

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1976

УДК 541.64 : 539.3 : 547.458.82

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ И ОРИЕНТАЦИИ

*В. Н. Сюткин, О. С. Лелинков, Л. Е. Утевский,
Л. И. Слуцкер, С. Н. Данилов*

Описаны результаты рентгеновского, акустического и физико-механического исследования нитратов целлюлозы, которые указывают на особо существенное влияние степеней замещения и надмолекулярной структуры на общий уровень физико-механических характеристик азотнокислых эфиров целлюлозы.

Цель данного исследования — изучение физико-механических свойств различных нитратов целлюлозы в связи с рассмотрением изменений в химическом строении их макромолекул и надмолекулярной структуре как в случае полимераналогичных превращений при нитрации гидратцеллюлозы, так и в случае ориентации образцов. Поэтому наряду с определением физико-механических характеристик нитратов целлюлозы по методам, изложенным в работе [1], проводили изучение структуры рентгеновскими [2] и акустическими * методами исследования [3].

Влияние степени замещения и ориентационной вытяжки на структурные превращения нитратов целлюлозы показано на рис. 1 и 2. Как видно, с увеличением степени замещения азотнокислых эфиров целлюлозы на первых стадиях этерификации наблюдается интенсивный процесс распада структуры в исходной высокоупорядоченной системе, переходящий в образование смешанной аморфизованной модификации гидратцеллюлозы и низкозамещенных нитратов целлюлозы. Однако при средних степенях замещения ($\gamma_{ONO} = 100 - 150$) наблюдается появление новых признаков в рентгенограммах и дифрактограммах, указывающих на образование качественно новой структуры азотнокислых эфиров, о чем свидетельствует появление хорошо наблюдаемого экваториального рефлекса на углах $12 - 13^\circ$ и меридионального на углах $26 - 27^\circ$, соответствующих $0,20 - 0,23$ и $0,45 - 0,47$ рад (рис. 1, 2). Вновь образующаяся структура образцов с введением в целлобиозный полимерный скелет нитратных групп отличается невысокой общей упорядоченностью и сравнительно низкой ориентацией самих структурных элементов, о чем свидетельствует сильная размытость рефлексов в радиальном и тангенциальном направлениях (рис. 1, см. вклейку к стр. 1728).

Из рис. 1, 2 видно, что с увеличением кратности вытяжки λ характеристический набор рентгеновских рефлексов качественно сохраняется, однако с увеличением степени ориентации наблюдается существенное увеличение их интенсивностей. Запись рефлексов на дифрактограммах рис. 2 проводили с уменьшением масштабного коэффициента интенсивностей (1, 1, 0,85, 0,40 и 0,25) образцов нитратов целлюлозы, характеризующихся последовательным повышением кратности вытяжки. Изменения в рентгено-

* Авторы выражают благодарность А. П. Верховцу за определение акустических характеристик исследуемых образцов нитратов целлюлозы.

К статье В. Н. Сюткина и др., к стр. 1733

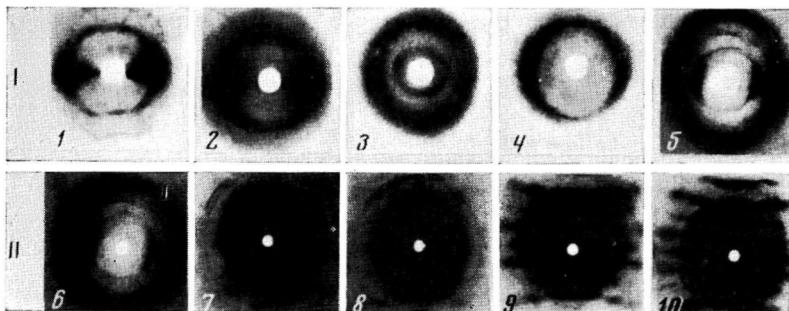


Рис. 1. Рентгенограммы азотнокислых эфиров целлюлозы I — $\gamma_{\text{ONO}_2}=0$ при $\lambda=0,6$ (1) и 22 (2), 96 (3), 150 (4), 232 (5) при $\lambda=0$; II — $\lambda=0,5$ при $\gamma_{\text{ONO}_2}=275$ (6) и 3,5 (7), 6 (8), 12 (9), 15 (10) при $\gamma_{\text{ONO}_2}=272$ (γ_{ONO_2} — за-
мещение по гидроксилам 100 ангидроглюкозных звеньев)

