ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVI 1984 № 7

УДК 541.64:547.458.82:539.26

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ОБЛАСТЯМИ НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Свиридов А.Ф., Цванкин Д.Я., Перцин А.И.

Методом рентгеновской дифракции изучено влияние пластификатора на кристаллические области нитратцеллюлозы. В зависимости от природы пластификатора наблюдали такие структурные превращения, как докристаллизация кристаллитов, образование твердых растворов внедрения и молекулярных комплексов.

Диаграммы состояния нитратцеллюлоза (**НЦ**) — молекулярный пластификатор обычно интерпретируют в рамках упрощенной модели, согласно которой пластификатор внедряется лишь в аморфные области полимера [1]. Кристаллические области полагают при этом практически неизменными и трактуют как простые сшивки, препятствующие набуханию аморфных областей. Цель настоящей работы — показать, что молекулярные пластификаторы могут активно взаимодействовать с кристаллитами НЦ, приводя к разнообразным структурным изменениям, легко регистрируемым методом рентгеновской дифракции. В качестве примеров рассмотрены бинарные системы НЦ с формалем глицерина (**ФГ**), дибутилфталатом (**ДБФ**), а также тройная система НЦ — этиловый спирт — диэтиловый эфир (этиловый спирт : эфир = 1 : 2).

Исследование систем НЦ – пластификатор проводили на высокоориентированных образцах, приготовленных нитрацией отбеленных волокон льна в серно-азотной кислотной смеси (52% HNO_3, 48% H_2SO_4) [2] в течение 2 ч при комнатной температуре. Содержание азота в продукте нитрации составляло 13,4% (степень замещения 2,72).

Бинарные смеси НЦ – ФГ и НЦ – ДБФ готовили непосредственным нанесением пластификатора на волокно НЦ в месте прохождения рентгеновского пучка. Тройную систему НЦ – этиловый спирт – эфир изучали в стеклянных капиллярах диаметром 1,5 мм. Плотность смесей НЦ – ФГ и НЦ – ДБФ, для которых рассчитывали параметры элементарной ячейки, определяли пикнометрически по методике [3]. Рентгеновскую съемку образцов проводили в камере РКВ-86 на установке УРС-55 и на дифрактометре ДРОН-1 с использованием CuK_α-излучения.

Рентгенограмма волокна чистой НЦ с [N]=13,4% имела вид, аналогичный рентгенограмме, описанной нами ранее в [4] для НЦ с [N]=13,0%. Имелись лишь небольшие различия в межплоскостных расстояниях, обусловленные разным содержанием азота в образцах [5]. Соответственно наблюдали небольшие различия в параметрах элементарной ячейки, которые для НЦ с содержанием азота [N]=13,4% имели следующие значения: a=9,01 Å, b=13,24 Å, c=25,12 Å (ось волокна) и γ=95°. Проекция элементарной ячейки НЦ с [N]=13,4% на плоскость ab показана на рис. 1 и 2 штриховыми линиями. Элементарная ячейка содержит две полимерные цепи, в каждой из которых имеется пять мономерных звеньев на один период. Теоретическая плотность кристаллитов, рассчитанная в предположении, что через элементарную ячейку проходит две цепи, составляет 1,67 г/см^3.

На рис. 3 приведены дифрактограммы тройной системы НЦ — этиловый спирт — эфир, снятые через различные промежутки времени после введения в капилляр с волокном НЦ избытка смеси спирта с эфиром. Последняя дифрактограмма получена после разгерметизации капилляра и полного

