

УДК 541.64:547.458.82

КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ СОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Чалых А. Е., Попова Е. Д.

На примере системы НЦ – этилацетат предложена модель поведения НЦ, позволяющая качественно объяснить разнообразные аномалии, проявляемые этим полимером при взаимодействии с растворителями. Модель основана на предположении о наличии двух типов структурных образований. При низких активностях пара в системе существует только один тип образований – молекулы растворителя, сорбированные на полярных центрах полимера. Повышение активности, сопровождающееся увеличением концентрации этилацетата в образце, стимулирует структурные перестройки, приводящие к образованию структуры второго типа – молекулярных комплексов.

НЦ – полимер, который в силу своего большого практического значения и доступности исследуется уже много десятилетий. Тем не менее не будет преувеличением сказать, что и в настоящее время отсутствует полная картина поведения этого материала при различных условиях получения, переработки, эксплуатации и хранения.

Изменения структуры полимера особенно сильно проявляются при сорбционных измерениях, поскольку любые кинетические структурные переходы неизбежно отражаются на форме кривых поглощения сорбата образцом полимера. Тем не менее метод сорбции все еще часто применяется для определения только равновесного количества поглощенного диффузанта при данной его активности, хотя не меньшего внимания заслуживает тот путь, по которому система пришла в фиксированное конечное состояние. Другими словами, изучение кинетики сорбции должно являться необходимым звеном между чисто структурными работами и изучением состояния полимера в растворе. Только в этом случае возможно правильное понимание поведения материала при взаимодействии его с растворителем.

Цель данной работы – создание качественной модели сорбционно-диффузационного поведения НЦ. Эта задача сводится к определению тех структурных элементов, взаимодействием которых обусловлено все разнообразие в поведении этого полимера.

В качестве основного метода использован классический вариант сорбционных измерений с помощью вакуумных весов Мак-Бена [1]. Измерения проводили по интегральной и интервальной методике [1] в изобарно-изотермических условиях при 20° в диапазоне активностей пара растворителя $p/p_s = 0,2 - 0,97$. Чувствительность кварцевой спирали 0,75–0,95 мг/мм. Дополнительно измеряли дифрактограммы образцов НЦ до и после сорбции в двух взаимно перпендикулярных направлениях: нормально и тангенциально относительно плоскости пленки. Проводили наблюдение пленок в поляризованном свете и измеряли их показатели преломления с помощью поляризационного микроскопа.

Растворителями служили этилацетат, ацетон, метиленхлорид и этанол. Известно, что на сорбционное поведение НЦ влияет ряд факторов: содержание азота, толщина пленки, подложка, на которой она была сформирована, и т. д. [2, 3]. Чтобы составить общую картину явлений, происходящих при взаимодействии полимера с растворителями, исследована НЦ с содержанием азота от 9,7 до 14%. Пленки готовили из раствора в амилацетате на целлофановой подложке. Толщина пленок изменялась от 25 до 150 мкм. До начала измерений образцы выдерживались в вакууме при 60° в течение нескольких часов. Содержание остаточного растворителя 2–3%.

Рентгеновские исследования исходных пленок выявили отсутствие изотропной ориентации макромолекул. При наблюдении с помощью поляри-

Рис. 1. Зависимость показателя преломления от толщины пленки НЦ (а) и пленки из ТАЦ, рассчитанная путем интегрирования по данным работы [4] (б)

Рис. 2. Типичные кинетические кривые интервальной сорбции в системе НЦ (9,7% азота) – этилацетат. Начальное и конечное относительное давление пара этилацетата: 0–0,2 (1); 0,2–0,3 (2); 0,3–0,4 (3); 0,4–0,5 (4); 0,5–0,6 (5); 0,6–0,7 (6); 0,8–0,85 (7)

