

УДК 541(24+64):547.438.82

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ НИТРОЦЕЛЛЮЗЫ

Рогов Ю. Н., Смирнов Л. П., Лексина Л. Н., Ушакова В. С.

Изучено изменение молекулярных характеристик в зависимости от условий проведения термического разложения нитроцеллюлозы. В проточной системе происходит уменьшение ММ и сужение ММР, в закрытой системе ММ также уменьшается, а ММР расширяется и становится бимодальным. Получено соотношение для расчета среднего числа разрывов макромолекул в случае деструкции полимера, сопровождаемой изменением его массы при термическом разложении. Установлено, что в проточной системе среднее число разрывов $\approx 4,0$, т. е. концевые макрорадикалы, образовавшиеся при термическом разложении, рекомбинируют в пределах одной клетки. В закрытой системе протекают реакции, приводящие к образованию срединных макрорадикалов, рекомбинация которых друг с другом или концевыми радикалами обуславливает появление высокомолекулярного «хвоста» ММР.

Изучению термостабильности нитроцеллюлозы (НЦ) посвящено большое число работ, анализ которых дан в обзоре [1]. Однако в основном термическое разложение НЦ изучали только с позиций стабильности нитратных групп, а исследование закономерностей изменения молекулярных характеристик полимера (M_n , M_w , ММР) уделяли незначительное внимание [2, 3].

Между тем подобное исследование необходимо, поскольку оно позволяет развить представления о механизме термического разложения НЦ. Кроме того, физико-механические и ряд других эксплуатационных характеристик НЦ зависят от ее ММ и ММР, а прогнозирование их изменения при старении важно в прикладном аспекте.

Цель настоящей работы — изучить изменение молекулярных характеристик НЦ в зависимости от условий проведения термического разложе-

Изменение средней ММ при термодеструкции образцов НЦ

T, K	Время, ч	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	$M_z \cdot 10^3$	M_w/M_n	Примечание
433	0	50	1000	2700	20	Образец 1; проточная система
	0,5	29	87	160	3,0	
	1,25	12	36	78	3,0	
	1,75	9,4	28,2	63	3,0	
	2,25	6,3	17,5	36	2,8	
	3,0	6,1	15,0	30	2,4	
383	0	50	1000	2700	20	Образец 1; проточная система
	24	39	309	1560	7,9	
	97	26,9	136	371	5,0	
373	0	87,5	131	228	1,5	Образец 2; закрытая система
	100	55,5	538	6280	9,7	
	200	29,0	372	7190	12,8	
373	0	35,2	315	1000	8,9	Образец 3; закрытая система
	46	6,3	45,6	125	7,2	
	101	5,6	28,1	72	5,0	
	150	4,8	21,9	50,7	4,5	
	203	4,0	13,7	29,5	3,4	

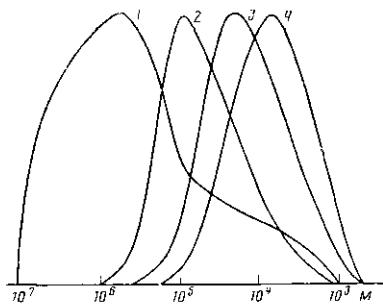


Рис. 1

Рис. 1. Изменение ММР образца 1 НЦ при термодеструкции в проточной системе ($T=433$ К): 1 – исходная НЦ; 2 – 0,5; 3 – 1,75; 4 – 6 ч

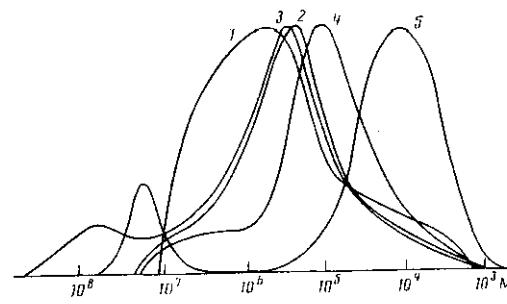


Рис. 2

Рис. 2. Изменение ММР образца 1 НЦ с широким исходным распределением при термодеструкции в замкнутом объеме ($T=373$ К; $m/V=2 \cdot 10^{-2}$ г/см³): 1 – исходная НЦ; 2 – 48, 3 – 104, 4 – 612, 5 – 1096 ч

ния и определить взаимосвязь деструкции макромолекул с распадом нитратных групп НЦ.

