

УДК 543.442.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Г.О. Мамажонов, старший преподаватель. Х.Ч. Мирзакулов, д.т.н., профессор. Т.Т. Сафаров, проректор. Х.С. Бекназаров, д.т.н., доцент
Ташкентский химико-технологический институт, hasan74@mail.ru

Введение. Повышенный интерес к производным целлюлозы в последнее время, обусловлен не только наличием доступных возобновляемых источников сырья, но и несомненным прогрессом в химии и технологии искусственных полимеров. Наряду с традиционными направлениями применения нитроцеллюлозы в качестве компонента, например, лакокрасочных материалов, клеев, эролов, порохов, в последние годы значительные успехи наблюдаются в области использования нитроцеллюлозы в производстве нанопфибриллированных материалов, оптически прозрачных пленок, в качестве биологических мембран, детекторов ионизирующих излучений, тест-диагностикомов различных заболеваний, компонентов композиционных составов, работающих в условиях таких неблагоприятных факторов, как повышенная температура, УФ- и γ -излучения. Нитроцеллюлоза с лимитированным содержанием примесей используется в составах для склейки изделий и элементов электронной техники, нитролаков специального назначения [1-6].

Экспериментальная часть. Рассеяние рентгеновских лучей нитроцеллюлозы изучали на стандартном дифрактометре типа ДРОН по схеме на «просвет» при одновременном повороте плоского образца. Такой подход обеспечивает возможность одновременного исследования дифракции в широких и малых углах, что исключается при применении схемы съемки на «отражение».

Для количественного определения степени кристалличности большое значение имеет подготовка образцов.

Подготовка целлюлозы к нитрованию заключается в сушке целлюлозы до влажности не более 5 % и её механическом разрыхлении для придания целлюлозе однородности по величине частиц с целью обеспечения лучшей смачиваемости кислотной смесью и для равномерности нитрования. Разрыхление целлюлозы в лабораторных условиях проводили в размельчителе тканей РТ-1.

Кислотная смесь, используемая для получения НЦ должна иметь следующий состав:

- азотная кислота от 20,0 до 22,5 %,
- серная кислота от 58,5 до 60,3 %,
- вода от 18,0 до 20,0 %,
- окислы азота от 0,43 до 1,1 %,
- плотность РКС от 1,67 до 1,683 г/см³.

Нитрование целлюлозы. В реактор, снабженный механической мешалкой и термометром, помещали РКС, нагревали её до 25 – 30 °С и при перемешивании добавляли навеску предварительно разрыхленной целлюлозы, поддерживая температуру в интервале от 26 до 35 °С. Время нитрования составляло 50-60 мин. По окончании нитрования массу отфильтровывали на воронке Бюхнера, переносили полученную НЦ в емкость, заполненную водой, охлажденной до температуры 3-5 °С. Массовая доля НЦ в воде составляла 2 – 3 %. После выдержки при периодическом перемешивании в течение 3-5 мин НЦ отфильтровывали, снова переносили в емкость с водой комнатной температуры и перемешивали. После отстоя суспензии в течение 40-50 мин. из верхнего водного слоя отбирали пробу и титрованием 0,05н раствора гидроокиси натрия в присутствии индикатора метилового-красного определяли кислотность пробы, которая для проведения последующей кислой варки НЦ должна быть в пределах от 0,1 до 0,6 %.

Результаты и их обсуждение. Следующим этапом работы явилось исследование надмолекулярной структуры пленок на основе нитроцеллюлозы, пластифицированных дибутилфталатом и эфиры фталевого ангидрида с сивушными спиртами I.

Порошок исследуемого нитрата целлюлозы со степенью замещения 11% (коллоксилин) обладает аморфно-кристаллической структурой, о чем свидетельствуют интенсивное диффузное рассеяние с максимумом в области $2\theta = 20,0^\circ$, обусловленное наличием аморфной фазы, а также рефлексы от кристаллитов полимера при $2\theta = 12,7^\circ$; $23,0^\circ$; $26,5^\circ$ (рис. 1). Наиболее отчетливый максимум при $2\theta = 12,9^\circ$ обусловлен отражением от плоскостей (110) элементарной ячейки коллоксилина. Низкая интенсивность и размытый характер рефлексов указывают на низкую степень кристалличности исходного полимера. Для определения степени кристалличности (P) коллоксилина использовали уравнение

$$P = \frac{A_{кр}}{A_{обр}} \cdot 100\%$$

где $A_{кр}$ и $A_{обр}$ – интегральные величины рентгеновского рассеяния кристаллитами полимера и образцом в диапазоне углов 2θ от 8° до 37° , определенные с использованием электронного устройства-дифрактометра. Расчет показал, что степень кристалличности исходного полимера составляет $(7,5 \pm 0,5) \%$.

Рентгенодифрактограммы пленок на основе коллоксилина (рис. 2) свидетельствуют о том, что при съемке «на прохождение» для пленочных материалов характерно только наличие диффузного гало с максимумом при $2\theta = 20,0^\circ$ и плеча в области $2\theta = 24,5^\circ$. При этом рефлекс от плоскостей (110) не проявляется.