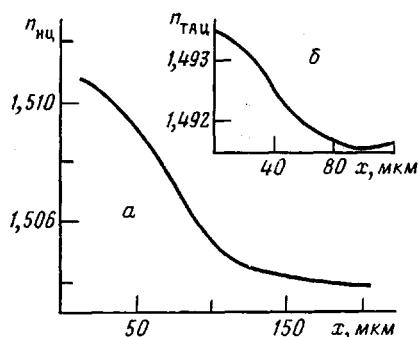


Рис. 1

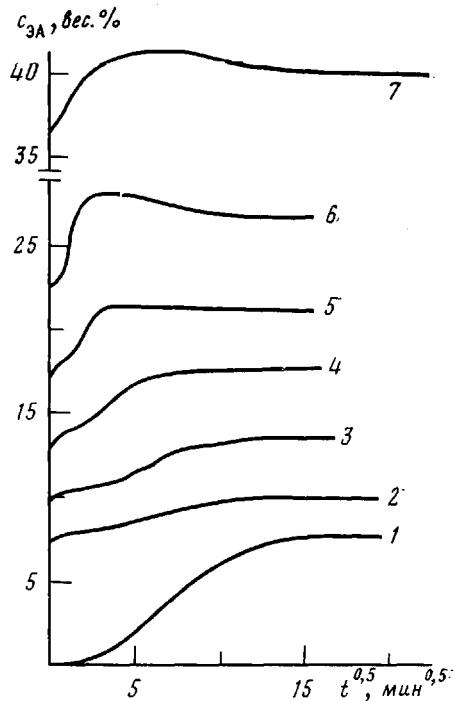


Рис. 2

зационного микроскопа видны два слоя, различающиеся направлением молекулярной ориентации. Слой, контактирующий с подложкой, имеет преимущественную ориентацию макромолекул в плоскости пленки, а примыкающий к нему слой характеризуется укладкой цепей в перпендикулярном направлении. Представляется необходимым для интерпретации результатов ввести параметр φ , имеющий смысл объемной доли таких цепей. Указанные слои отличаются по плотности, о чем свидетельствует рис. 1, на котором представлена интегральная зависимость показателя преломления пленки от ее толщины. Такая структурная организация образцов НЦ качественно согласуется с данными о распределении показателя преломления по толщине пленки из ТАЦ [4] (рис. 1, б). Предполагаем, что такое неоднородное распределение плотности по сечению пленок является общим для данного класса жесткоцепных полимеров. Специфика конкретных пленочных материалов будет проявляться в вариации абсолютных величин толщин слоев и их плотности.

Прежде чем приступить к изложению результатов, напомним классификацию основных типов аномалий кинетики сорбции [1]. Она включает в себя S-образную, псевдонармальную, двухстадийную и экстремальную кинетики. Все они наблюдаются в материалах с неравновесной структурой. Под действием растворителя в них начинается процесс необратимой структурной перестройки, скорость которого меньше скорости диффузии. Заслуживает внимания кинетическая кривая с максимумом (экстремальный тип). Эта аномалия наблюдается чаще всего в системах кристаллизующийся полимер – растворитель, в которых под влиянием последнего идет процесс докристаллизации полимера. При этом растворитель, для которого недоступны кристаллические области, «выталкивается» из полимера по мере увеличения степени кристалличности. На последующих циклах сорбция – десорбция максимум вырождается.

На рис. 2 представлена последовательность изменения кинетических кривых сорбции при увеличении активности пара растворителя: S-образная → псевдонармальная → двухстадийная. Сравнение этих кривых с известными литературными данными для системы НЦ – ацетон [5] показывает, что в области малых и средних значений p/p_s , наблюдается аналогичный характер кинетических кривых. Однако при достижении величины $p/p_s =$

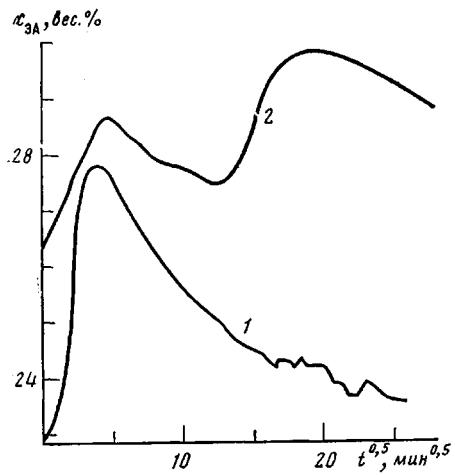


Рис. 3

Рис. 3. Первый (1) и третий (2) циклы сорбции на пленке НЦ в интервале активностей этилацетата 0,7–0,8