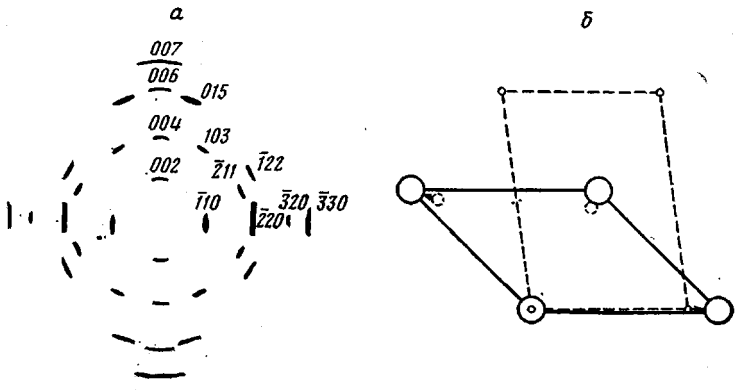

Рис. 1

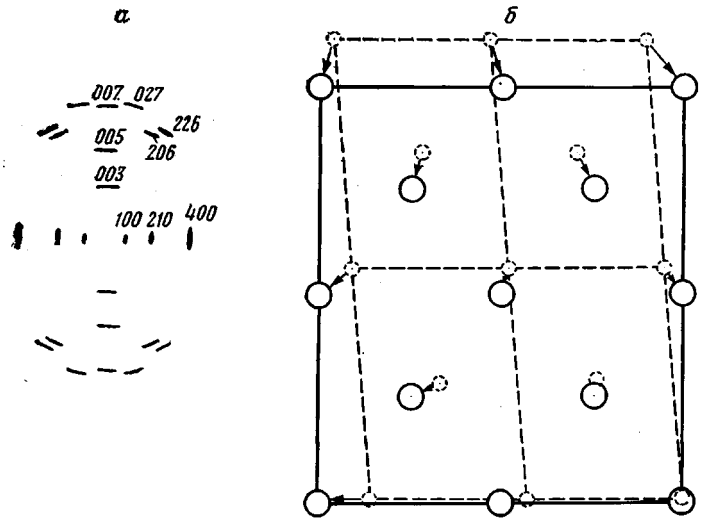

Рис. 2

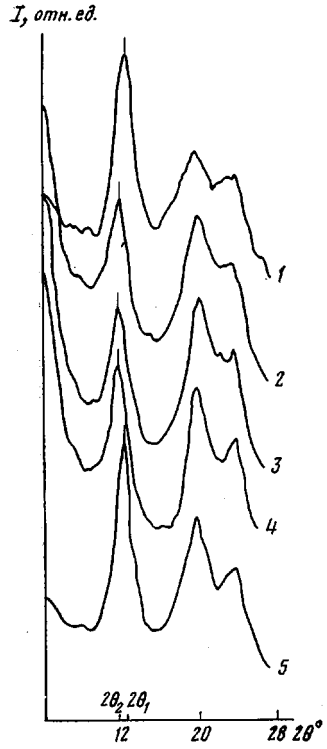

Рис. 1. Рентгенограмма молекулярного комплекса НЦ+ФГ (*а*) и схема перестройки элементарной ячейки НЦ в элементарную ячейку молекулярного комплекса в плоскости *ав* (*б*)

Рис. 2. Рентгенограмма молекулярного комплекса НЦ+ДБФ (*а*) и схема перестройки элементарной ячейки НЦ в элементарную ячейку молекулярного комплекса в плоскости *ав* (*б*)

Рис. 3. Дифрактограммы образцов НЦ с различным временем пластификации в смеси этилового спирта с эфиром: *1* – исходный образец; *2–4* – после пластификации в течение 0,1 (*2*), 1 (*3*) и 20 ч (*4*); *5* – образец после разгерметизации

Наблюдаемые рефлексы и межплоскостные расстояния в молекулярных комплексах

hkl	*d*, Å		Интенсивность рефлекса *
	найдено	вычислено	
	НЦ – ФГ		
$\bar{1}10$	9,30	9,30	о. с
$\bar{2}20$	4,65	4,65	о. с
$\bar{3}20$	3,54	3,56	ср
330	3,12	3,10	о. сл
$\bar{2}11$	5,05	5,11	ср
002	10,49	10,50	ср
$\bar{1}22$	4,28	4,28	ср
103	5,24	5,24	ср
004	5,23	5,25	с
015	3,63	3,63	ср
006	3,50	3,50	сл
007	3,00	3,00	о. сл
	НЦ – ДБФ		
100	21,0	21,0	с
210	9,59	9,60	ср
400	5,22	5,25	сл
003	8,74	8,70	ср
005	5,21	5,22	сл
026	4,02	4,02	сл
226	3,79	3,81	сл
007	3,72	3,73	ср
027	3,55	3,56	ср

* о. с – очень сильный; с – сильный; ср – средний; сл – слабый; о. сл – очень слабый.

испарения пластификатора. Видно, что взаимодействие НЦ со спирто-эфирной смесью приводит к небольшому смещению пика 110 в область меньших углов ($2\theta_1=12{,}2°$, $2\theta_2=11{,}8°$). Это свидетельствует о том, что часть смеси проникает в решетку полимера, образуя твердый раствор внедрения. Взаимодействие НЦ со спирто-эфирной смесью приводит также к небольшому повышению степени кристалличности полимера, что легко наблюдать на дифрактограммах рис. 3 по заметному повышению четкости рефлексов в области $2\theta=16-28°$. Очевидное объяснение состоит в том, что та часть смеси спирта с эфиром, которая находится в аморфных областях, улучшает подвижность нитратцеллюлозных цепей, тем самым способствуя дополнительной кристаллизации НЦ. Наконец, на дифрактограммах тройной системы можно наблюдать резкое увеличение рассеяния в области $2\theta<8°$, указывающее на образование в полимерной матрице микропор, в которых накапливается пластификатор.