Необходимо отметить, что при съемке «на отражение» (рисунок 3) картина рентгеновской дифракции существенно меняется. При этом, наряду с диффузным гало, проявляется характерный дифракционный рефлекс при $2\theta = 12,9^\circ$, а плечо в области $2\theta = 25,5^\circ$ исчезает. Полученные данные

свидетельствуют о ярко выраженной анизотропии пленочных материалов, обусловленной ориентацией слоев макромолекул полимера относительно поверхности мембран в процессе формования. Аналогичные эффекты отмечены также при изучении мембран из ацетатов целлюлозы.

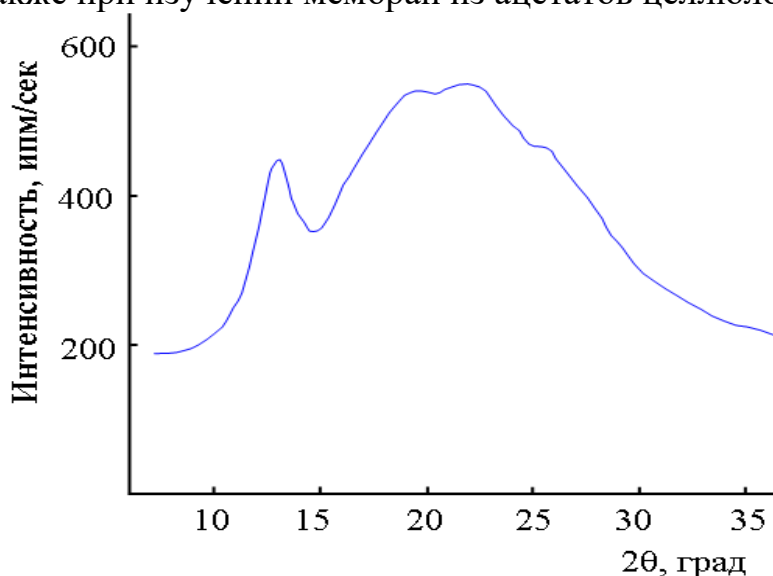


Рисунок 1. Рентгенодифрактограмма порошка коллоксилина

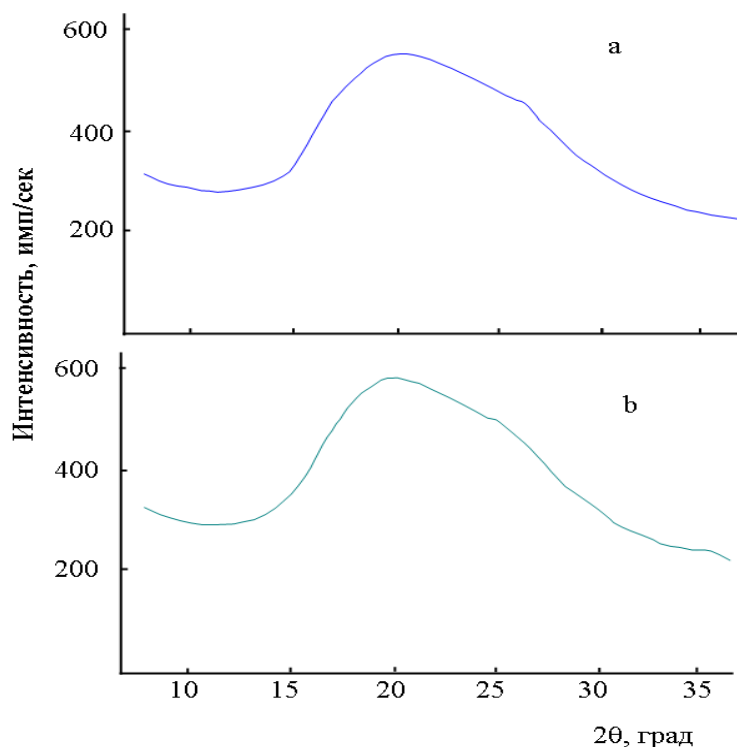


Рисунок 2. Рентгенодифрактограммы пленок коллоксилина толщиной 20 мкм (а) и 50 мкм (б), полученные по схеме «на прохождение».