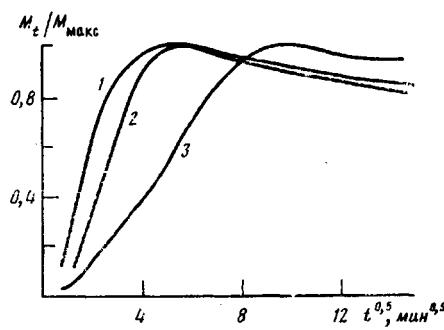


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые интегральной сорбции этилацетата и ацетона (1), метиленхлорида (2) и этанола (3) в пленке НЦ (13,4% азота) в интервале активностей пара растворителя 0–0,9

=0,6–0,7 на кинетических кривых появляется максимум, величина которого возрастает с увеличением активности растворителя. В цитируемой работе для этой области p/p_s характерна нормальная фиксовская сорбция.

Отличительной особенностью наблюдаемых в системе НЦ – этилацетат экстремальных кинетических кривых является их воспроизводимость на следующих циклах сорбция – десорбция (рис. 3), если p/p_s не превышает 0,85.

Такое поведение системы несомненно свидетельствует о протекании специфических процессов упорядочения макромолекул, приводящих к образованию структурных элементов, в состав которых входят молекулы растворителя. Воспроизводимость максимума при повторении цикла сорбция – десорбция свидетельствует о том, что при удалении растворителя эта структурная упорядоченность не может быть заморожена. На дифрактограммах исходных пленок и пленок после сорбции и десорбции растворителя отсутствуют кристаллические рефлексы. Однако перераспределение интенсивности рассеяния в области углов 2 θ до $\sim 30^\circ$ можно интерпретировать как уменьшение степени ближнего порядка в плоскости пленки и возрастание степени молекулярной ориентации в направлении нормали к пленке.

Примечательно сорбционно-диффузионное поведение пленок НЦ разной толщины, которые обладают разной молекулярной ориентацией (рис. 1). Общий вид кинетики процесса для этих пленок в области малых и средних p/p_s аналогичен. Разница наблюдается только в абсолютных величинах индукционного периода, коэффициента диффузии, сорбционной емкости и значениях концентраций, при которых происходит переход к кинетике иного типа. Однако в области высоких относительных давлений на тонких пленках (толщина меньше 50 мкм) не наблюдаются такие ярко выраженные максимумы, как на толстых пленках. Для них кинетика установления сорбционного равновесия более сложная и состоит из нескольких несимметричных максимумов и минимумов разной амплитуды. Интересно выглядят изотермы для тонких и толстых пленок. По значениям равновесных концентраций эти пленки различаются почти в 2 раза.

Следующий экспериментальный факт связан с тем, что в некоторых случаях на кинетических кривых, регистрируемых в изобарно-изотермических условиях, наблюдаются мелкомасштабные флуктуации концентрации растворителя в пленке, лежащие за пределами погрешности метода.

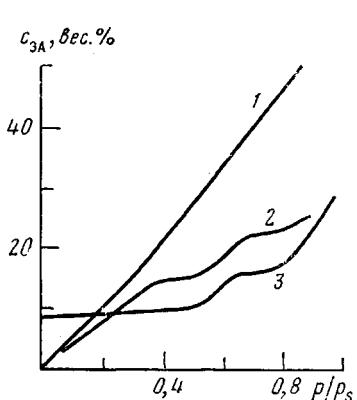


Рис. 5

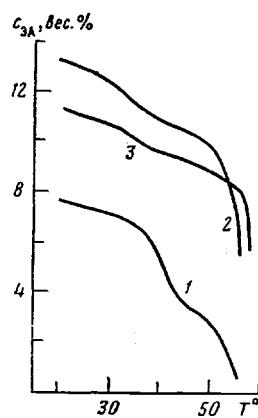


Рис. 6

Рис. 5. Изотермы сорбции системы НЦ – этилацетат при исходной толщине пленок 25 (1), 100 (2) и 110 мкм (3). Последняя изотерма получена на втором цикле после выдержки образца при относительном давлении 0,92 на первом цикле

Рис. 6. Зависимость равновесного количества остаточного этилацетата от температуры при десорбции от относительного давления 0,8 (1), 0,92 (2) и 0,97 (3)

Иногда такие осцилляции наблюдаются спустя сутки и больше после установления квазиравновесной концентрации этилацетата в пленке.

