

УДК 541.64:547.458.82:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПЛАСТИФИКАТОРА В НИТРАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ЯМР  
С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

*Скирда Л. А., Косточки А. В.*

Рассмотрена возможность определения локальных концентраций пластификатора в структурно-неоднородном полимере методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Проведен анализ распределения пластификатора на примере нитратов целлюлозы, пластифицированных дигутилфталатом. Установлено, что даже при максимальном содержании пластификатора в образце (50 вес.%) существует значительная доля непластифицированного нитрата целлюлозы.

Известно, что нитраты целлюлозы (НЦ) являются неоднородными по физической структуре полимерами [1–3], причем их структурная неоднородность значительно зависит от степени замещения: НЦ с высоким содержанием азота обладают большим набором структур и характеризуются существенной неоднородностью в отличие от НЦ с меньшим содержанием азота [4, 5].

Структурно-неоднородными являются и пластифицированные НЦ. Анализ работ по пластификации и растворению НЦ свидетельствует о значительной неравномерности распределения низкомолекулярного компонента в полимерной матрице [6–8], с чем, по-видимому, связано существование нескольких областей стеклования в пластифицированных НЦ [6, 9]. Более того, вследствие неравномерного по образцу распределения пластификатора, обусловленного структурной неоднородностью исходного НЦ, можно ожидать появления даже целого набора температур стеклования [10].

Цель настоящей работы – поиск методических возможностей определения локальных концентраций пластификатора в структурно-неоднородном полимере и, как следствие, получение информации о характере распределения пластификатора в полимерной матрице и структуре образца.

Исследовали пластифицированные НЦ, содержащие 15, 20, 30, 40 и 50 вес. % дигутилфталата (ДБФ). Для приготовления образцов использовали НЦ с содержанием азота 13,5%, полученный из хлопковой целлюлозы. Введение ДБФ в НЦ осуществляли двумя способами: с использованием термодинамически инертного растворителя – хлористого метиlena марки х.ч. (серия I) и активного растворителя – ацетона марки х.ч. (серия II). Образцы серии I готовили непрерывным перемешиванием НЦ в хлористом метилене в пропорции 1 : 100 в течение 2 ч, затем вводили соответствующее количество ДБФ с последующим смешением компонентов в течение 1 ч. В образцах серии II НЦ перед вводом ДБФ предварительно растворяли в ацетоне в пропорции 1 : 100 до получения гомогенного раствора, затем также в течение 1 ч смешивали компоненты. Таким образом, стадия предварительного растворения НЦ в ацетоне позволяла считать распределение молекул ДБФ в образцах серии II однородным в отличие от образцов серии I, где исходная структура НЦ осталась практически не разрушенной. Для удаления растворителей образцы выдерживали в течение 6 ч при 80°; остаточное содержание растворителя контролировали весовым способом, оно не превышало 0,01%. Вальцевание образцов не проводили.

Коэффициенты самодиффузии молекул пластификатора измеряли на лабораторном ЯМР-релаксометре на частоте резонанса протонов 60 МГц по методике импульсного градиента магнитного поля [11] при 100°.

Большими возможностями для исследования пластифицированных систем обладает метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля,

позволяющий изучать трансляционную подвижность молекул пластификатора [12]. Важная особенность метода ЯМР — возможность одновременной регистрации молекул, обладающих различной трансляционной подвижностью (различными коэффициентами самодиффузии), причем известно, что коэффициент самодиффузии  $D_s$  пластификатора (растворителя) в системе полимер — пластификатор существенно зависит от его концентрации  $c$  [13, 14]. Следовательно, можно поставить и обратную задачу — нахождение концентрации по  $D_s$ , если известна функциональная зависимость  $D_s=f(c)$ .

Рассмотрим некоторые особенности решения такой задачи применительно к образцам с неоднородным распределением пластификатора. Величина  $D_s$  в эксперименте обычно определяется из диффузионного затухания  $F(g^2)$ , где  $g$  — амплитуда импульсов градиента. Как правило, при однородном распределении пластификатора в образце форма диффузионного затухания  $F(g^2)$  должна быть экспоненциальной

$$F(g^2) \sim \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s), \quad (1)$$

т. е. характеризоваться единственным значением  $D_s$ .

В случае неоднородного распределения пластификатора по образцу следует ожидать неэкспоненциальную форму затухания, которая может быть описана суперпозицией экспонент (1)

$$F(g^2) \sim \sum_i P_i \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{si}), \quad (2)$$

где  $P_i$  — населенности молекул пластификатора, обладающих значением  $D_{si}$  ( $\sum_i P_i = 1$ );  $\gamma$  — гиромагнитное отношение резонирующих ядер;  $t_d$  — время диффузии;  $\delta$  — длительность импульсов градиента.

