

УДК 541.64:532.135:547.458.82

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ НЕЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1995 г. А. Н. Красовский, Д. Н. Поляков, С. С. Мнацаканов

Санкт-Петербургский институт кино и телевидения  
191126 Санкт-Петербург, ул. Правды, 13

Поступила в редакцию 05.07.94 г.

Рассмотрен спектрофотометрический способ определения параметров распределения первичных и вторичных гидроксильных групп, а также содержания связанной кислоты в неполных триацетатах целлюлозы (концентрация кислоты 59 - 61.5%). Метод состоит в регистрации ИК-спектров поглощения растворов полимера в области 3300 - 3700  $\text{cm}^{-1}$ , разложении мультиплета  $\nu_{\text{OH}}$  валентных колебаний гидроксильных групп на индивидуальные компоненты, их отнесении к соответствующим положениям в глюкокорианозных звеньях макроцепи, расчете интегральных интенсивностей  $A_i$  и параметров  $A_1/(A_3 + A_4)$  и  $A_3/A_4$ , характеризующих соответственно соотношения между первичными (C-6) и вторичными (C-2 и C-3), а также между вторичными гидроксильными группами C-2 и C-3 полимера. Для лабораторных и промышленных образцов триацетата целлюлозы, синтезированных гетерогенным и гомогенным способами с применением уксусной и муравьиной кислот на стадии активации целлюлозы, показано, что распределение гидроксильных групп сводится к двум случаям:  $A_1/(A_3 + A_4) \geq 0.5$  и к промежуточному варианту  $A_1/(A_3 + A_4) \approx 0.5$ , который может быть отнесен к гетерогенному способу получения полимера. Изучено реологическое поведение макромолекул неполных триацетатов целлюлозы в разбавленных и умеренно концентрированных растворах протонодонорных растворителей (метиленхлорид, хлороформ, смесь метиленхлорида и этанола (9 : 1)) в зависимости от параметров распределения гидроксильных групп полимера. Относительное изменение эффективного гидродинамического объема макромолекул в изученных растворителях определяется соотношением между первичными и вторичными гидроксильными группами. Симметричное изменение характеристической, динамической и приведенной вязостей в растворах полимера для образцов со статистическим распределением гидроксильных групп в макроцепи является следствием изменения протекаемости и равновесной жесткости макромолекулярного клубка. Сдвиг распределения первичных и вторичных гидроксильных групп относительно статистического распределения этих групп в макроцепи приводит к существенным изменениям вязкости растворов полимера.

Гидродинамическое поведение макромолекул неполных ТАЦ ( $\bar{\gamma} = 2.7 - 2.9$ ) в разбавленных растворах протонодонорных растворителей [1 - 3] обусловлено, как известно [4, 5], зависимостью размеров сегмента Куна от природы растворителя, а также от концентрации гидроксильных групп и их распределения в макроцепи [6, 7]. Переход от разбавленных к умеренно концентрированным растворам ТАЦ приводит к заметным отклонениям вязкости полимера в сравнении с растворами типичных гибкоцепных макромолекул в термодинамически хороших растворителях [4].

Особый интерес вызывает проблема распределения остаточных первичных и вторичных гидроксильных групп в макроцепи ТАЦ [7]. Для макромолекул, содержащих конечное число сегментов Куна ( $N = 10 - 20$ , степень полимеризации 300 - 600), проявление скейлинговых эффектов в растворах вблизи  $L \sim \zeta$  ( $L$  - размер решетки,  $\zeta$  - корреляционная длина [8]) можно непосредственно связать с фрактальными свойствами [9], которые

в свою очередь, вероятно, определяются распределением первичных и вторичных гидроксильных групп в макроцепи ТАЦ [6, 7]. Исследование структуры ТАЦ с различным распределением гидроксильных групп в растворах в широком интервале концентраций полимера вязкостным и спектроскопическим методами позволяет установить связь между переходами типа фрактал- $d_f$ -фрактал- $d_f$  [8, 9], химическим строением макромолекул, способом получения ТАЦ [10, 11] и рядом конкретных технических приложений, обусловленных реологическими характеристиками ТАЦ в таких протонодонорных растворителях, как метиленхлорид (МХ), хлороформ (ХФ) и смеси МХ-этанол.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали промышленные образцы ТАЦ предприятий "Agfa Gevaert, Leverkusen Martzel" (Germany), "Свема" (Шостка, Украина), "Гасма" (Казань, Россия), полученные гетерогенным и гомо-

**Таблица 1.** Содержание связанной уксусной кислоты  $c_k$ , распределение первичных и вторичных гидроксильных групп, характеристическая  $[\eta]_0$ , динамическая  $\eta$  и приведенная  $\eta/c$  вязкости промышленных образцов ТАЦ (степень полимеризации 300) в МХ, ХФ и в смеси МХ-этанол (9 : 1), 298 К

| Образец, № | Характеристика образца            | $c_k$ , %     | $A_1/(A_3 + A_4)$ | $A_3/A_4$ | [ $\eta]_0$ , дл/г |     |               | $\eta \times 10^{-2}$ , Па с |               | $\eta/c$ , Па с дл г <sup>-1</sup> |               |
|------------|-----------------------------------|---------------|-------------------|-----------|--------------------|-----|---------------|------------------------------|---------------|------------------------------------|---------------|
|            |                                   |               |                   |           | МХ                 | ХФ  | смесь МХ-ЭтOH | МХ                           | смесь МХ-ЭтOH | МХ                                 | смесь МХ-ЭтOH |
| 1          | Неомыленный, гетерогенный способ  | 61.9<br>62.1* | 0.51              | 0.45      | 3.3                | —   | 2.8           | 12.3                         | 10.7          | 3.1                                | 2.7           |
| 2          | Частично омыленный "Agfa Gevaert" | 60.6<br>60.3* | 0.57              | 0.38      | 2.4                | 1.2 | 1.8           | 8.9                          | 4.8           | 2.3                                | 1.1           |
| 3          | Частично омыленный "Свема"        | 60.1<br>60.1* | 0.47              | 0.31      | 2.1                | 1.2 | 1.5           | 17.0                         | 5.5           | 4.2                                | 1.4           |
| 4          | Частично омыленный "Свема"        | 60.5<br>60.3* | 0.20              | 2.90      | 2.2                | 2.0 | 2.1           | 32.0                         | 8.9           | 7.7                                | 1.9           |
| 5          | Гомогенный "Тасма"                | 60.3          | 0.60              | 0.50      | —                  | —   | —             | —                            | —             | —                                  | —             |

Примечание. По методу [14] для образца 3  $c_k = 60.0\%$ ; значения  $\eta$  и  $\eta/c$  приводятся для  $c = 3.0 \pm 0.1\%$ . Для образца 5 вязкость 12.5%-ного раствора в смеси МХ-этанол (9 : 1) по методу [15] равна 36 с.

\* По методу [16].