Не следует думать, что экстремальное поведение характерно только для описываемой системы при исследовании по интервальной методике. Оно наблюдается и при интегральных измерениях на НЦ с различным содержанием азота при сорбции целого ряда растворителей (рис. 4). Характерной особенностью «интегральных» максимумов является отсутствие после них мелкомасштабных флюктуаций концентрации.

При интервальной сорбции верхней границей активности пара, при которой наблюдаются воспроизводимые максимумы, является величина $p/p_s=0,85$, по-видимому, критическая для данной системы, поскольку сорбция при $p/p_s>0,85$ сопровождается глубокими необратимыми перестройками структуры сорбента. Об этом свидетельствует изменение его сорбционной емкости во всем интервале активностей пара. Если участки изотерм сорбции, полученные при $p/p_s<0,85$, достаточно хорошо воспроизводятся при повторных циклах, то в случае, когда $p/p_s>0,85$, характер изотермы меняется. Обсуждаемая изотерма (рис. 5) имеет нестандартный вид, что связано с невозможностью полного удаления растворителя из пленок при десорбции при температуре эксперимента. Сам по себе этот факт известен давно [6], хотя до сих пор не получил объяснения. В связи с этим заслуживают внимания следующие результаты.

Во-первых, количество остаточного растворителя зависит от того максимального p/p_s , при котором изучали сорбцию. Например, если проводить десорбцию от $p/p_s=0,8-0,85$, то в образце остается 5–7 вес. % этилацетата, если от $p/p_s=0,97$, то 11–12 вес. %. Во-вторых, это количество может быть уменьшено при нагревании образца в колонне до 60°. Однако и в этом случае количество остаточного растворителя зависит от максимального давления, при котором проводили процесс сорбции. Так, при $(p/p_s)_{\max}=0,8-0,85$ после неизотермической десорбции в образце остается 0,5–1 вес. %, а при $(p/p_s)_{\max}=0,97-6$ вес. % этилацетата. При длительной откачке пленки при 60° эти величины практически не меняются (рис. 6). Эти результаты, по нашему мнению, также свидетельствуют о формировании структурных элементов с участием растворителя, характеризующихся различной свободной энергией, которая может быть оценена по данным неизотермической десорбции [7].

Наконец, отметим факт увеличения толщины НЦ пленки после цикла сорбция – десорбция. Такое увеличение может достигать двух раз в зависимости от условий приготовления пленки и ее исходной толщины. Су-

щественно, что пленка одной и той же толщины, но полученная разными способами (при испарении растворителя на подложке или после сорбционного цикла) обладает различными сорбционными характеристиками.

Все изложенные выше результаты касались в основном сорбционных измерений. Рис. 7 может иллюстрировать происходящие в результате сорбции структурно-морфологические изменения поверхности пленки. Можно видеть, что после сорбции на поверхности полимера появляются округлые образования, которых нет в исходных пленках. К этому следует добавить наблюдаемую визуально мутность, которая возникает в пленках в процессе сорбции и остается после удаления растворителя. Аналогичное явление наблюдалось при сорбции толуола сополимерами стирола и метакриловой кислоты с различной степенью нейтрализации [8].

По нашему мнению, всю представленную совокупность экспериментальных фактов можно объяснить в рамках следующей простой модели. Известно, что НЦ в определенном диапазоне концентраций растворов в этилацетате является лиотропным ЖК холестерического типа [9]. В общем виде диаграмма состояний для системы жесткоцепной полимер — растворитель с образованием ЖК-упорядоченности и молекулярного комплекса предложена в работе [10] (рис. 8). Воспользуемся ею, чтобы проследить те изменения, которые должны происходить в структуре полимера по мере увеличения активности пара растворителя. Необходимо только учесть, что равновесным состоянием ЖК-полимера нематического и холестерического типов на подложке является такое, при котором ориентация его цепей близка к перпендикуляру к подложке [11]. Только в этом состоянии кинетически возможно образование молекулярных комплексов и анизотропных растворов.