Использовали три образца НЦ с исходным содержанием азота 13,3 вес. %, влажностью 1 вес. % и исходными молекулярными характеристиками, приведенными в таблице.

Образцы НЦ разлагали при 353–433 К как в закрытой системе (в за- паянных, предварительно вакуумированных стеклянных ампулах при степенях заполнения реакционного сосуда m/V от $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ г/см³), так и в проточной системе при постоянном удалении газообразных продуктов разложения потоком инертного газа. Стабильные нитроксильные радикалы вводили в НЦ (образец 3) из ацетонового раствора. Исходная концентрация нитроксильных радикалов составляла $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Молекулярные характеристики НЦ исследовали при 298 К на гель-хроматографе «Waters-GPC-200» с тремя стирогелевыми колонками с размерами пор геля $3 \cdot 10^2$, $3 \cdot 10^3$ и $3 \cdot 10^4$ нм соответственно при использовании ТГФ в качестве растворителя. Количество окислов азота (NO , NO_2) в газообразных продуктах разложения определяли на УФ-спектрометре «Hitachi-EPS-3T». Измерения количеств N_2O и N_2 проводили методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель гелий, детектор катарометр) на трех заполненных поропаком- Q , последовательно соединенных колонках длиной 1, 1,5 и 2 м, температуры которых поддерживали 293, 183 и 293 К соответственно.

Во всем изученном интервале температур разложение НЦ в проточной системе независимо от исходных молекулярных характеристик сопровождается значительным уменьшением ММ и сужением ММР (таблица, образец 1; рис. 1). При разложении НЦ в закрытой системе в присутствии продуктов распада ММ уменьшается (таблица, образец 2), а ММР расширяется и становится бимодальным, как у образцов с широким исходным ММР (рис. 2), так и у образцов с узким исходным ММР (рис. 3). В работе [2] уменьшение ММ при термораспаде НЦ связывали только с деструкцией полимерной цепи, среднее число разрывов S связей которой рассчитывали по формуле [4]

$$S = M_0/M_t - 1, \quad (1)$$

где M_0 – среднечисленная ММ исходного образца, M_t – среднечисленная ММ образца в момент времени t .

Согласно данным работы [2], в конце процесса число разрывов связей макромолекулы НЦ достигало значения $S \approx 10$. Однако при подобном расчете не учитывали, что изменение ММ в ходе разложения НЦ вызывается не только деструкцией полимерной цепи: в процессе термического разложения НЦ происходит значительное образование газообразных продуктов, а уменьшение массы образца достигает ≈ 70 вес. %. В данном случае в формулу (1) должна входить не истинная величина среднечислен-

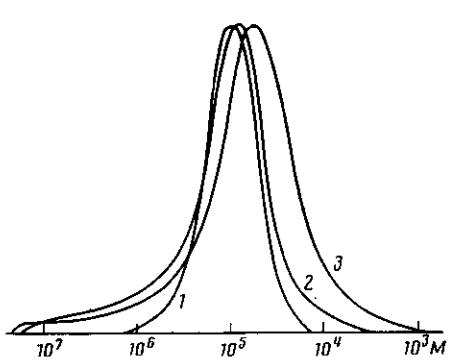


Рис. 3

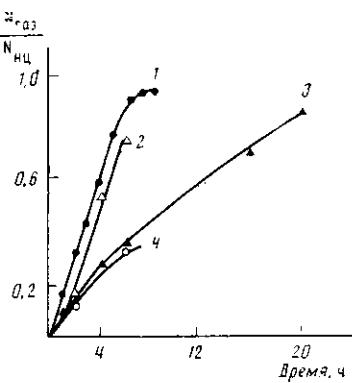


Рис. 4

Рис. 3. Изменение ММР НЦ с узким исходным распределением при термодеструкции в замкнутом объеме ($T=373$ К; $m/V=2 \cdot 10^{-2}$ г/см 3): 1 – исходная НЦ, 2 – 100, 3 – 200 ч