генным способами [10] (табл. 1 - 3), а также ряд лабораторных образцов, синтезированных методом  $\beta$ -радиолиза [12] исходного образца ТАЦ ( $\bar{\gamma} = 2.82$ , степень полимеризации 300) (табл. 2) и с использованием муравьиной кислоты на стадии активации целлюлозы [6, 11]. Растворы ТАЦ в МХ, ХФ и смеси МХ с этанолом в массовом соотношении 9 : 1 для измерения вязкости методами капиллярной и ротационной вискозиметрии готовили

**Таблица 2.** Характеристики лабораторных образцов ТАЦ со статистическим распределением гидроксильных групп ( $A_1/(A_3 + A_4) = 0.5$ ) в макроцепи ( $c_k = 60.1 - 60.5\%$ )

| Образец, № | Доза, Мрад | Степень полимеризации | Число сегментов Куна $N$ | [ $\eta]_0$ , дл/г |      |          |
|------------|------------|-----------------------|--------------------------|--------------------|------|----------|
|            |            |                       |                          | МХ                 | ХФ   | МХ + NaF |
| 6          | —          | 578                   | 19                       | 3.0                | 1.5  | 2.6      |
| 7          | 0          | 300                   | 10                       | 2.6                | 1.2  | 2.5      |
| 8          | 5          | 195                   | 6                        | 1.7                | 0.80 | 1.7      |
| 9          | 10         | 80                    | 3                        | —                  | 0.33 | —        |
| 10         | 30         | 66                    | 2                        | —                  | 0.27 | —        |
| 11         | 90         | 42                    | 1                        | —                  | 0.17 | —        |

Примечание. Образец 7 синтезирован гетерогенным способом [10] и идентичен образцу 3 (табл. 1). Образцы 8 - 11 получены  $\beta$ -радиолизом [12] образца 7. Концентрация NaF в смеси с МХ - 0.0028 мас. % [17].

в интервале концентраций полимера  $c = 0.1 - 6.0\%$  или значений параметра  $[\eta]_0 c = 0.1 - 12$  [3]. Растворители очищали от примесей тщательной ректификацией [7].

Относительную  $\eta_{\text{отн}}$  и характеристическую  $[\eta]_0$  вязкости растворов ТАЦ измеряли на вискозиметрах Уббелоде [13], среднее значение скорости сдвига растворителей составляло  $120 - 140$  с<sup>-1</sup>, а время истечения  $100 - 150$  с, 298 К. Измерения динамической вязкости проводили на ротационном вискозиметре "Реотест-2" для растворов ТАЦ с концентрацией 3.0% в интервале напряжений сдвига  $\tau = 16 - 200$  Па. Погрешность измерений  $\leq 4\%$ .

#### Степень замещения и распределение первичных и вторичных гидроксильных групп в неполных триацетатах целлюлозы

Расчет параметров  $\Sigma A_i$  и  $A_1/(A_3 + A_4)$ ,  $A_3/A_4$ , характеризующих соответственно содержание связанной уксусной кислоты  $c_k$ (%) и распределение первичных и вторичных гидроксильных групп в полимерных образцах ( $c_k = 50.0 - 61.5\%$ ) проводили на основе метода [7]. Этот метод заключается в количественном анализе распределения интегральных интенсивностей полос поглощения первичных (C-6) и вторичных (C-2, C-3) гидроксильных групп в ИК-спектрах растворов ТАЦ в МХ в области  $3300 - 3700$  см<sup>-1</sup> (рис. 1, 2).

ИК-спектры поглощения образцов ТАЦ в растворе МХ, тщательно очищенном от следов этанола [7], регистрировали в компенсационном

режиме на спектрофотометрах "Perkin-Elmer" (модель 1720X) и "Specord IR-75" в кюветах толщиной 500 - 1000 мкм; концентрация раствора составляла  $3.0 \pm 0.2\%$ . Спектрофотометрические данные в координатах  $D$  (оптическая плотность) -  $v$ , (волновое число) с шагом  $\Delta v = 2.5 - 5.0 \text{ см}^{-1}$  ( $j = 100 - 120$ ) использовали для расчета интегральных интенсивностей  $A_i$  индивидуальных полос поглощения валентных колебаний первичных ( $3660 \text{ см}^{-1}$ ) и вторичных ( $3530$  и  $3450 \text{ см}^{-1}$ ) гидроксильных групп ТАЦ, интегральной интенсивности мультиплета  $v_{\text{OH}}(\Sigma A_i)$  – параметров, которые могут быть получены в результате разложения сложного спектрального контура  $v_{\text{OH}}$  [6, 7] (рис. 2a - 2b).

В результате разложения сложного спектрального контура  $v_{\text{OH}}$  [7], определения интегральных интенсивностей  $A_i$  индивидуальных полос поглощения валентных колебаний первичных и вторичных гидроксильных групп ТАЦ, а также их надежного отнесения к соответствующим положениям С-6, С-2 и С-3 [6, 7] были рассчитаны параметры  $A_1/(A_3 + A_4)$ ,  $A_3/A_4$ , характеризующие распределение гидроксильных групп в макромолекулах ТАЦ, а также значения  $c_k$ :

$$c_k(\%) = 62.5 - k \sum A_i, \quad (1)$$

где 62.5 – предельное содержание связанной уксусной кислоты в полимере [16], а  $\sum A_i$  – интегральная интенсивность мультиплета  $v_{\text{OH}}$  в ИК-спектрах растворов ТАЦ (рис. 3). Параметр  $k$  определяется толщиной кюветы  $l$  и концентрацией полимера  $c$  в растворе МХ, он может быть рассчитан как

$$k = 0.138/(cl). \quad (2)$$

Справедливость соотношений (1), (2) и надежность метода [7] установлены на примере широкого ряда промышленных и лабораторных образцов ТАЦ [7, 18] (табл. 1, рис. 1 - 3). Сравнение значений параметра  $c_k$ , определенных спектрофотометрическим [7] и независимым аналитическим [16] методами для одних и тех же образцов ТАЦ, демонстрирует их удовлетворительное согласие (табл. 1).

Линейная зависимость  $c_k$  от  $\sum A_i$ , как следует из рис. 3, выполняется с достаточной точностью в интервале значений  $c_k = 59 - 61.5\%$ . Погрешность определения  $c_k$  составляет 0.3%, а параметров  $A_1/(A_3 + A_4)$  и  $A_3/A_4$  не более 10 - 15% (табл. 1).