Вначале, когда имеем практически чистый полимер с неизвестной структурно-морфологической организацией и неоднородным распределением нитрогрупп по цепи, первые порции растворителя сорбируются на полярных центрах. При этом, пока количество молекул растворителя остается меньше числа полярных центров, можно считать, что в среднем растворитель равномерно распределяется по образцу. Этот диапазон малых концентраций растворителя соответствует отрезку изотермы в области изотропных растворов (рис. 8). На этой стадии сорбционное равновесие можно условно выразить реакцией $P + \Pi_{\text{пп}} \rightleftharpoons P\Pi_{\text{пп}}$, где P — этилацетат, растворенный в пленке; $\Pi_{\text{пп}}$ — полярные центры полимера; $P\Pi_{\text{пп}}$ — растворитель, сорбированный на полярных центрах. По мере увеличения p/p_s происходит постепенное заполнение всех сорбционных центров (1 молекула растворителя на 1 группу NO_2), и его распределение в пленке становится микрогетерогенным в соответствии с распределением нитрогрупп. Вероятно, микрогетерогенное распределение молекул растворителя в образце сохраняется и после эквимольного заполнения сорбционных центров при дальнейшем росте p/p_s . Это приводит к повышению локальной подвижности цепей. В этой области изотропных растворов диаграммы состояний для морфологически неоднородных образцов возможны структурные перестройки, начинаяющиеся в областях с повышенной концентрацией растворителя, который выступает в качестве кинетического стимулятора этих перестроек.

В соответствии с термодинамикой перестройка при наличии достаточного количества растворителя, когда его концентрация превышает Φ_1 (рис. 8), должна приводить либо к образованию упорядоченных анизотропных растворов при $T > T_i$, либо молекулярных комплексов при $T < T_i$. Однако поскольку для образования последних требуется некоторое пересыщение по концентрации этилацетата, это приводит к «выбросу» избыточного растворителя в согласии с кинетикой их кристаллизации, что наблюдается на кинетических кривых интегральной и интервальной сорбции (рис. 2—4). Эту стадию можно охарактеризовать равновесием $P + P\Pi_{\text{пп}} + \Pi \rightleftharpoons P\Pi_{\text{мк}}$. Здесь $P\Pi_{\text{мк}}$ — растворитель, входящий в состав молекулярных комплексов; Π — отрезки полимерных цепей, принимающие участие в образовании комплексов. Формальная обработка спадающей части кинетической кривой по уравнению Аврами [12] в предположении образования комплексов с

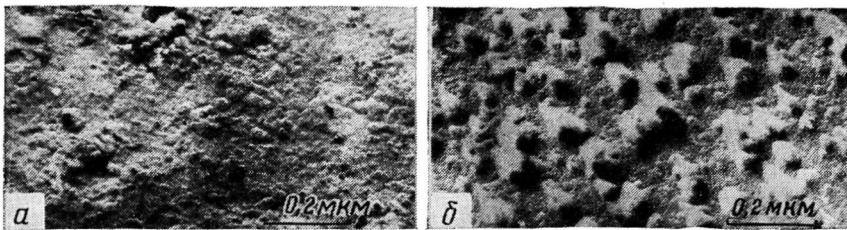


Рис. 7

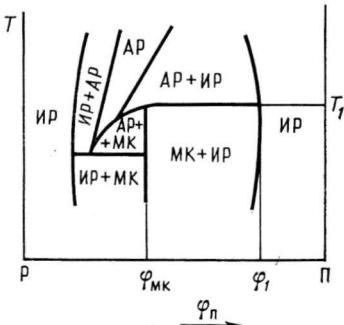


Рис. 8

концентрацией 1 молекула этилацетата на 2, 4 или 6 пиранозных звеньев в НЦ дало значение показателя степени $n \approx 0,9$, что свидетельствует о спонтанном образовании зародышей цилиндрической формы.

Итак, предполагаем, что под влиянием растворителя в НЦ возникают структурные образования двух типов с его участием, различающиеся по энергии образования и кинетической стабильности. Концентрации этилацетата в этих образованиях c_1 и c_2 можно рассматривать как независимые переменные при данной φ , т. е. в первом приближении имеем систему с двумя степенями свободы, кинетическое поведение которой описывается дифференциальными уравнениями общего вида

$$\frac{dc_1}{dt} = f(c_1, c_2), \quad \frac{dc_2}{dt} = g(c_1, c_2)$$

В зависимости от численных значений констант, входящих в эти уравнения и граничных условий, уже в такой простой системе возможно поведение шести различных типов [13]. Осциллирующая кинетика — один из типов поведения, проявляющихся при определенном соотношении между временем структурных перестроек и скоростью диффузии.