Рис. 4. Кинетика образования газообразных азотсодержащих продуктов при термораспаде НЦ при 428 К в замкнутом объеме (1, 2, 4) и в проточной системе при постоянном вакуумировании (3). 1, 4 – NO; 2 – сумма NO, N₂O и N₄; 3 – NO+NO₂; $m/V=-0,0005$ (1) и 0,005 г/см 3 (2, 3)

ной молекулярной массы M_τ в момент времени τ , а значение среднечисленной молекулярной массы M'_τ полимерных цепей в этот же момент времени, подсчитанное в предположении, что изменения массы макромолекул вследствие термического разложения не происходит

$$S = \frac{M_0}{M'_\tau} - 1 \quad (1a)$$

Можно показать, что среднее число разрывов S полимерной цепи при учете уменьшения массы макромолекул за счет разложения, идущего с участием реакционноспособных функциональных групп¹, определяется по формуле

$$S = M_0 / M_\tau (1 - a\eta) - 1, \quad (2)$$

где η – глубина разложения полимера в момент времени τ , определенная по изменению массы образца; $a = \Delta m_\infty / m_0$ – относительное изменение массы образца при термическом разложении; m_0 – исходная масса образца; Δm_∞ – предельное изменение массы образца при термическом разложении.

Действительно, по определению при термическом разложении текущая масса образца

$$m_\tau = m_0 \left(1 - \frac{\Delta m_\infty}{m_0} \eta \right) = m_0 (1 - a\eta) \quad (3)$$

В соответствии с соотношением (3) связь между M_τ и M'_τ может быть записана в виде

$$M_\tau = M'_\tau (1 - a\eta) \quad (4)$$

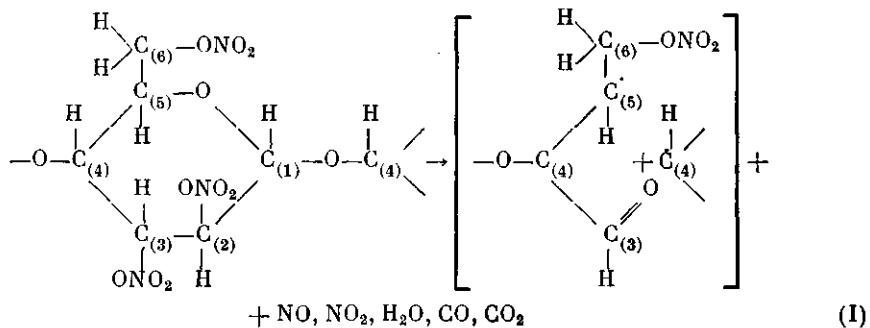
Подстановка этого соотношения в формулу (1a) дает выражение (2).

Расчет по формуле (2) с использованием данных таблицы показывает, что в условиях проточной системы среднее число разрывов связей полимерной цепи НЦ невелико: при 433 К ($\eta=0,38$ при $\tau_{разл}=3$ ч) величина $S \approx 4,0$. Отметим, что в условиях проточной системы происходит заметное сужение ММР (таблица). Это свидетельствует о том, что деструкции подвергаются в основном макромолекулы с большой величиной исходной ММ.

Различный характер изменения ММР при разложении НЦ в проточной и закрытой системах, очевидно, обусловлен взаимодействием макромолекул и газообразных продуктов термораспада НЦ. Известно, что раз-

¹ В случае НЦ – это нитратные группы.

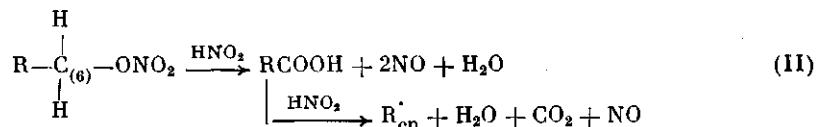
ложение НЦ начинается с распада нитратных групп, связанных с вторичными атомами углерода C_2 и C_3 тринитратных звеньев [5, 6]. В условиях проточной системы наряду с NO и NO_2 газообразные продукты содержат CO , CO_2 и H_2O в количествах, сравнимых с указанными окислами азота [7]. Таким образом, уже в этих условиях химическое превращение затрагивает и основную полимерную цепь НЦ, т. е. суммарно может быть представлено уравнением