Возможные типы распределения гидроксильных групп в высокозамещенных ацетатах целлюлозы сводятся к двум простым случаям:  $A_1/(A_3 + A_4) > 0.5$  (обогащение первичными в положении С-6) и  $A_1/(A_3 + A_4) < 0.5$  (обогащение вторичными в положениях С-2 и С-3) (рис. 2a, 2b). Промежуточные варианты распределения гидроксильных групп обусловлены вариацией параметра  $A_3/A_4$ : для  $A_3/A_4 < 1$  – среди вторичных гидро-

Таблица 3. Распределение первичных и вторичных гидроксильных групп и вязкость 12.5%-ных растворов промышленных образцов ТАЦ ("Тасма", гомогенный способ [10]) в смеси МХ : этанол = 9 : 1

| Образец, № | Вязкость по методу [15], с | $c_k$ , % | $A_1/(A_3 + A_4)$ | $A_3/A_4$ |
|------------|----------------------------|-----------|-------------------|-----------|
| 12         | 17                         | 60.0      | 0.30              | 0.10      |
| 13         | 22                         | 60.0      | 0.60              | 0.60      |
| 14         | 35                         | 60.9      | 0.50              | 0.40      |

сильных групп преобладают группы в положении С-3; для  $A_3/A_4 > 1$  – преобладают группы в положении С-2 [7].

Среди возможных вариантов распределения гидроксильных групп в полимере необходимо выделить особый случай, когда концентрация первичных (в положении С-6) вдвое ниже суммарной концентрации вторичных (в положениях С-2 и С-3) [7]. К этому варианту распределения гидроксильных групп в макроцепи ТАЦ, который может быть назван статистическим [7] –  $A_1/(A_3 + A_4) \approx 0.5$ , следует отнести образцы 1 - 3 и 5 (табл. 1, рис. 2б). В образцах 2, 3 и 5 (табл. 1), 6 - 11 (табл. 2), 12 - 14 (табл. 3), также характери-

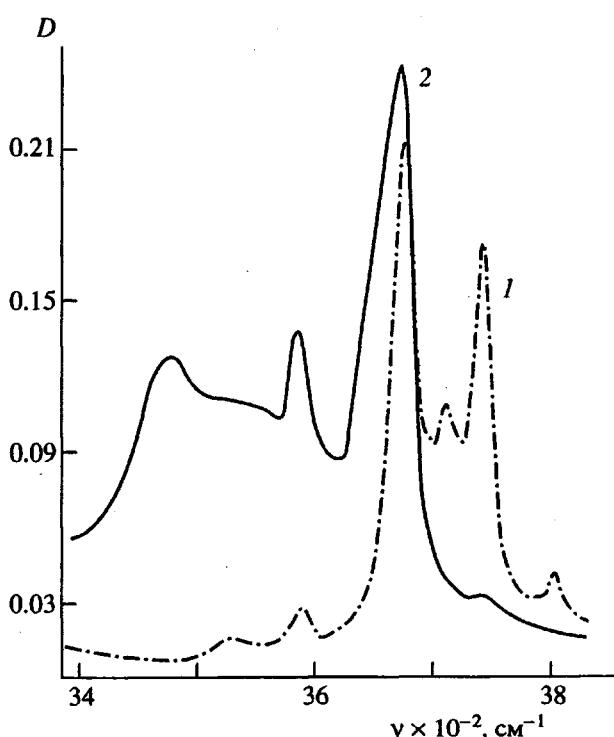
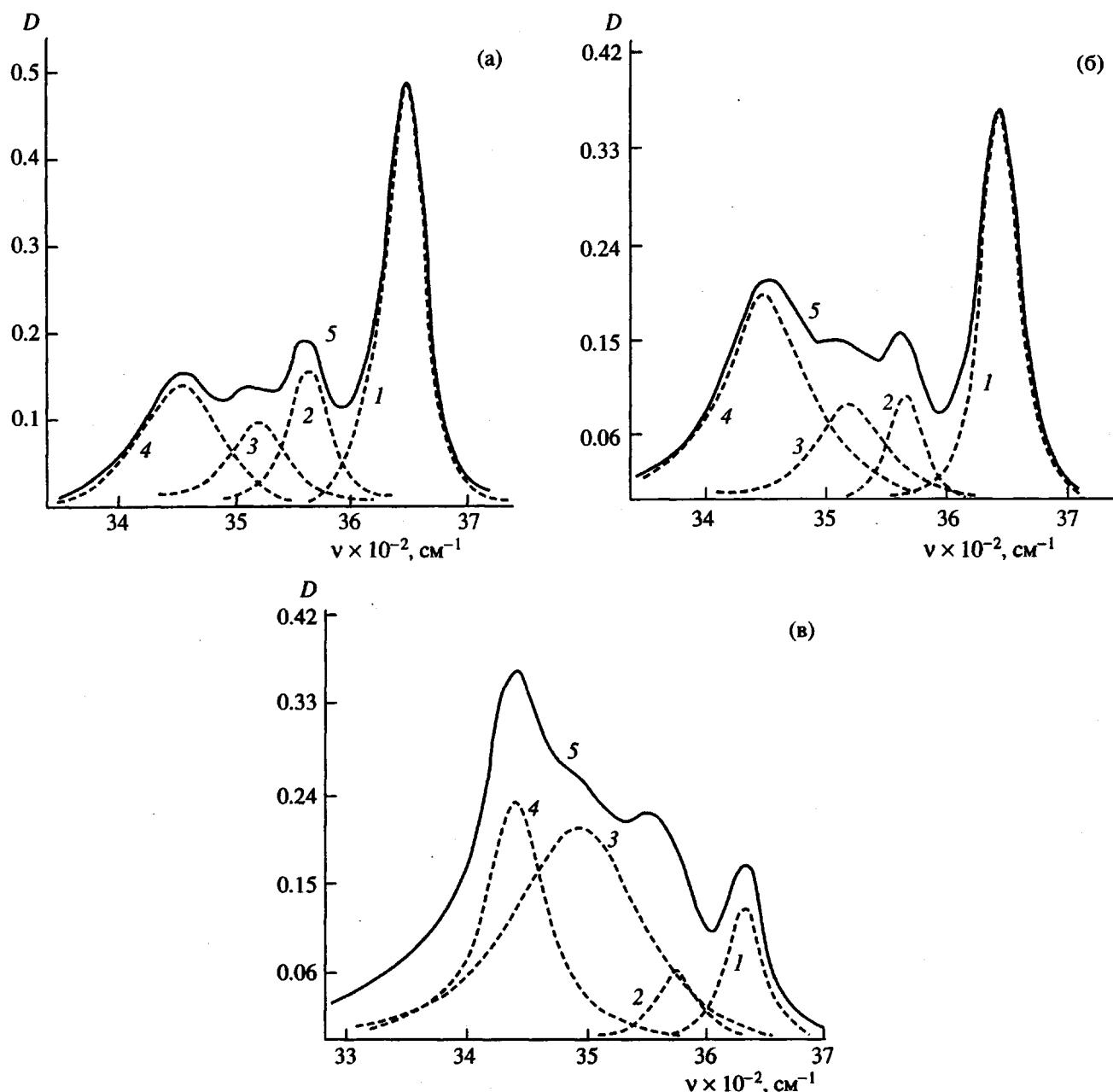


Рис. 1. ИК-спектры поглощения МХ (1), раствора ТАЦ в МХ (2) в области  $3400 - 3800 \text{ см}^{-1}$ ; 2 – компенсационный спектр образца 2 ( $c_k = 60.6\%$ , табл. 1), концентрация 3%, кювета 0.051 см КВр.