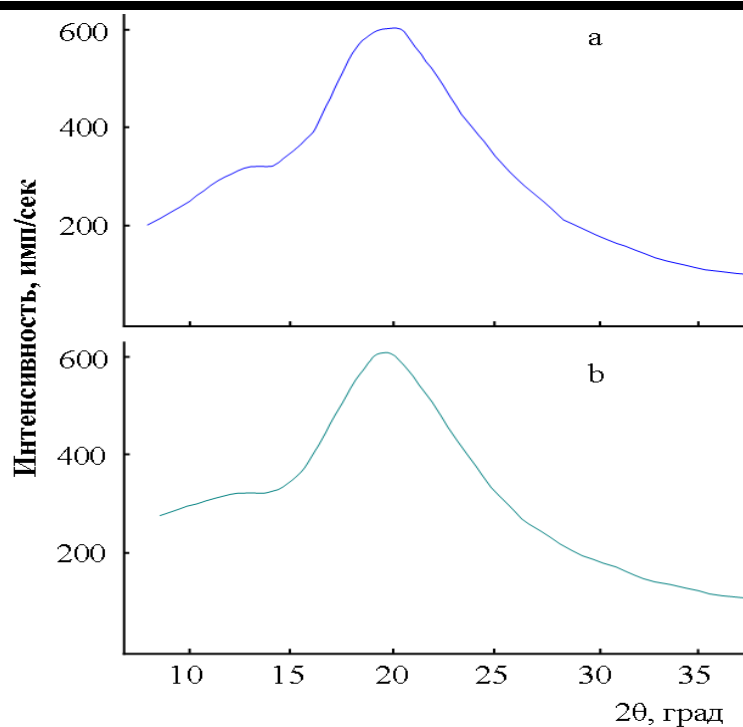


Рисунок 3. Рентгенодифрактограммы пленок коллоксилина толщиной 20 мкм (а) и 50 мкм (б), полученные по схеме «на отражение».

Межплоскостное расстояние, определенное по рефлексу при $2\theta = 12,9^\circ$, составляет 0,686 нм. При этом расчет межплоскостных расстояний d осуществляли по формуле

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

где λ – длина волны применяемого излучения (0,1542 нм); θ – угловое положение рефлекса 110, град.

Более выраженный дифракционный рефлекс 110 для пленки толщиной 20 мкм (рис. 2 и 3) свидетельствует о более значительной анизотропии указанных мембран, что может проявляться в особенностях их физико-механических показателей. Таким образом, формование более тонких пленок облегчает ориентацию в них молекулярных слоев.

Необходимо отметить, что низкий уровень интенсивности дифракционных рефлексов от кристаллитов полимера как при съемке «на прохождение», так и «на отражение» (рис. 2 и 3) указывает на декристаллизацию коллоксилина при переходе от порошка к пленкам. Нарушение сферической симметрии рассеяния при переходе от порошкового препарата к мембранам не позволяет провести количественную оценку степени кристалличности последних.

Съемка «на прохождение» мембран, полученных из коллоксилина, модифицированного дибутилфталатом (ДБФ) или эфиров фталевого ангидрида с сивушными спиртами I, показала, что максимум диффузного гало для указанных материалов лежит в области углов дифракции (2θ) 21,4 – 22,5° и существенно отличается от аналогичного параметра для чистого полимера (рисунок 2). Указанное различие может быть обусловлено формированием

надмолекулярной структуры полимера с участием молекул динитрата целлюлозы и указанных добавок.

В случае мембран, содержащих ДБФ, проявляется дифракционный рефлекс при $2\theta = 9,3^\circ$ (рис. 5а), соответствующий межплоскостному расстоянию 0,972 нм. Для мембран, модифицированных I, характерный рефлекс расположен при $2\theta = 10,1$ (рис. 5б). Межплоскостное расстояние при этом составляет 0,867 нм. Данные об угловом положении основного дифракционного рефлекса и соответствующих межплоскостных расстояниях для исходных и модифицированных мембран на основе коллоксилина представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние модификации мембран из коллоксилина на угловое положение дифракционного рефлекса 110 (2θ) и межплоскостное расстояние (d)

Модификатор	2θ град	d , нм
–	12,9	0,686
I	10,1	0,867
ДБФ	9,3	0,972

Представленные в данном разделе статьи результаты являются убедительным доказательством специфического влияния модификаторов на надмолекулярную структуру пленок из нитроцеллюлозы, что должно определять особенности их физико-химических свойств.

Список литературы:

1. Михайлов, Ю. М. Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства /Ю. М. Михайлов, Э. Р. Бадамшина. – М. : ГосНИИП «Расчет», 2008. – 66 с.
2. Голубев А.Е. Получение и модификация высокоэнергетических гетероцепных полимеров на основе природного и синтетического сырья // Дисс... докт. техн. наук, Перм, 2017. –стр. 378.
3. Данилов, С. Н. Компоненты смесевых топлив /С. Н. Данилов, Л. Н. Ястребов, Н. А. Лопатнюк : отчет. – Л. : ЛТИ МКЛ, 1967.
4. Косточко, А. В. Разработка методов синтеза термообратимых полиоксетановых сополимеров на основе АММО и БАМО и их модификаций. Исследование их структурно-массовых и физико-механических характеристик /А. В. Косточко, А. И. Петров, И. Х. Гараев, В. А. Петров [и др.]. – Казань, 2008. – 96 с.
5. Гараев, И. Х. Синтез азидоуретановых блок-сополимеров /И. Х. Гараев, А. В. Косточко, А. И. Петров, Э. Н. Ибрагимов, А. Е. Голубев // Рос. хим. журн. – 2014. – Т. LVIII, № 3, 4. – С. 32 – 39.
6. Reddy, T. S. Rheological studies on energetic thermoplastic elastomers /T. S. Red-dy, J. K. Nair, R. S. Satpute, G. M. Gore, A. K. Sikder // J. Appl. Polym. Sci. Ed. – 2010. – V. 118, N. 4. – P. 2365 – 2368.