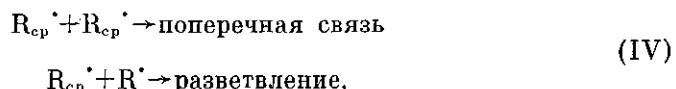
Приведенные выше результаты по расчету среднего числа разрывов полимерных цепей показывают, что образовавшиеся концевые макрорадикалы с большой долей вероятности рекомбинируют в пределах одной клетки.

Расширение ММР при разложении НЦ в закрытой системе обусловлено образованием поперечных связей и разветвленной структуры. Приведенные данные находятся в прямой связи с результатами по кинетике накопления азотсодержащих газообразных продуктов разложения НЦ в этих же условиях. Как видно из рис. 4, выделение азотсодержащих газообразных продуктов при разложении в закрытой системе (кривые 1, 2) идет с большей начальной скоростью, чем в условиях постоянного удаления газообразных продуктов (кривая 3). Отметим, что в случае малых значений m/V ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ г/см³) азотсодержащие газообразные продукты состоят только из оксида азота. При увеличении m/V ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ г/см³) суммарное количество азота в газообразных продуктах остается прежним, но количество NO уменьшается за счет появления N_2O и N_2 (рис. 4, кривые 2, 4).

Увеличение начальной скорости образования азотсодержащих продуктов в закрытой системе по сравнению с проточной системой может быть объяснено реакциями с участием HNO_2 , NO_2 и NO, в ходе которых распадается нитратная группа, связанная с первичным атомом углерода C_6 , а также происходит образование срединных макрорадикалов R_{cp} .



Срединный макрорадикал может рекомбинировать с другим срединным или концевым макрорадикалом с образованием поперечной связи или разветвления



либо прореагировать с NO с образованием С-нитрозосоединения



Последние, распадаясь, дают N_2O и N_2 .

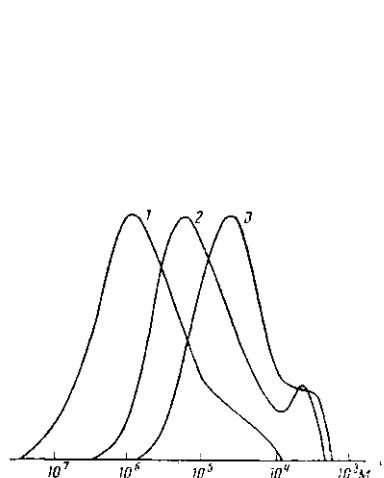


Рис. 5

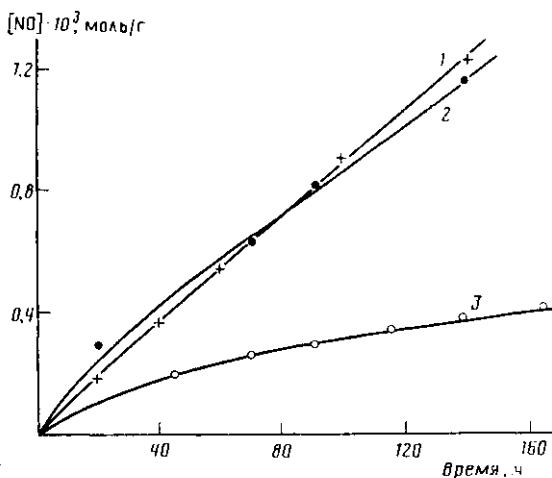


Рис. 6

Рис. 5. Изменение ММР НЦ с введенными стабильными нитроксильными радикалами при термодеструкции в замкнутом объеме. ($T=373$ К, $m/V=2 \cdot 10^{-2}$ г/см 3): 1 — 0, 2 — 46 и 3 — 203 ч