К статье Л. Л. Разумовой и др., к стр. 1739

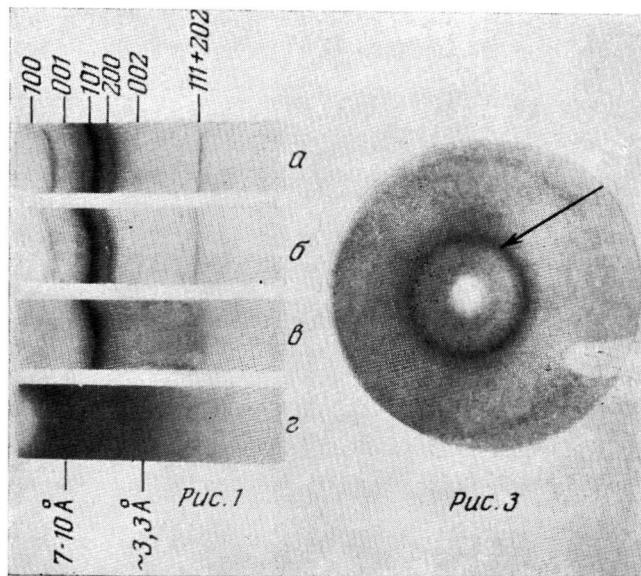


Рис. 1. Рентгенограммы (получены в цилиндрических камерах) пленок ПВС:

а — с совершенной кристаллической (слоистой) структурой [5]; *б* — со слоистой структурой с нарушениями в направлении самих слоев; *в* — с квазикристаллической структурой; *г* — со слоистой структурой после аморфизации при обводнении пленки. Стрелками показаны основные рефлексы рентгенограмм

Рис. 3. Рентгенограмма сухой пленки ПВС, полученная с ис-
пользованием РСЭОП за 30 сек.; стрелкой показан рефлекс
 $4,5 \text{ \AA}$

граммах (рис. 1 и 2) свидетельствуют о том, что с ростом ориентационной вытяжки при неизменности основных характеристик растет упорядоченность системы. Подобный эффект можно объяснить дополнительным упорядочением по мере увеличения ориентации азотнокислых эфиров целлюлозы, поскольку на дифрактограммах отчетливо проявляются новые порядки отражения основных рефлексов.

Влияние степени замещения на физико-механические характеристики азотнокислых эфиров целлюлозы изучали на образцах, полученных в результате нитрации высокопрочных гидратцеллюлозных фильтров в сме-

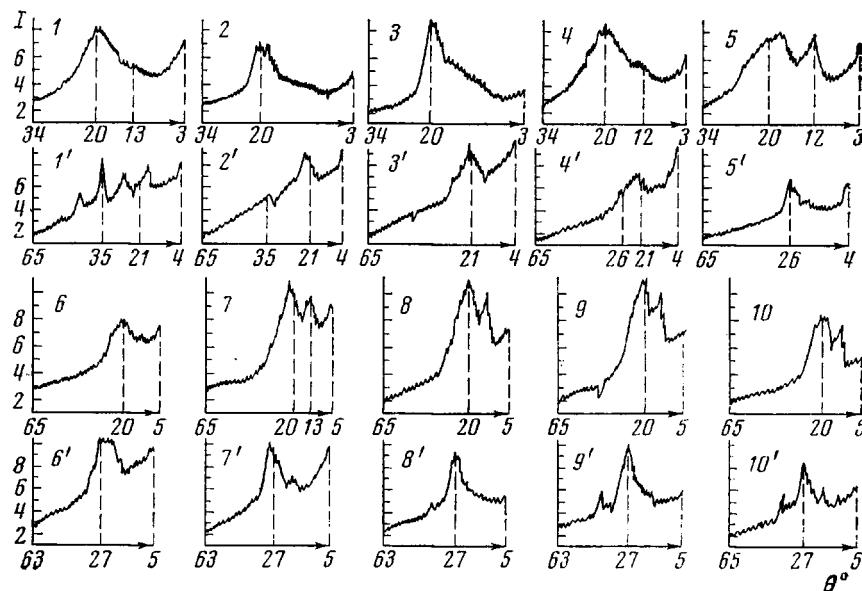


Рис. 2. Кривые изменения интенсивностей рассеивания рентгеновых лучей по экватору (1–10) и меридиану (1'–10') квазизотропных (1, 1'–5, 5') и анизотропных образцов азотнокислых эфиров целлюлозы (6, 6'–10, 10'). Номера кривых и их значения λ , γ_{ONO_2} , соответствуют номерам образцов рис. 1 (1 – интенсивность поглощения, отн.ед., θ° – угл. град)

