометана, не способного образовывать сильные водородные связи с НЦ.

При пластификации НЦ дибутилфталатом наблюдается понижение частоты максимума ν(OH), впервые показанное в работах [11]. Этот эффект обусловлен появлением водородных связей между гидроксильными группами НЦ и сложноэфирными группами ДБФ. Таким образом, в НЦ, пластифицированных ДБФ, реализуются водородные связи типов OH···OH, OH···O, OH···O_2C и OH···O_2NO (в порядке понижения энергии Н-связи, оцениваемой по сдвигу ν(OH)). Как уже упоминалось, при введении ДБФ через общий растворитель последний обеспечивает релаксацию напряжений в цепях и равномерность распределения молекул ДБФ в матрице НЦ. В случае ввода ДБФ вальцеванием на распределение более заметно влияет неоднородность матрицы НЦ. Действительно, введение ДБФ с ацетоном ведет к линейному понижению частоты ν(OH) остаточных гидроксильных групп НЦ (рис. 2), после чего наступает насыщение, и сдвиг полосы ν(OH) больше не наблюдается. Такое поведение характерно для обоих НЦ. Очевидно, что в них вначале происходит пропорциональное содержанию ДБФ замещение водородных связей OH···O_2NO на более сильные OH···O_2C с молекулами ДБФ, которое продолжается до практически полного исчерпания водородного связывания гидроксильных и нитратных групп НЦ.

Характеристики полос поглощения ν(OH) в ИК-спектрах НЦ

Образец	ν_{max}, см$^{-1}$		A_{max}/A_{3440}	
	ННЦ	ВНЦ	ННЦ	ВНЦ
Отлит из раствора				
в ацетоне	3580	3580	1.61	1.08
в этилацетате	3580	3580	1.82	1.41
в нитрометане	3570	3580	1.85	1.67
Прессованный	3580	3590	2.78	2.00
Расчет ("идеальное" распределение)	$\frac{P_{OH\cdots O_2NO}}{P_{OH\cdots OH}}$		5.88	12.50

По-иному идет процесс перераспределения системы водородных связей, когда пластификатор вводится в НЦ без "посредника" (рис. 2). Для ННЦ сдвиг частоты проходит более равномерно и достигает постоянного значения при содержании ДБФ в системе порядка 30%. В композиции ВНЦ + ДБФ процесс перестройки с образованием водородных связей OH···O_2C завершается уже при содержании ДБФ около 20%.

Изменение соотношения A_{max}/A_{3440} обеспечивает возможность контролировать перестройку водородных связей типа OH···OH и OH···O (рис. 3); видно, что растворение НЦ и ДБФ в ацетоне фиксирует для всего концентрационного интервала ДБФ соотношение, наблюдавшееся для чистых НЦ (таблица). Иначе говоря, возникшая после удаления растворителя система наиболее прочных Н-связей OH···OH и OH···O между фрагментами цепей НЦ сохраняется и в пластифицированных НЦ, причем наблюдавшаяся в исходных ВНЦ и ННЦ разница величин A_{max}/A_{3440} остается в составах с ДБФ (рис. 3).

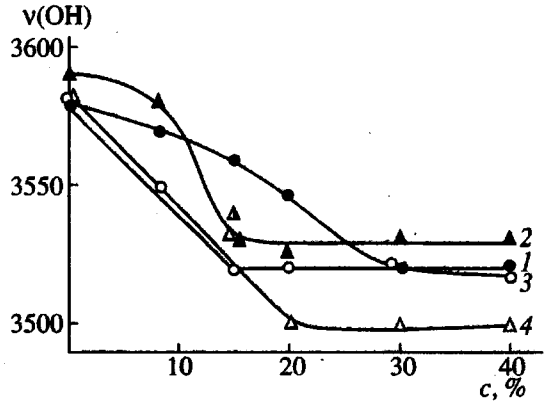

Рис. 2. Смещение максимума полосы ν(OH) в спектрах образцов композиций ННЦ + ДБФ (*1*, *3*), ВНЦ + ДБФ (*2*, *4*), полученных вальцеванием (*1*, *2*) и из раствора в ацетоне (*3*, *4*).