Рис. 6. Кинетика образования NO при термораспаде НЦ в замкнутом объеме ($T=380$ К): 1 — НЦ без добавок, $m/V=5 \cdot 10^{-4}$ г/см 3 ; 2 — НЦ с нитроксильными радикалами, $m/V=5 \cdot 10^{-3}$ г/см 3 ; 3 — НЦ без добавок, $m/V=5 \cdot 10^{-3}$ г/см 3

Реакции (IV) наиболее вероятны на ранней стадии распада НЦ и особенно при малых значениях m/V , когда концентрация NO сравнительно мала. Действительно, в случае $m/V \sim 5 \cdot 10^{-4}$ г/см 3 (рис. 4, кривая 1) весь содержащийся в НЦ азот выходит в газовую фазу в виде NO. При увеличении m/V концентрация NO в газовой и конденсированной фазах растет, и с течением времени все большую роль начинает играть реакция (V). При этом только часть азота в газовой фазе находится в виде NO, а часть — в виде N_2 и N_2O (рис. 4, кривые 2, 4).

С данным механизмом разложения НЦ в закрытой системе согласуются результаты, полученные при изучении термораспада образцов, содержащих стабильные нитроксильные радикалы. При термическом разложении этих образцов со степенью заполнения $m/V \approx 5 \cdot 10^{-3}$ г/см 3 , с одной стороны, наблюдается сужение ММР и уменьшение ММ (рис. 5; таблица, образец 3), как в случае проточной системы; с другой стороны, как при разложении НЦ без добавок при $m/V \approx 5 \cdot 10^{-4}$ г/см 3 , практически весь содержащийся в НЦ азот выделяется в виде NO (рис. 6). Это связано с тем, что стабильные радикалы, реагируя со срединными макрорадикалами, препятствуют протеканию реакций (IV) — (V).

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что условия термического разложения существенно влияют на механизм деструкции НЦ как полимера. В результате первичных стадий типа (I) образуются концевые макрорадикалы, рекомбинирующие в пределах одной клетки; наблюдается уменьшение ММ в основном за счет уменьшения массы вследствие образования газообразных продуктов, происходит сужение ММР из-за разрыва полимерных цепей с большой исходной ММ. В закрытой системе идут вторичные реакции (II) — (V): образуются срединные макрорадикалы, рекомбинация которых обусловливает расширение ММР за счет появления высокомолекулярного «хвоста».

В заключение отметим, что во многих случаях процессы, приводящие к изменению длины полимерной цепи (синтез и деструкция макромолекул), сопровождаются химическими превращениями функциональных групп и звеньев полимерной цепи, причем последние могут протекать и без изменения степени полимеризации макромолекул. При этом изменения молекулярных характеристик зависят от глубины протекания обоих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fifer Robert A. // Fundamental Solid-Propellant Combustion. N. Y., 1984. P. 177.
2. Корнилова Г. Е., Лурье Б. А., Светлов Б. С. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 62. 1969. С. 62.
3. Harmon D. J., Jacobs H. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. P. 255.
4. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959.
5. Лурье Б. А., Светлов Б. С. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 112. 1980. С. 5.
6. Лексина Л. Н., Рогов Ю. Н., Смирнов Л. П., Чуканов Н. В. // Матер. VIII Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка, 1986. С. 87.
7. Browning L. C., Gelenter G. G., Harris S. R., Mason C. M. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 120.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1987

CHANGE OF MOLECULAR CHARACTERISTICS IN THE COURSE OF THERMAL DECOMPOSITION OF CELLULOSE NITRATE

Rogov Yu. N., Smirnov L. P., Leksina L. N., Ushakova V. S.

Summary

The change of molecular characteristics of cellulose nitrate has been studied as a result of the change of conditions of thermal decomposition. In the flow system the decrease of MM and narrowing of MMD are observed, while in the closed one MM is also decreased, but MMD is widened and becomes the bimodal one. The expression for the calculation of the average number of macromolecules ruptures S for the case of degradation of a polymer accompanied by the change of its mass in the course of thermal decomposition is derived. In the flow system $S \approx 4.0$, i. e. the end macroradicals formed as a result of thermal degradation recombine in the same cage. In the closed system the reactions proceed resulting in formation of the middle macroradicals. Their recombination each with another or with end radicals leads to the appearance of the high-molecular «tail» of MMD.