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов ТАЦ в МХ в области  $3300 - 3700 \text{ см}^{-1}$  в координатах  $D-\nu$ . Показано разложение мультиплета  $\nu_{\text{OH}}$  валентных колебаний гидроксильных групп на индивидуальные компоненты (1 - 4). 5 — суммарная кривая поглощения. Образцы: а — лабораторный, синтезированный с применением муравьиной кислоты на стадии активации целлюлозы по способу [11] ( $c_k = 60.6\%$ ,  $A_1/(A_3 + A_4) = 1.0$ ); б — частично омыленные промышленные — “Agfa Gevaert” ( $c_k = 60.6\%$ ,  $A_1/(A_3 + A_4) = 0.57$ ); в — “Свема” ( $c_k = 60.5\%$ ,  $A_1/(A_3 + A_4) = 0.2$ ) (табл. 1, образцы 2, 4); концентрация полимера в растворе 3%, кювета 0.1 см КВг.

зуемых статистическим распределением групп, содержание связанной уксусной кислоты практически неизменно и составляет 60.0 - 60.9%.

Для образца 4 обнаружено заметное обогащение вторичными гидроксильными группами (в положении С-2 [6, 7]) по отношению к первичным, или другое, отличное от статистического, распределение (табл. 1, рис. 2в).

Статистическое распределение первичных и вторичных гидроксильных групп ТАЦ реализуется, как было показано нами ранее [7], в лабораторных и промышленных условиях для гетерогенного и гомогенного способов получения полимера при активации целлюлозы уксусной кислотой и ацилировании стандартными смесями реагентов [10], реологические характеристики соответствующих образцов представлены на

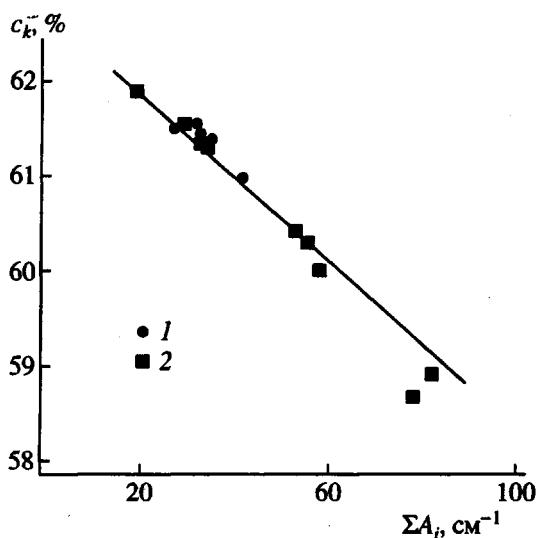


Рис. 3. Зависимость содержания связанный уксусной кислоты  $c_k$  от интегральной интенсивности  $\Sigma A_1$  мультиплета  $\nu_{\text{OH}}$  валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектрах лабораторных (1) и промышленных (2) образцов ТАЦ ( $c_k = 59 - 61.5\%$ ); 3%-ные растворы полимера в МХ, кювета 0.1 см КВг.

рис. 4 и 5. Замена уксусной кислоты на муравьиную на стадии активации приводит к существенным изменениям в распределении первичных и вторичных гидроксильных групп, причем распределение можно регулировать температурой активации и временем ацилирования – лабораторные образцы ТАЦ с параметрами  $A_1/(A_3 + A_4) = 0.1 - 1.0$  и  $A_3/A_4 = 0.5 - 1.0$  [18] (гидродинамические характеристики представлены на рис. 6).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количественный анализ концентрационных зависимостей относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  растворов ТАЦ в МХ, ХФ, смеси МХ и этанола (9 : 1) может быть выполнен на основе соотношения [2, 3]

$$\ln \eta_{\text{отн}} = ([\eta]_0 c)^\alpha = (Vn)^\alpha, \quad (3)$$

где  $V$  – эффективный гидродинамический объем макромолекулы,  $n$  – число молекул в единице объема,  $\alpha$  – показатель степени, равный единице в области разбавленных растворов ТАЦ, и  $\alpha < 1$  при  $[\eta]_0 c = 2 - 9$ . Для разбавленных растворов ТАЦ (образцы 6 - 11 со статистическим распределением первичных и вторичных гидроксильных групп в макроцепи) (табл. 2) наблюдается линейная зависимость  $\ln \eta_{\text{отн}}$  от концентрации  $c$  полимера в растворе в ХФ в области значений параметра  $[\eta]_0 c \leq 2$  (рис. 4). Для этих образцов ТАЦ (степень полимеризации 42 - 578) полученные значения  $[\eta]_0$  (ХФ) удовлетворяют соотношению Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta]_0(\text{дл}/\text{г}) = 1.4 \times 10^{-5} M_n$ ,

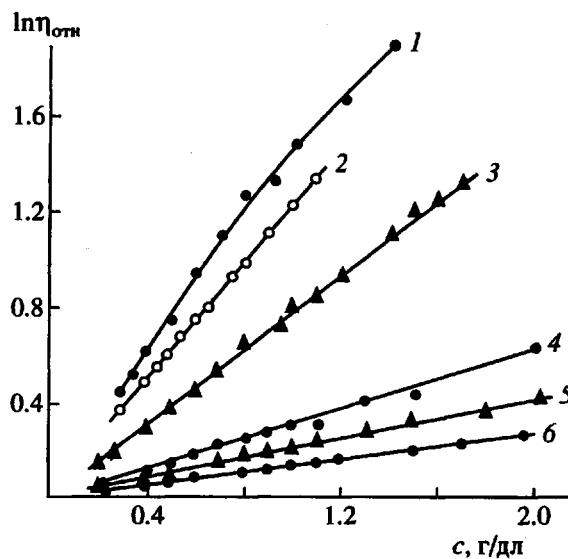


Рис. 4. Зависимости относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  растворов ТАЦ (1 - 6) в ХФ от концентрации  $c$  (г/дл) полимера в полулогарифмических координатах  $\ln \eta_{\text{отн}} - c$ ; лабораторные образцы ( $c_k = 60.1 - 60.5\%$ ,  $A_1/(A_3 + A_4) \approx 0.5$ ). Степень полимеризации 578 (1), 300 (2), 195 (3), 80 (4), 66 (5) и 42 (6); 298 К.