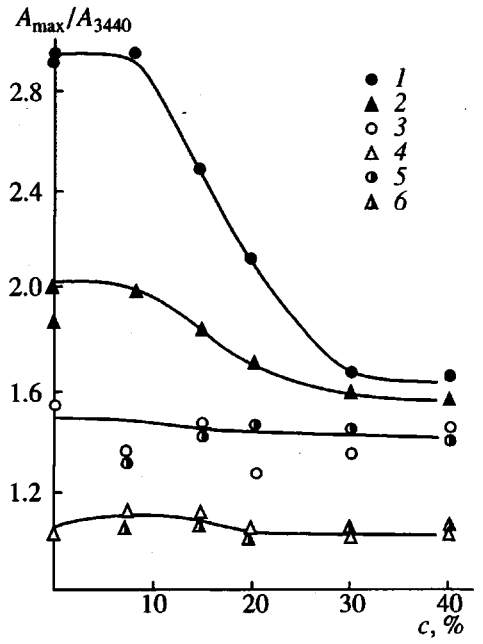

Рис. 3. Изменение отношения оптических плотностей полосы ν(OH) A_{max}/A_{3440} в спектрах образцов композиций ННЦ + ДБФ (*1*, *3*), ВНЦ + + ДБФ (*2*, *4*), ННЦ + ДБФ + ПЭО (*5*), ВНЦ + + ДБФ + ПЭО (*6*), полученных вальцеванием (*1*, *2*) и из раствора в ацетоне (*3* - *6*).

Введение пластификатора вальцеванием сопровождается уже упомянутой постепенной перестройкой водородных связей ННЦ с увеличением доли Н-связывания НЦ типа OH···OH и OH···O (рис. 3). Аналогично, но в меньшей степени, этот процесс проходит в системе ВНЦ + ДБФ (рис. 3), что также свидетельствует о меньшей однородности ВНЦ.

Характерчо, что введение ДБФ в НЦ сопровождается некоторым "антипластификационным" эффектом: увеличение доли сильных межмолекулярных связей типа OH···OH ведет к образованию межцепных узлов, увеличение доли внутримолекулярных водородных связей типа $O_3O\cdots O_5$ между соседними глюкопиранозными звеньями несколько "ожестчает" фрагменты макромолекул. Степень антипластфикации, очевидно, больше для НЦ с меньшими СЗ.

Присутствие ПЭО не влияет на наблюдаемые эффекты конформационных изменений и перестройки водородного связывания (рис. 1, 3) вследствие его малого содержания в композиции. Это подтверждает ранее сделанное заключение [6] о том, что эффективность ПЭО как технологической добавки связана с его концентрированием на поверхности морфологических образований НЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clark D.T., Stephenson P.J., Heatley F.* // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1112; *Clark D.T., Stephenson P.J.* // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1295.
2. *Азанчеев Н.М., Сергеев Е.Н., Сопин В.Ф., Коваленко В.И., Белова Е.М., Марченко Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1001.
3. *Клочков В.В., Чичиров А.А., Кузнецов А.В., Каргин Ю.М., Аганов А.В., Конькин А.Л., Гарифзянов Г.Г., Марченко Г.Н.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 6. С. 1382.
4. *Коваленко В.И.* // Тез. Всесоюз. конф. "Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных". Чолпон-Ата, 1991. С. 198.
5. *Скирда Л.А., Косточко А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1253.
6. *Кузьмин А.А., Маклакова Л.Н., Косточко А.В., Коваленко В.И., Адаева В.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 57. № 3/4. С. 253.
7. *Жбанков Р.Г., Панов В.П.* Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах. Минск: Наука и техника, 1988. С. 186.
8. *Коваленко В.И., Мухамадеева Р.М., Маклакова Л.Н., Густова Н.Г.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 4. С. 59.
9. *Тарчевский И.А., Марченко Г.Н.* Биосинтез и структура целлюлозы. М.: Наука, 1985. С. 204.
10. *Нугманов О.К.* Частное сообщение.
11. *Brodman B.W., Devine M.P., Gürbarg M.T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 2. P. 569; *Brodman B.W., Devine M.P., Gurbarg M.T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 3. P. 943.

Molecular Structure Heterogeneity and Distribution of Dibutyl Phthalate in Cellulose Nitrates as Evidenced by IR Spectroscopy

V. I. Kovalenko, A. A. Kuz'min, V. A. Mazitova, and L. N. Maklakova

Kazan State Technological University
ul. K. Marksa 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

Abstract – IR data showed that distribution of a plasticizing agent, dibytyl phthalate, in a cellulose nitrate matrix was controlled by heterogeneity of its molecular structure. Spectral characteristics such as width of bands of stretching oscillations ν(NO_2) and optical densities of a complex band of stretching oscillations ν(OH) of cellulose nitrate were measured. To estimate the heterogeneity of molecular structure and the inhomogeneous distribution of a plasticizing agent in cellulose nitrates, relative contents of hydrogen bonds of various types were evaluated. The distribution of a plasticizing agent in cellulose nitrate was shown to be controlled by nitration conditions, which were responsible for the heterogeneity of the molecular structure of the polymer.