си высококонцентрированной азотной кислоты и метиленхлорида*. По изменению физико-механических характеристик в процессе этерификации можно выделить три последующих стадии модификации гидратцеллюлозных фильтров: I – стадия резкого снижения прочности; II – быстрого реверсионного роста прочности и III – медленного насыщающего упрочнения образцов азотнокислых эфиров целлюлозы (рис. 3).

Стадия I завершается за очень короткий промежуток времени ($\tau=60$ –80 сек.) при достижении средних степеней замещения ($\gamma_{\text{ONO}_2}=120$). Прочность образцов, как правило, при этом снижается в десятки раз, достигая минимума $P_p=1,45 \text{ Г/текс}$ вместо исходной прочности $45,5 \text{ Г/текс}$ (рис. 3, кривая 1). Снижение прочностных характеристик на этой стадии сопровождается быстрым увеличением поперечных размеров фильтра на 150–180%, от 200 – 220 ($3,67$ – $3,98 \cdot 10^{-4} \text{ м}$) до 310 – 330 текс ($0,40$ – $0,73 \cdot 10^{-4} \text{ м}$) (рис. 3, кривая 3). Способность образцов к удлинению падает от $\epsilon=8,2$ до $3,0\%$.

Стадия II является более длительной, чем первая, и составляет $\tau=200$ – 240 сек., в течение которой достигаются относительно высокие степени замещения $\gamma_{\text{ONO}_2}=200$ – 260 , сопровождающиеся равномерным

* Нитрацию проводили при 5° и весовых соотношениях целлюлоза : вода : азотная кислота : метиленхлорид = 0,1; 3,9; 36,0 и 60,0 соответственно.

ростом поперечных размеров филаментов и равномерным приращением прочности до $P_p = 8,6 \text{ кГ/текс}$ ($13 \cdot 66 \cdot 10^7 \text{ Па}$) при существенном увеличении относительного удлинения, достигающего $\epsilon = 30,4\%$ (рис. 3, кривая 2).

Стадия III характеризуется наибольшей продолжительностью $t=420$ сек., в течение которой происходит общее упорядочение структуры (рис. 1), некоторое снижение степени замещения (рис. 3, кривая 4), стабилизируются поперечные размеры филамента (рис. 3, кривая 3), вновь начинает снижаться способность к появлению относительного удлинения (рис. 3, кривая 2) и наблюдаются незначительные сдвиги в повышении прочности образцов (рис. 3, кривая 1).

Очевидно, что снижение прочности и удлинения на первой стадии является следствием быстрого увеличения поперечных размеров вновь образующихся макромолекул нитратов целлюлозы, что приводит к уменьшению общего количества β -глюкозидных связей, приходящихся на единицу сечения. Быстрый рост поперечного сечения волокна связан со значительно большей реакционной способностью первичного гидроксила у шестого углеродного атома, представляющего собой наибольший экваториальный выступ в конформации ангидро-глюкозного звена [4, 5].

Ко второму роду причин, обуславливающих снижение общей упорядоченности системы и межмолекулярных взаимодействий, можно отнести химические превращения, связанные с образованием мобильных аддитивных соединений между макромолекулами целлюлозы и молекулами азотной кислоты, которые в свое время были описаны Кнектом [6] и достаточно подробно изучены Гессом и Кацем [7]. В настоящее время их существование доказывается исследованиями Кузнецовой-Леншиной [8].

При выделении азотокислых эфиров из реакционной среды происходит разрушение образовавшихся комплексов, ранее занимавших определенный пространственный объем. В результате этого на первой стадии фиксируется весьма непрочный и рыхлый остаток структуры, образование которого также способствуют выступающие экваториально расположенные эфирные группировки.