[4, 13] и, следовательно, состояние макромолекул ТАЦ в растворе при данном типе распределения первичных и вторичных гидроксильных групп в макроцепи соответствует протекающему клубку [4, 9] (табл. 2). Число куновских сегментов  $N$  для макромолекул ТАЦ со степенью полимеризации 42 - 578 конечно ( $N \leq 20$ ) и в промежуточном случае (степень полимеризации 300), отвечающем промышленным образцам неполных ТАЦ (табл. 1), соответствует незавершенному макромолекулярному клубку ( $N = 10$ ) [4, 9, 13]. Поэтому гидродинамическое поведение таких макромолекул в протонодонорных растворителях (МХ, смесь МХ–этанол, ХФ) в области умеренно концентрированных растворов при  $[\eta]_0 c = 2 - 9$  подобно олигомерным молекулам [19], поскольку показатель степени  $\alpha$  в соотношении (3) лежит в пределах 0.85 - 0.90 [3] (рис. 5).

При переходе от ХФ к смеси МХ–этанол и МХ в растворах ТАЦ (табл. 1, образец 3) обнаруживаются заметные изменения гидродинамического объема  $V$  макромолекул. Представленные зависимости относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  ТАЦ от концентрации полимера  $c$  в растворе в координатах  $\lg \ln \eta_{\text{отн}} - \lg c$  в соответствии с выражением (3) показывают, что макромолекулы занимают больший гидродинамический объем в МХ и меньший в ХФ:  $V(\text{MX}) > V(\text{MX-этанол}) > V(\text{ХФ})$  (рис. 5). Изменения  $V$  макромолекул при замене МХ на ХФ (смесь МХ–этанол) следует связать с переходом от практически полностью вытянутой фор-

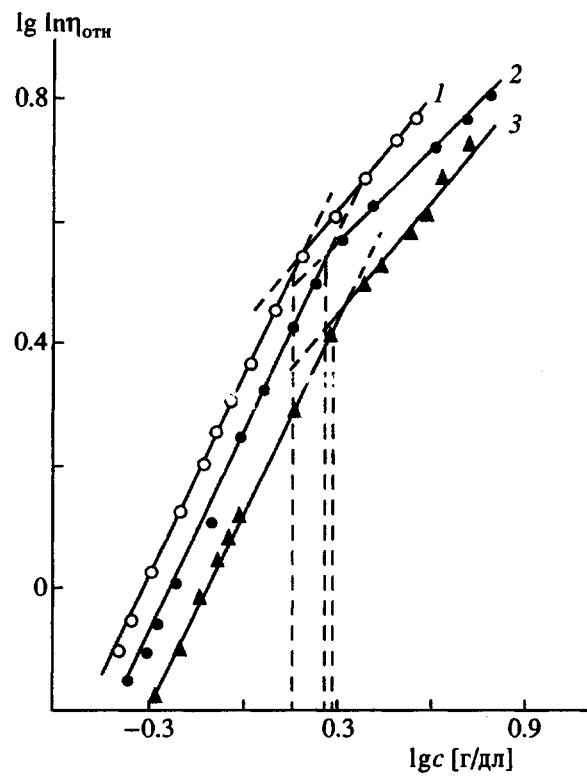


Рис. 5. Концентрационные зависимости относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  растворов ТАЦ в МХ (1), смеси МХ–этанол (9 : 1) (2) и ХФ (3) в координатах  $\lg \ln \eta_{\text{отн}} - \lg c$  [г/дл]; частично омыленный промышленный образец полимера,  $c_k = 60.1\%$  (табл. 1, образец 3); 298 К.

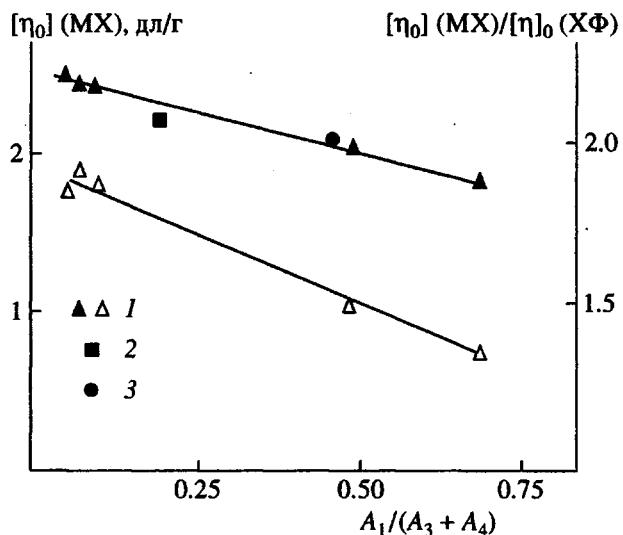


Рис. 6. Зависимости характеристической вязкости  $[\eta]_0$  в МХ и отношения характеристических вязкостей  $[\eta]_0(\text{MX})/[\eta]_0(\text{XФ})$  ТАЦ от параметра  $A_1/(A_3 + A_4)$  для лабораторных (1) и промышленных (2, 3) образцов полимера, полученных с использованием муравьиной (1) [6] и уксусной кислот (2, 3) на стадии активации целлюлозы; 298 К.

мы макроцепи (развернутая цепь,  $d = 1$  [9]) к частично изломанной форме (фрактальная размерность макромолекулы  $d = 3/2$  [8, 9]) вследствие специфического характера взаимодействия между молекулами ХФ (этанола) и карбонильными группами заместителей у атомов С-6 глюкопиранозных звеньев ТАЦ [2] в растворах ТАЦ в ХФ (смесь МХ–этанол). Удвоение эффективного гидродинамического объема  $V$  макромолекул в МХ по сравнению с ХФ достигается в результате относительного увеличения персистентной длины макромолекулы в 1.26 раза [4] (табл. 1, рис. 5).

При вариации соотношения между первичными и вторичными гидроксильными группами макроцепи и соответственно параметра  $A_1/(A_3 + A_4)$ , как следует из рис. 6, наблюдаются изменения эффективного гидродинамического объема  $V$  макромолекул ТАЦ. Например, для лабораторных образцов ТАЦ, синтезированных с применением муравьиной кислоты на стадии активации целлюлозы [11, 18], и некоторых промышленных образцов (табл. 1, образцы 3, 4) обнаружена антибатная зависимость между  $[\eta]_0$  (МХ) и параметром  $A_1/(A_3 + A_4)$ . Такая же зависимость характеристической вязкости  $[\eta]_0$  от параметра  $A_1/(A_3 + A_4)$  ( $A_1/(A_3 + A_4) = 0.1 - 1.0$ ;  $A_3/A_4 = 0.5 - 1.0$ ), однако только для лабораторных образцов ТАЦ [18] наблюдается в растворах ХФ (рис. 6, кривая 2).