Так как существует зависимость  $D_s=f(c)$ , то  $D_s$  — это величина, характеризующая те условия, в которых фактически находится молекула пластификатора. При этом определяющее значение имеет локальная концентрация  $c_{il}$  пластификатора, причем каждому значению  $D_{si}$  в формуле (2) соответствует свое значение  $c_{il}$ . Разумно предположить, что для любой части образца вид  $f(c)$  должен быть одинаков, т. е.  $D_{si}=f(c_{il})$ . При этом  $P_i$  в формуле (2) — относительное количество молекул пластификатора, находящихся в условиях, характеризующихся некоторым значением  $c_{il}$ .

Конкретный вид функции  $f(c)$  можно определить из концентрационных измерений  $D_s$  в образцах с однородным распределением пластификатора в полимере, для которых локальные концентрации одинаковы и равны средней, заданной (следовательно, известной) концентрации  $\bar{c}$ . В частности, в ряде работ [13, 15] для образцов с однородным распределением пластификатора установлен следующий вид зависимости  $f(c)$ :

$$D_s = \beta \bar{c}^\alpha, \quad (3)$$

где  $\beta$  — нормировочный множитель, а  $\alpha$  — параметр.

Следовательно, при неоднородном распределении пластификатора по образцу справедливо соотношение

$$D_{si} = \beta c_{il}^\alpha \quad (4)$$

и тогда формулу (2) можно записать в виде

$$F(g^2) \sim \sum_i P_i \exp c_{il}^\alpha \quad (5)$$

Таким образом, в результате анализа диффузионного затухания по определенным значениям  $D_{si}$ ,  $P_i$  с учетом предварительно установленной

экспериментально зависимости (4) может быть определен спектр значений  $c_{il}$ , приближенно отражающий функцию распределения молекул пластификатора по концентрациям.

В свою очередь по значениям  $P_i$  и  $c_{il}$  можно определить соответствующие доли полимера  $Q_i$ , находящиеся в областях образца с  $c_{il}$ . Следует, однако, отметить, что для корректного определения  $Q_i$  необходимо знать  $\bar{c}$ , поскольку в противном случае не будет учтена возможная часть полимера с нулевой или близкой к ней концентрацией пластификатора.

Часто на практике достаточно иметь качественную информацию о характере распределения пластификатора. На наш взгляд, для этой цели может быть использован такой параметр, как средневзвешенный коэффи-

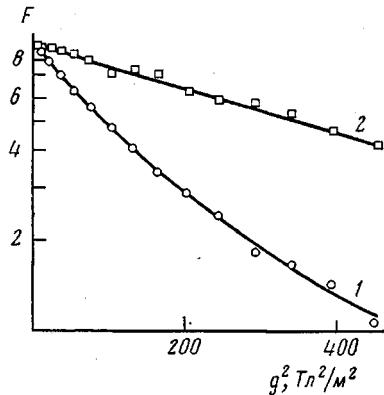


Рис. 1

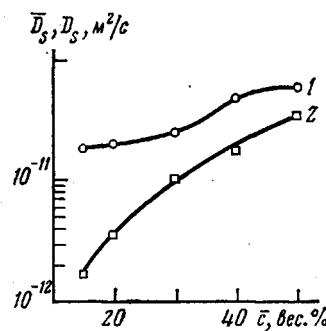


Рис. 2

Рис. 1. Формы диффузионных затуханий сигнала спинового эха молекул ДБФ в образце НЦ, содержащем 15 вес.% ДБФ для образцов серий I (1) и II (2)

Рис. 2. Концентрационные зависимости  $\bar{D}_s$  и  $D_s$  молекул ДБФ в образцах серий I (1) и II (2)

циент самодиффузии, определяемый из наклона к начальному участку кривой затухания:  $\bar{D}_s = \sum_i P_i D_{si}$ . Нетрудно показать, что для образцов с одинаковыми  $\bar{c}$  для всех  $\alpha \geq 1$  (что обычно выполняется для пластифицированных систем)  $D_s$  имеет минимальное значение при условиях равенства  $c_{il}$  между собой и  $c_{il} = \bar{c}$ . Таким образом,  $\bar{D}_s$  имеет минимальное значение для образца с однородным распределением пластификатора, а в образцах с неоднородным распределением всегда будет отличаться от него в большую сторону. Следовательно, путем сравнения  $\bar{D}_s$  с измеренным или вычисленным значением  $D_s$  для образца с однородным распределением пластификатора той же  $\bar{c}$  можно судить о характере распределения пластификатора в образце. Для сравнения можно использовать величину  $\bar{D}_s/D_s$ .

Значения  $P_i$  и  $Q_i$ , распределенных по локальным концентрациям  $c_{il}$

$c$	$c_{il}$	$P_i$	$Q_i$	$c$	$c_{il}$	$P_i$	$Q_i$
вес.%		отн. ед.		вес.%		отн. ед.	
15	0	0	0,66	40	0	0	0,27
	30	0,69	0,29		41	0,43	0,41
	53	0,31	0,05		54	0,57	0,32
20	0	0	0,60	50	0	0	0,28
	36	0,86	0,36		52	0,59	0,54
	55	0,14	0,04		70	0,41	0,18
30	0	0	0,32				
	33	0,54	0,48				
	50	0,46	0,20				

В результате измерения коэффициента самодиффузии молекул ДБФ было установлено, что форма диффузионного затухания в образцах серии I в отличие от образцов с однородным распределением ДБФ является неэкспоненциальной (рис. 1).

Концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии для образцов обеих серий представлены на рис. 2. Как и ожидалось, зависимость  $D_s=f(\bar{c})$  для серии II удовлетворительно описывается уравнением вида (3) с параметрами  $\alpha=2,45$  и  $\beta=2,23 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Таким образом, полученные экспериментальные данные образцов серии II могут быть использованы для нахождения спектра  $c_{il}$  в образцах серии I, где распределение пластификатора неоднородно.

С этой целью был проведен анализ формы диффузионного затухания молекул ДБФ в образцах серии I на основе выражения (2). Как показал анализ, неэкспоненциальные кривые можно разложить достаточно надежно графическим способом не более чем на две экспоненты, характеризующиеся соответствующими значениями  $D_{si}$  и  $P_i$  ( $i=1, 2$ ). Зная величины  $D_{si}$ ,  $P_i$ , а также значения определенных выше (из эксперимента на образцах серии II) параметров  $\alpha$  и  $\beta$  с учетом выражения (5), нашли  $c_{il}$  в образцах серии I. Данные о распределении полимера Q по локальным концентрациям были получены с учетом известных значений  $\bar{c}$ . Результаты определения  $P_i$  и  $Q_i$  при различных  $\bar{c}$  приведены в таблице.

Из этих результатов видно, что исследуемые образцы серии I можно характеризовать присутствием по крайней мере трех типов областей НЦ, различающихся по содержанию ДБФ. Это области, не содержащие пластификатора вообще, а также области, куда он проник, но его локальная концентрация отличается от исходной  $\bar{c}$ . Обращает на себя внимание факт, что доля таких областей, содержащих близкую к нулю концентрацию пластификатора, т. е. непластифицированных вообще в исследуемых образцах серии I, достаточно велика. Даже при максимальном содержании ДБФ (50 вес. %) ~30% НЦ имеет нулевую концентрацию пластификатора.

Логично было бы ожидать присутствие более широкого спектра  $c_{il}$  в пластифицированных образцах серии I. Однако в рамках проведенного нами графического анализа неэкспоненциальные кривые затухания в этих образцах не удается представить надежно более чем двумя экспонентами. В результате получены дискретные значения  $c_{il}$  ( $i=1, 2$ ) в отличие от ожидаемого непрерывного спектра. Опираясь на результаты работы [16], в которой для подобного случая был проведен анализ кривых на ЭВМ, можно утверждать, что применение ЭВМ качественно не изменит полученных нами выводов, и  $c_{il}$  можно интерпретировать как максимумы на кривой непрерывного распределения пластификатора по образцу.

Причины существования подобного распределения  $c_{il}$  в пластифицированных НЦ недостаточно ясны, но в то же время можно предположить, что этот факт свидетельствует о некоторых пока неизвестных особенностях распределения пластификатора в полимерной матрице, связанных, видимо, с исходной структурой НЦ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мейер К. Г., Марк Г. В кн.: Строение высокополимерных органических естественных соединений. Л.: Госхимиздат, 1934, с. 85.
2. Закошников А. П. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950, с. 248.
3. Miles F. D. Cellulose Nitrate. London: Oliver and Boyd, 1955, p. 111.
4. Сюткин В. Н., Лелинков О. С., Утевский Л. Е., Слуцкер Л. И., Данилов С. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1733.
5. Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Урьяш В. Ф., Хлюстова Т. Б., Михайлов Б. М. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1981, с. 16.
6. Лотменцев Ю. М., Шнеерсон Р. Н. В кн.: Тр. по химии и хим. технологиям. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1974, вып. 1, с. 126.
7. Головин В. А., Лотменцев Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1310.
8. Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михалева Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1516.
9. Лотменцев Ю. М., Головин В. А. В кн.: Тез. докл. II Всес. конф. по термодинамике орг. соед. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 89.

10. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
11. Tanner J. E., Steiskal E. D. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 288.
12. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2611.
13. Kosfeld R., Zumkley L. Ber. Bunsengess Phys. Chem., 1979, v. 83, № 4, p. 392.
14. Азанчеев Н. М., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1574.
15. Vrentas J. S., Duda J. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 3, p. 403.
16. Лямин Е. В., Севрюгин В. А. В кн.: Методы оптимизации и управления. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1983, с. 71.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
15.XI.1982

**STUDY OF HOMOGENEITY OF DISTRIBUTION OF PLASTICIZER  
IN CELLULOSE NITRATES BY NMR METHOD WITH IMPULSE  
GRADIENT OF MAGNETIC FIELD**

*Skirda L. A., Kostochko A. V.*

**S u m m a r y**

The possibility to determine the local concentrations of plasticizer in structurally heterogeneous polymer by NMR method with impulse gradient of magnetic field is discussed. The distribution of plasticizer is analysed for cellulose nitrates plasticized by dibutyl phthalate. Even for maximal content of plasticizer in a sample (50 weight %) the significant fraction of cellulose nitrate is shown to exist in a non-plasticized form.