Можно предвидеть, что, изменяя различными способами концентрацию c_1 или c_2 и φ , будем наблюдать различное поведение пленок. Рассмотрим некоторые характерные случаи.

Разница в сорбционном поведении тонких и толстых пленок связана с различием в исходных значениях параметра φ . Для тонких образцов $\varphi \approx 0$, для толстых $0 < \varphi < 1$. Конкретные значения определяются условиями приготовления пленок.

Воспроизведимость максимумов и осцилляций на повторных циклах интервальной сорбции наблюдается при достаточно большом φ и c_2 .

Отсутствие мелкомасштабных осцилляций при интегральной сорбции связано с тем, что в этом случае полимер сразу попадает в условия, при которых термодинамически выгодно образование молекулярных комплексов, т. е. $c_1 \approx 0$.

К сожалению, соединение этилацетата с НЦ не является стабильным на воздухе, что затрудняет его изучение. Однако об образовании гетерофазной структуры в пленках можно судить по появлению мутности после цикла сорбция — десорбция и электронным микрофотографиям проправ-

Рис. 7. Электронные микрофотографии поверхности исходной пленки (а) и пленки после цикла сорбция — десорбция (б)

Рис. 8. Диаграмма состояний для системы жесткоцепной полимер — растворитель, заимствованная из работы [10]. П — полимер, Р — растворитель, ИР — изотропный раствор, АР — азотропный раствор, МК — молекулярный комплекс

ленной поверхности пленки после сорбции по сравнению с исходной (рис. 7). Интересна представленная на рис. 6 зависимость количества остаточного растворителя в пленке от температуры. Видно, что в образце, доведенном до максимального относительного давления 0,8, в исследованном температурном диапазоне существует два типа структурных образований, отличающихся по энергии. При повышении максимального значения p/p_s количество менее энергетически выгодных образований уменьшается и практически исчезает при $p/p_s=0,97$. Концентрация этилацетата в пленке при давлении 0,92 на первом цикле составляет ~ 45 вес.%, что обеспечивает кинетическую возможность глубоких структурных перестроек с формированием молекулярных комплексов.

Описанная модель естественным образом объясняет не только приведенные здесь результаты исследований, но и данные, известные из литературы, например, представленные в работе [14]. Изложенные представления могут быть полезны для понимания процессов формирования надмолекулярных структур при переработке НЦ, изготовлении изделий и пленочных материалов на их основе, изменении этой структуры в процессе эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. М.: Химия, 1979, с. 280.
2. Козлов П. В. Физикохимия эфироцеллюлозных пленок. М.: Госкиноиздат, 1948, с. 480.
3. Miles F. D. Cellulose Nitrate. L.: Oliver and Boyd, 1955, p. 243.
4. Борисов В. И., Сушкин В. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 437.
5. Kishimoto A., Fujita H., Odani H., Kurata M., Tamura M. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 5, p. 594.
6. Закошников А. И. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950, с. 248.
7. Freeman E. S., Carroll B. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 4, p. 394.
8. Френкель С. Я., Любимова В. А. В кн.: Тез. докл. II научно-техн. конф. по классификации полимеров. Казань: Казан. инженерно-строит. ин-т, 1984, с. 4.
9. Aharoni S. M. Polymer Preprints, 1981, v. 22, № 1, p. 116.
10. Иовлева М. М., Панков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
11. Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L. J. Colloid and Polymer Sci., 1976, v. 254, № 5, p. 492.
12. Манделъкерн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966, с. 336.
13. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979, с. 280.
14. Drechsel P., Hoard J. L., Long F. A. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 2, p. 241.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18.VII.1984

THE QUALITATIVE MODEL OF THE SORPTION-DIFFUSIONAL BEHAVIOUR OF CELLULOSE NITRATE

Chalykh A. Ye., Popova Ye. D.

Summary

For the cellulose nitrate - ethyl acetate system the simple model of the behaviour of cellulose nitrate is proposed permitting to explain qualitatively various anomalies of its interaction with solvents. The model is based on the assumption about existence of two types of structural formations including the solvent molecules.