Образцы 3 и 4 резко отличаются друг от друга и от лабораторных образцов ТАЦ ( $c_k = 60 - 61\%$ ,  $A_3/A_4 = 0.5 - 1.0$ ) не только соотношением между первичными и вторичными гидроксильными группами в макроцепи, но и по относительному обогащению вторичными С-2 в сравнении с С-3 (табл. 1). По этой причине для образца 4, в котором преобладают вторичные (С-2) над первичными (С-6) и вторичными (С-3), не обнаружено существенных различий в значениях характеристической вязкости  $[\eta]_0$  в МХ, ХФ и смеси МХ–этанол (табл. 1). Следует отметить, что неомыленный образец ТАЦ ( $c_k = 61.9\%$ ) в растворах МХ и смеси МХ–этанол также характеризуется практически неизменным значением  $[\eta]_0$ , однако по иной причине – вследствие низкого абсолютного содержания первичных и вторичных гидроксильных групп в макроцепи [1].

Усиление специфической сольватации карбонильных групп ацетильных заместителей ТАЦ молекулами протонодонорных растворителей при введении в раствор небольших количеств кислот Льюиса [17], например  $\text{NaF}$ , приводит к заметному снижению значений  $[\eta]_0$  (табл. 2). Однако относительный эффект снижения вязкости растворов ТАЦ в МХ в присутствии  $\text{NaF}$  по сравнению с растворами в чистом МХ зависит как от характера распределения гидроксильных групп в макроцепи, так и от ММ полимера. Эффект снижения вязкости выражен в случае статистическо-

го распределения гидроксильных групп ТАЦ (табл. 1, образцы 2 и 3, табл. 1, образцы 6 и 7) и отсутствует при обогащении цепи вторичными (С-2) гидроксильными группами (табл. 1, образец 4). Для статистического распределения гидроксильных групп в образцах 6 - 8 (табл. 2) обнаружен максимальный эффект уменьшения значений  $[\eta]_0$  при степени полимеризации 578 и минимальный - для степени полимеризации 195 (табл. 2). С повышением концентрации вторичных гидроксильных групп в макроцепи ТАЦ (табл. 16 образец 4) по сравнению со статистическим распределением гидроксильных групп (табл. 1, образец 2) не обнаружено заметного снижения значений  $[\eta]_0$  в растворах МХ, содержащих добавки NaF.

#### Приближение кластерной решеточной модели

В рамках кластерной модели растворов полимеров [8] плотность узлов кластера  $\rho$  на решетке со стороной  $L$  равна  $\rho = L^d$ , где  $d$  - фрактальная размерность макромолекулы [9, 20]. Следуя [21], можно показать, что размер решетки  $L$  связан с параметром  $[\eta]_0 c$  и относительной вязкостью  $\eta_{\text{отн}}$  раствора ТАЦ соотношением

$$L = \ln \eta_{\text{отн}} / ([\eta]_0 c). \quad (4)$$

Рисунок 7 иллюстрирует зависимость  $\rho(L)$  как функцию параметра  $[\eta]_0 c$  в диапазоне значений аргумента 0.2 - 12 для  $d = 3/2$  (протекаемого жесткоцепного клубка [4, 8, 9]). Для растворов ТАЦ (табл. 1, образец 3) в МХ и ХФ переход от одного типа подрешетки, отвечающего разбавленным и полуразбавленным растворам полимера ( $[\eta]_0 c \leq 3.5$ ) к другому типу, соответствующему умеренно концентрированным растворам ТАЦ, наблюдается в интервале значений параметра  $[\eta]_0 c = 3.5 - 8.0$ . Корреляционная длина  $\zeta$  соответствует минимальному значению плотности узлов кластера  $\rho(L)$  [8, 20],  $[\eta]_0 c = 8$  (рис. 7). Вероятность протекания  $p$ , согласно работе [20], равна  $p = p_c + p^{5/2}$ , где  $p_c \approx 0.31$  для трехмерных систем в приближении простой кубической решетки. Нетрудно показать, что для  $[\eta]_0 c = 8$   $p = 0.49$  и, следовательно, система ТАЦ-растворитель в заметной степени удалена от порога протекания, равного  $p = 1 - p_c \approx 0.69$  [20], которому при  $[\eta]_0 c \geq 9$  (МХ) соответствует переход в гель [22] и образование переколяционного кластера [8, 20] (рис. 7).

Резкое нарастание относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  и плотности узлов максимального кластера  $\rho(L)$ , обусловлено агрегацией макромолекул и наблюдается в растворах ТАЦ в МХ и ХФ в интервале значений параметра  $[\eta]_0 c = 8 - 12$  (рис. 5, 7). Агрегация макромолекул и образование мезофазы в растворах полимера фиксируются спектроскопическими методами [3] при  $[\eta]_0 c = 7$  (МХ). Концентрация анизотропных надмолекулярных образований резко возрастает [23] в интервале значений

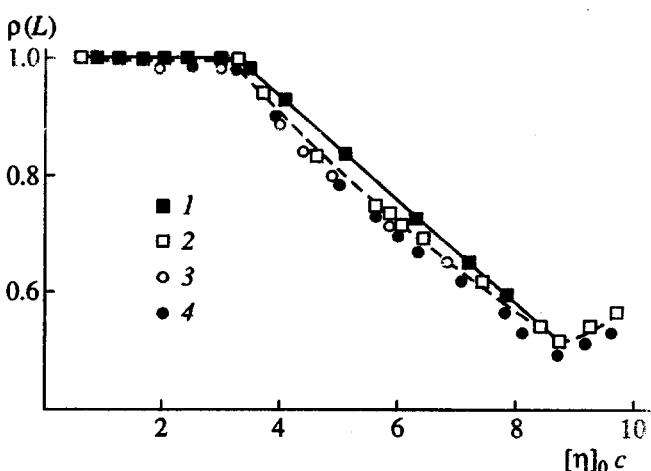


Рис. 7. Плотность узлов  $\rho(L)$  кластера максимального размера как функция параметра  $[\eta]_0 c$  по вязкостным данным для растворов ТАЦ в МХ (1) и ХФ (2 - 4). 1, 2 - промышленные; 3, 4 - лабораторные образцы полимера. Степень полимеризации 300 (1, 2), 578 (3) и 195 (4);  $A_1/(A_3 + A_4) \approx 0.5$ ; 298 К.

$[\eta]_0 c = 7 - 12$  (рис. 7). Теоретические данные [8] предсказывают максимальную протяженность и минимальную плотность переходного слоя вблизи корреляционной длины  $\zeta$ , что согласуется с результатами спектроскопического изучения структуры граничных слоев полимера на межфазной границе раздела растворов ТАЦ в МХ-твердое тело [23]: минимальной плотности переходного полимерного слоя соответствует значение параметра  $[\eta]_0 c = 7 - 9$  (рис. 7).