Рост удлинения и последующее повышение прочности при замедляющемся приращении поперечных размеров филаментов на второй стадии могут быть объяснены началом формирования новой более упорядоченной структуры нитратов целлюлозы.

Уменьшение удлинения и дальнейшее повышение прочности на третьем этапе объясняется тем, что при неизменности пространственного объема

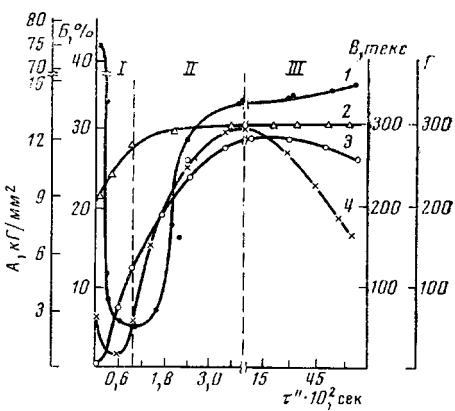


Рис. 3. Зависимость прочности A (1); удлинения B (2); размеров B (3) и степени замещения Γ (4) от времени нитрации τ'

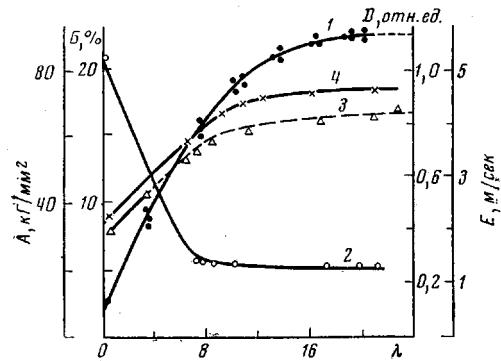


Рис. 4. Зависимость прочности A (1); удлинения B (2); фактора ориентации D (3) и скорости распространения звука $E \cdot 10^3$ анизотропных образцов от кратности вытяжки λ при $\gamma_{\text{ONO}_2} = 272$

макромолекул высокозамещенных нитратов целлюлозы происходит увеличение общего вклада внутри- и межмолекулярных взаимодействий полярных нитратоэфирных группировок, насыщающих целлобиозный полимерный скелет.

Таблица 1
О влиянии кратности вытягивания на прочность и удлинение нитратцеллюозных образцов в зависимости от степени замещения

$\lambda, \%$	γ_{ONO_2}	$P_p, \text{kG/mm}^2$	$\varepsilon, \%$
150–200	0	75–95	7–8
1400	185–205	86–105	4–5
1600	245–270	70–90	3–4

структуры, обеспечивающая возрастание прочности в 5–10 раз по сравнению с квазизотропными образцами (рис. 4). Интересно отметить, что с применением высоких степеней ориентационной вытяжки почти не изменяются значения относительного удлинения образцов, которые составляют ~5,5–6,5%, в то время как для изотропных образцов удлинение обычно составляет 17–25%.

Основной сдвиг в ориентации системы, сопровождающийся ростом проводимости звука, приращением прочности, снижением относительного удлинения, происходит уже при незначительных кратностях вытяжки

Таблица 2
Изменение U_0 и γ' в зависимости от γ_{ONO_2} образцов азотнокислых эфиров целлюлозы

γ_{ONO_2}	$U_0, \text{ккал/моль}$	$\gamma', \text{ккал}\cdot\text{мм}^2/\text{моль}\cdot\text{kG}$
—	45	0,52
8	38	7,25
130	38	4,60
279	38	2,54

Таблица 3
Изменение U_0 и γ' в зависимости от λ нитратцеллюозных образцов при $\gamma_{\text{ONO}_2}=272,1$

λ	$U_0, \text{ккал/моль}$	$\gamma', \text{ккал}\cdot\text{мм}^2/\text{моль}\cdot\text{kG}$
6,3	38	0,45
10,8	38	0,37
14,0	38	0,33
16,0	36	0,29

(100–500%) (рис. 4). Скорость звука в азотнокислых эфирах целлюлозы возрастает от $2,0 \cdot 10^3$ до $3,5 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ в образцах, имеющих вытяжку 450–600%; при дальнейшем увеличении ориентационной вытяжки до 2500% скорость звука возрастает всего от 3,7 до $4,6 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ (рис. 4, кривая 4). Слабые изменения ориентации, падение прочности и неизменность удлинения по мере роста вытяжки, начиная с 1500%, можно объяснить тем, что вытяжка принимает характер течения полимера.