После разгерметизации капилляра и испарения спирта и эфира рефлекс 110 возвращается в исходное положение, микропоры исчезают, но степень кристалличности остается более высокой, чем в исходном образце.

При введении в нитратцеллюлозное волокно ФГ была обнаружена новая система рефлексов, указывающая на образование молекулярного комплекса. Рентгенограмма молекулярного комплекса НЦ+ФГ (40 вес.% ФГ), представленная на рис. 1, *а*, содержит 12 независимых отражений, хорошо индицируемых в моноклинной ячейке с параметрами $a=10{,}70$, $b=9{,}78$ и $c=21{,}0$ Å и $\gamma=132°$. Рассчитанные и наблюдаемые межплоскостные расстояния молекулярного комплекса представлены в таблице. Принимая во внимание размеры глюкопиранозного цикла, можно предположить, что на один период идентичности молекулярного комплекса приходится четыре мономерных звена. Таким образом, при образовании молекулярного комплекса изменяется угол закрутки спирали НЦ. Через элементарную ячейку молекулярного комплекса, представленную на рис. 1, *б* сплошной линией, проходит одна полимерная цепь. При этом теоретическая плотность НЦ в ячейке молекулярного комплекса (без учета пластификатора) составля-

ет 1,16 г/см³. Теоретическое значение плотности комплекса ($\rho_{теор}$= =1,59 г/см³), близкое к экспериментальному ($\rho_{пикн}$=1,55 г/см³), получается, если предположить, что на одну мономерную единицу НЦ приходится одна молекула ФГ.

Образование молекулярного комплекса характерно и для системы НЦ — ДБФ. На рис. 2, *а* изображена рентгенограмма молекулярного комплекса НЦ — ДБФ (15 вес.% ДБФ), которая содержит девять независимых рефлексов и удовлетворительно индицируется в ромбической ячейке с параметрами a=21,0, b=23,7 и c=26,1 Å и γ=90°. Рассчитанные и наблюдаемые межплоскостные расстояния этого молекулярного комплекса показаны в таблице. В молекулярном комплексе НЦ — ДБФ, так же как и в чистой НЦ, на один период идентичности приходится пять мономерных звеньев. Как видно из рис. 2, *б*, элементарная ячейка комплекса НЦ — ДБФ в ~4 раза больше элементарной ячейки НЦ и содержит восемь полимерных цепей. Теоретическая плотность НЦ в ячейке молекулярного комплекса (без учета пластификатора) составляет 1,51 г/см³. Теоретическое значение плотности молекулярного комплекса ($\rho_{теор}$=1,65 г/см³), близкое к экспериментальному ($\rho_{пикн}$=1,62 г/см³), получается, если предположить, что на две цепи в элементарной ячейке НЦ приходится одна молекула ДБФ.

На примере рассмотренных выше систем мы видим, что при внедрении молекулярных пластификаторов в матрицу НЦ могут протекать самые разнообразные процессы — такие, как докристаллизация кристаллитов, образование твердых растворов внедрения и молекулярных комплексов. Изучение этих процессов необходимо как для правильного построения и интерпретации диаграмм состояния, так и для понимания механизма взаимодействия НЦ с пластификатором.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Козлов П. В., Папков С. П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
2. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/Под ред. Никитина В. М. М.: Лесная промышленность, 1965. 410 с.
3. *French D. M.* J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 1, p. 309.
4. *Свиридов А. Ф., Перцин А. И., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 881.
5. *Miles F. D.* Cellulose Nitrate. L.– Edinburgh: Oliver and Boyd, 1955. 450 p.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию 8.VI.1983

APPLICATION OF X-RAY DIFFRACTION METHOD TO STUDY THE INTERACTION OF PLASTICIZERS WITH CRYSTALLINE REGIONS OF CELLULOSE NITRATE

Sviridov A. F., Tsvankin D. Ya., Pertsin A. I.

Summary

The influence of a plasticizer on crystalline regions of cellulose nitrate has been studied by X-ray diffraction method. For various plasticizers such structural transformations as recrystallization of crystallites, formation of interstitial solid solutions and of molecular complexes were observed.