#### Динамическая вязкость растворов ТАЦ

Распределение первичных и вторичных гидроксильных групп в макроцепи ТАЦ оказывает заметное влияние на значения динамической  $\eta$  и приведенной  $\eta/c$  вязкостей, а также на характер зависимости  $\eta(t)$  в ряду образцов 1 - 4 (табл. 1, рис. 8). В растворах МХ и смеси МХ-этанол значения  $\eta$  и  $\eta/c$  минимальны для образца ТАЦ "Agfa Gevaert" (табл. 1, образец 2) и максимальны в случае образца ТАЦ (табл. 1, образец 4), обогащенного вторичными гидроксильными группами (рис. 8). Для неомыленного образца ТАЦ (табл. 1, образец 1), как следует из полученных данных, значения  $\eta$  и  $\eta/c$  довольно близки друг к другу, причем зависимость  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  в изученном интервале значений  $\tau$  выражена слабо.

Сопоставление полученных значений  $\eta$  и  $\eta/c$  показывает, что их уменьшение при переходе от растворов ТАЦ в МХ к смеси МХ-этанол обусловлено, за исключением образца 4, изменением соответствующих величин  $[\eta]_0$  и  $[\eta]_0 c$  (рис. 8, табл. 1). Так, например, для неомыленного образца полимера (табл. 1, образец 1) значения  $[\eta]_0$

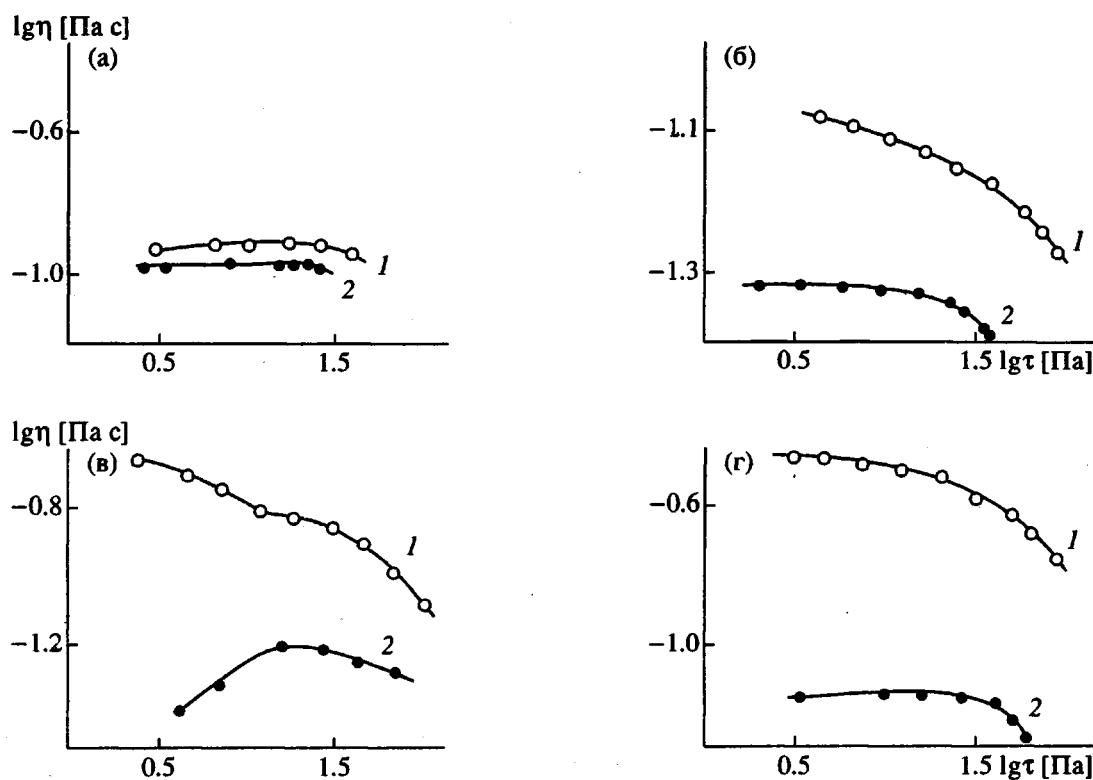


Рис. 8. Зависимости динамической вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  для растворов ТАЦ в МХ (1) и смеси МХ-этанол (9 : 1) (2). Образцы 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) (табл. 1); концентрация 3%; 298 К.

в МХ и смеси МХ-этанол различаются незначительно, также незначительно отличаются друг от друга и величины  $\eta$  в этих растворителях.

Симметричное изменение  $\eta$ ,  $\eta/c$  и  $[\eta]_0$  для образцов ТАЦ, отнесенных к статистическому распределению первичных и вторичных гидроксильных групп ( $A_1/(A_3 + A_4) = 0.5$ ) в макроцепи является следствием изменения степени протекаемости макромолекулярного клубка и его равновесной жесткости [24]. В растворителях, которые эффективно сольватируют на молекулярном уровне карбонильные группы ацетильных заместителей и способны к образованию межмолекулярных Н-связей типа  $C=O \dots H-O$  ( $HCl_3C$ ) и разрушению внутрицепных Н-связей в макроцепи ТАЦ [1 - 3], размеры макромолекул уменьшаются и снижаются значения  $\eta$  (ХФ, смеси МХ-этанол). Увеличение жесткости и размеров макромолекул ТАЦ из-за электростатического отталкивания на уровне сегментов [4] в растворах МХ связано с неспособностью молекул этого растворителя к разрушению внутрицепных Н-связей в макромолекулах ТАЦ [1].

Аналогичное повышение жесткости макромолекул и их размеров достигается при обогащении макроцепи ТАЦ вторичными гидроксильными группами (табл. 1, образец 4) (рис. 8). В этом случае практически отсутствуют различия в значе-

ниях  $[\eta]_0$  в МХ, смеси МХ-этанол и наблюдается заметное повышение значений  $\eta$  и  $\eta/c$  по сравнению с образцами 1 - 3 (МХ) и 2, 3 (МХ-этанол) (табл. 1, рис. 8). Рост вязкости растворов полимера (образец 4) в МХ по сравнению с растворами в смеси МХ-этанол, вероятно, связан в этом случае с эффектами гелеобразования [4, 22] при  $[\eta]_{0c} \approx 10$  (рис. 7).

И наконец, отметим, что взаимосвязь между вязкостью растворов ТАЦ в смеси МХ-этанол и характером распределения гидроксильных групп в макроцепи прослеживается и для образцов полимера, полученных гомогенным способом [10]. В этом случае сдвиг распределения первичных и вторичных гидроксильных групп относительно статистического распределения этих групп также приводит к существенным изменениям вязкости (табл. 3).

Термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул неполных ТАЦ ( $c_k = 59 - 61.5\%$ ) в протонодонорных растворителях обусловлена не только специфическим характером межмолекулярного взаимодействия между карбонильными группами ацетильных заместителей макроцепи и подвижными атомами водорода молекул ХФ и этанола [1 - 3], но также определяется концентрацией первичных и вторичных гидроксильных групп и их относительным распределением в по-

ложениях С-6, С-2 и С-3 неполностью замещенных глюкопиранозных циклов ТАЦ [6, 7]. Следовательно, учет параметров  $A_1/(A_3 + A_4)$  и  $A_3/A_4$ , характеризующих распределение гидроксильных групп в макромолекулах, необходим для адекватного анализа реологического поведения растворов ТАЦ, полученных гетерогенным и гомогенным способами.