Степень упорядоченности структуры рассматриваемых нами образцов характеризуется изменением фактора среднемолекулярной ориентации [11] (рис. 4, кривая 3). Полученные значения фактора среднемолекулярной ориентации, равные 0,815, свидетельствуют о высоком уровне ориентаций азотнокислых эфиров целлюлозы, подвергнутых вытяжке (рис. 4, кривая 3).

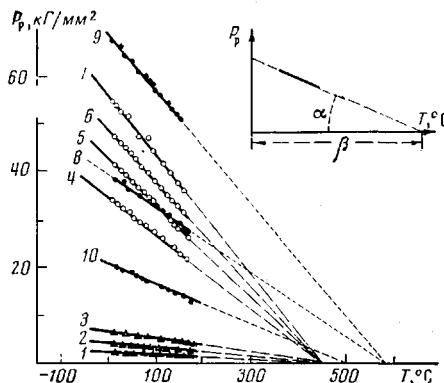
Как видно из табл. 1, по мере увеличения степени замещения для достижения примерно одинаковой прочности анизотропных образцов нитратов целлюлозы $\sim 70–100 \text{ kG/mm}^2$ [$(9,81–6,86) \cdot 10^8 \text{ Па}$] требуются большие степени вытяжки. Это можно объяснить различным упрочнением образующихся структур в результате замены более прочных взаимодействий водородных связей гидроксильных группировок на диполь-дипольные или межмолекулярные взаимодействия полярных нитратных группировок [9].

Выяснение роли молекулярных и надмолекулярных факторов, определяющих прочность анизотропных и квазиизотропных образцов азотнокислых эфиров целлюлозы, еще раз подтверждает выдвинувшее нами предположение. В соответствии с термофлуктуационной теорией [10, 11] прочность полимеров определяется значением энергии активации механического разрушения U_0 и структурно-чувствительного коэффициента γ' . Первая величина в основном определяется молекулярными факторами, главными из которых являются энергии разрываемых связей, а вторая — характеризует надмолекулярные факторы, определяющие перенапряженность разрываемых молекул [11]. Эти величины связаны с прочностью и временем нагружения известным уравнением Журкова [1]

$$\tau' = \tau_0 e^{(U_0 - \sigma\gamma') / RT}, \quad (1)$$

где τ' — время разрушения, сек.; σ — нагрузка, $\text{kG}/\text{мм}^2$; τ_0 — период собственных колебаний атомов, сек. $\cdot 10^{-13}$. Значения U_0 и γ' в табл. 2 и 3 определяли из кривых зависимости прочности от температуры (рис. 5) по методике Савицкого [12].

Рис. 5. Термомеханические кривые квазиизотропных образцов азотнокислых эфиров целлюлозы различных степеней замещения (1–3), анизотропных образцов нитрата целлюлозы (4–7) и целлюлозных образцов (8–10); $\gamma_{ONO_2} = 8$ (1); 130 (2); 279 (3); $\lambda = 6$ (4), 10 (5), 14 (6) и 16 (7) при $\gamma_{ONO_2} = 270$; 8 — исходная гидратцеллюлоза, 9 и 10 — после гидролиза анизотропного и квазиизотропного образцов при $\gamma_{ONO_2} = 272$ и 130 и $\lambda = 16$ и 0,5 соответственно; $[\alpha = f'(1/\gamma'), \beta = f''(u_0)]$



Энергия активации механического разрушения высокопрочных фильтментов на основе гидратцеллюлозы составляет 45 $\text{ккал}/\text{моль}$ ($188,4 \text{ кДж}/\text{моль}$), структурно-чувствительный коэффициент — $0,52 \text{ ккал}\cdot\text{мм}^2/\text{моль}\cdot\text{кГ}$ ($2,18 \cdot 10^3 \text{ Дж}\cdot\text{м}^2/\text{моль}\cdot\text{н}$).