Традиционные способы промышленного получения полимера приводят [6, 7, 18] к статистическому распределению гидроксильных групп (табл. 1 - 3), что в существенной степени (наряду с другими характеристиками, такими как природа исходного сырья, ММ и т.д. [10, 15]) предопределяет реологические характеристики растворов ТАЦ. В рамках лабораторных методов получения ТАЦ, в частности, с использованием муравьиной кислоты на стадии активации целлюлозы [6, 18], возможны иные типы распределения гидроксильных групп [7], что также приводит к значительным изменениям реологических характеристик полимера. Результирующие свойства полимера (растворимость, вязкость, и т.д.) определяются характером распределения заместителей в глюкопиранозных циклах [25, 26], в том числе первичных и вторичных гидроксильных групп макроцепи. Поэтому в зависимости от типа распределения гидроксильных групп в ТАЦ можно ожидать существенного изменения растворимости полимера при переходе от протонодонорных растворителей ( $X\Phi$ ,  $MX$ , смеси  $MX$ -этанол) к растворителям, не содержащим в своем составе активных атомов хлора [26].

Авторы выражают благодарность Н.Г. Бельникович (ИВС РАН) за помощь в проведении экспериментов и Е.Н. Городневой (Санкт-Петербургский институт кино и телевидения) за представление образцов полимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закурдаева Н.П., Подгородецкий Е.К., Шахпаронов М.И. // Успехи научной фотографии. 1972. Т. 16. С. 110.
2. Красовский А.Н., Мнацаканов С.С., Баранов В.Г., Сидорова И.В., Эссенцева Н.С., Варламов А.В. // Химия древесины. 1990. № 4. С. 19.
3. Красовский А.Н., Поляков Д.Н., Баранов В.Г., Мнацаканов С.С., Варламов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1228.
4. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
5. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Наука, 1988.
6. Красовский А.Н., Поляков Д.Н., Городнева Е.Н., Варламов А.В., Мнацаканов С.С., Исхаков Д.М. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 8. С. 1885.
7. Красовский А.Н., Поляков Д.Н., Мнацаканов С.С. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 1118.
8. de Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca; London: Cornell Univ. Press, 1979.
9. Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
10. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1980.
11. Мнацаканов С.С., Городнева Е.Н., Варламов А.В., Дьяконов А.Н., Николаев А.С., Баблюк Г.Б., Кардаш Г.Г., Красовский А.Н., Иванов В.М., Журавлев С.Е. А. с. 1819884 СССР // Б. И. 1993. № 21. С. 46.
12. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974.
13. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
14. Жарков В.В., Миронова В.Н. // Пласт. массы. 1967. № 2. С. 63.
15. Архипов Х.Ш. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИ химии и технологии хлопковой целлюлозы, 1991; Триацетат целлюлозы. Методы испытаний. ОСТ 6-17-504-88.
16. Progress Reports by Subcommittee on Acyl Analysis, Division Cellulose Chemistry. Committee on Standards and Methods of Testing // Anal. Chem. 1952. V. 24. № 2. Р. 400.
17. Сидорова И.В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. С.-Пб.: Институт киноинженеров, 1992.
18. Поляков Д.Н., Красовский А.Н., Городнева Е.Н., Варламов А.Н., Мнацаканов С.С. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 11. С. 2568.
19. Красовский А.Н., Поляков Д.Н., Баранов В.Г., Мнацаканов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1221.
20. Feder J. Fractals. New York; London: Plenum Press, 1988.
21. Красовский А.Н., Николаев Б.П., Шляков А.М., Мнацаканов С.С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 371.
22. Папков С.Н. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
23. Поляков Д.Н., Красовский А.Н., Одляницкий Л.А. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 6. С. 90.
24. Штеникова И.Н., Филиппова Т.В., Даутценберг Х. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1459.
25. Цветков Н.В., Марченко Г.Н., Безрукова М.А., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1992. Т. 326. № 4. С. 678.
26. Philipp B., Wagenknecht W., Nehls I., Ludwig J., Schnabelrauch M., Kim H.R., Klemm D. // Cellul. Chem. and Technol. 1992. V. 25. № 6. P. 667.

# The Effect of the Ratio between Nonsubstituted Primary and Secondary Hydroxyl Groups on the Viscosity of Cellulose Acetate Solutions

A. N. Krasovskii, D. N. Polyakov, and S. S. Mhatsakanov

*St. Petersburg Institute of Cinematography and Television, ul. Pravdy 13, St. Petersburg, 191126 Russia*

**Abstract** – Spectrophotometric method for determination of the distribution between primary and secondary hydroxyl groups and the content of bound acid in partially substituted cellulose triacetates (content of acid was 59 - 61.5%) was considered. This method involves the recording of IR absorption spectra in a range of 3300 - 3700 cm<sup>-1</sup>, resolving a  $\nu_{OH}$  multiplet corresponding to the stretching oscillations of hydroxyl groups into individual components, and assigning them to the corresponding positions in glucopyranose units of a polymer chain. Then, integral intensities  $A_i$  are calculated as well as parameters  $A_1/(A_3 + A_4)$  and  $A_3/A_4$  characterizing the ratios between the primary (C-6) and secondary (C-2 and C-3) groups and between the secondary hydroxyl groups C-2 and C-3 in the polymer. Characterization of laboratory and commercial samples of cellulose triacetates prepared by heterogeneous and homogeneous methods using acetic and formic acids at the stage of activation of cellulose showed that the distribution of hydroxyl groups is, in fact, reduced to two cases –  $A_1/(A_3 + A_4) > 0.5$  and  $A_1/(A_3 + A_4) < 0.5$  – and to an intermediate case  $A_1/(A_3 + A_4) \geq 0.5$ , which may be attributed to the heterogeneous method of polymer preparation. Rheological behavior of the macromolecules of partially substituted cellulose triacetates in dilute and moderately concentrated solutions in proton-donating solvents [methylene chloride, chloroform, (methylene chloride)-ethanol (9 : 1) mixture] was studied as a function of the parameters of distribution of polymer hydroxyl groups. Relative changes in the effective hydrodynamic volume of macromolecules in the above solvents was shown to be controlled by the ratio between the primary and secondary hydroxyl groups. In the case of the test samples with a random distribution of hydroxyl groups in polymer chains, their solutions in the above solvents were characterized by similar changes in the values of intrinsic, dynamic, and reduced viscosities. This was rationalized by the changes in permeability and equilibrium rigidity of a macromolecular coil. When the distribution of primary and secondary hydroxyl groups in a polymer chain was different from random distribution, dramatic changes in the viscosity of polymer solutions were observed.