Интересно отметить, что даже при весьма незначительных γ_{ONO_2} , 5–10 уже наблюдается снижение до 38 $\text{ккал}/\text{моль}$ и резкое повышение значений γ' , как правило, в 12–14 раз больше, чем у исходных образцов на основе гидратцеллюлозы (рис. 5).

Это свидетельствует о том, что уже в самый начальный момент первой стадии этерификации прочность разрываемых связей определяется прочностью β -глюкозидных связей целлюлозной полимерной матрицы, имеющей поперечное сечение нитрата целлюлозы, ограничивающими габаритами которого являются эфирные группы у шестого углеродного атома ангидроглюкозного звена. Дальнейшее увеличение степени замещения сопровождается уже неизменностью энергии активации разрушения при уменьшении структурно-чувствительного коэффициента, что согласуется с ранее приведенными рентгенографическими данными и объясняется как результат улучшения надмолекулярной структуры (табл. 2).

Повышение ориентации образцов азотнокислых эфиров целлюлозы приводит к уменьшению γ' при постоянных значениях (рис. 5, кривые 4–7). С увеличением ориентации образцов наблюдается уменьшение структурно-чувствительного коэффициента от 0,45 до 0,29.

Для исследования обратимости свойств помимо введения эфирных группировок в макромолекулу проводили исследования по изучению тех изменений, которые происходят с физико-механическими характеристиками об-

разцов при удалении нитратных группировок из полимерной целлобиозной матрицы (рис. 5, кривые 8–10).

Нами был произведен гидролиз нитратных групп в образцах, не подвергавшихся вытяжке γ_{ONO} =130, и образцах γ_{ONO} =272, подвергнутых ориентационной вытяжке до 1600 %. Оказалось, что омыленные образцы проявляют значительную тенденцию к упрочнению. Значения энергии механического разрушения нитратов целлюлозы после гидролиза приближаются к энергиям разрыва исходных гидратцеллюлозных образцов, в макромолекулы которых ранее вводили эфирные группировки. При гидролизе образцов, имеющих более высокие степени ориентации, чем исходные образцы, наблюдалось приращение прочности по уровню, превышающему даже исходные гидратцеллюлозные волокна (рис. 5, кривая 9).

Таким образом, характер изменения U_0 и γ' при введении нитратных групп свидетельствует о существенном изменении надмолекулярной структуры образцов.

В заключение следует еще раз обратить внимание на те данные, которые касаются пересмотра ранее широко распространенного «традиционного» представления о якобы доминирующем влиянии незначительных изменений молекулярной массы на снижение реальных прочностных показателей азотокислых эфиров целлюлозы [13, 14]. Как показал проведенный нами физико-механический анализ, главной причиной, обеспечивающей эксплуатационные прочностные свойства нитратов целлюлозы, являются те существенные изменения в структуре образцов [15], которые приводят к ослаблению или усилинию межмолекулярных взаимодействий, а не те малозначительные сдвиги в ММР, которыми ранее пытались объяснить изменения в прочностных характеристиках образцов.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Демина, А. В. Моторина, Н. А. Новиков, С. А. Новикова, Э. А. Немченко, М. М. Панфилова, А. А. Роговина, Л. С. Романов, Методы физико-механических испытаний химических волокон, нитей и пленок, «Легкая индустрия», 1964.
2. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1953.
3. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 228, 1960.
4. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., A15, 1468, 1973.
5. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы, Изд-во АН БССР, 1970.
6. E. Knecht, Ber., 37, 549, 1904.
7. J. Katz, K. Hess, J. Phys. Chem., 122, 126, 1926.
8. Н. Я. Кузнецова-Леншина, II конференция по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, Фрунзе, 1970.
9. Г. Фойер, Химия нитро- и нитрозогрупп, «Мир», 1972.
10. К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, 1966, 845; К. А. Перепелкин, Angew. Makromolek. Chem., 22, 181, 1972.
11. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
12. А. В. Савицкий, В. А. Мильчевский, Т. П. Санфарова, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., A16, 2130, 1974.
13. З. А. Роговин, Технология искусственного волокна, т. II, ОНТИ, 1934, стр. 80.
14. С. Н. Ушаков, Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, ОНТИ, 1941, стр. 122.
15. П. В. Козлов, Е. В. Герг, З. С. Белоконь, Cellulose Chem. Technol., 6, 533, 1972.