

УДК 541.64:543.422.27:547.458.82

© 1991 г. Ф. М. Гумеров, В. А. Силаев, В. Ф. Сопин,
Г. Н. Марченко

ИЗУЧЕНИЕ НИТРАТОВ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Изучены температурные зависимости времен корреляции вращательной диффузии спинового зонда в хлопковой целлюлозе и продуктах ее нитрации. Во всех случаях они состоят из двух участков с различным углом наклона, причем температура перегиба увеличивается от 265 К для целлюлозы до 323 К для ее нитратов со степенью замещения 2,60. Температурные переходы в целлюлозе и ее нитратах имеют одну природу и связаны с размораживанием подвижности пиранозных циклов. Выделен ряд стадий изменения параметров пористой структуры целлюлозы при нитрации.

Целлюлоза (ЦЛ) и ее нитраты являются сложными гетерогенными системами [1]. Установлено несколько основных стадий изменения физической структуры ЦЛ в процессе ее нитрации: первая — равномерная разупорядоченность вследствие избирательного замещения гидроксильных групп у атомов C₆, при этом разрушается система водородных связей и кристаллическая упорядоченность; вторая стадия — реализация новой пространственной формы макромолекул (стадия взаимной упорядоченности звеньев); третья завершающая стадия — формирование взаимной упорядоченности боковых групп. Если первая стадия для хлопковой целлюлозы (ХЦ) длится секунды, вторая — минуты, то третья — десятки минут. Предлагаемая схема структурного синтеза НЦ основана на исследовании структуры упорядоченных областей полимеров по данным ЯМР ¹³C в твердом теле [2].

В то же время в литературе практически отсутствуют сведения о строении и закономерностях формирования структуры неупорядоченных областей НЦ. Но именно строение неупорядоченных областей полимеров определяет реакционную способность, кинетику процессов пластификации и стабилизации, вязкоупругие свойства и т. д. [1, 3].

Нам известна всего лишь одна работа [4], где сделана попытка исследовать физическую структуру неупорядоченных областей нитратов льняной костры методом спиновых меток.

Цель настоящей работы — методом спиновых зондов провести сравнительный анализ структурных особенностей неупорядоченных областей ХЦ и ее нитратов.

Исследовали образцы ХЦ и продуктов ее нитрации. Использовали стандартную нитрующую смесь состава HNO₃ (35 вес.%) — H₂SO₄ (59 вес.%) — H₂O (6 вес.%). Образцы готовили следующим образом: ХЦ вводили на определенное время в нитрующую смесь, затем извлекали и отмывали в воде до нейтральной реакции, сушили. Содержание азота в образцах устанавливали методом ферросульфатного потенциометрического титрования [5]. Характеристики образцов приведены в таблице.

Спиновый зонд — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил вводили в образцы из 0,1%-ного водного раствора. Затем образцы промывали водой и высушивали при 313 К до прекращения изменений в спектре ЭПР спинового зонда.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Bruker ER-200», оснащенном микро-ЭВМ, в интервале 120—363 К в проточной инертной среде. Точность терmostатирования ±1 К. Времена корреляции вращательного движения зондов τ определяли по спектрам ЭПР в рамках модели скачкообразной диффузии [6].

Характеристики образцов и аррениусовские параметры вращательного движения зонда в НЦ

Продолжительность нитрации	Степень замещения ОН-группы, γ	$E_{\pm 2}$, кДж/моль	$-\lg \tau_0$ [с]	$E_{\pm 2}$, кДж/моль	$-\lg \tau_0$ [с]
		при $T > T_{\alpha}$		при $T < T_{\alpha}$	
0	—	8	11	5	9,7
5 с	0,80	8	9,2	5	8,6
10 с	0,94	6	8,9	4	8,6
20 с	1,10	8	9,1	3	8,3
30 с	1,28	8	9,1	4	8,5
1 мин	1,60	7	9,0	4	8,5
5 мин	1,77	7	9,0	4	8,4
10 мин	2,12	8	9,2	5	8,6
30 мин	2,30	9	9,3	4	8,6
45 мин	2,60	8	9,2	5	8,4

Известно, что в кристаллических полимерах зонды локализуются в неупорядоченных областях [6]. Спектры ЭПР зонда в ХЦ имеют признаки суперпозиции сигналов от «медленно» ($\tau \geq 10$ нс) и «быстро» ($\tau \leq 1$ нс) вращающихся радикалов (рис. 1). Такие спектры наблюдали ранее [7, 8] и появление компонент, характерных для «быстро» вращающихся зондов, связывали с нахождением части радикалов вблизи поверхности ЦЛ.

Спектры ЭПР зонда в нитратах ХЦ представляют собой хорошо разрешенный триплет уже без признаков суперпозиционных линий. Как показано в работе [6], вращательная подвижность зонда определяется маломасштабными молекулярными движениями кинетических элементов макромолекул, сравнимых по размерам с зондами. Следовательно, ширина спектра частот таких движений в неупорядоченных областях образцов НЦ не превышает одного порядка.

При одинаковых условиях введения и сушки количество зондов, сорбированных образцами с увеличением степени замещения НЦ, уменьшается. Это связано как с ухудшением термодинамического сродства полимеров к воде, или их гидрофильности [9], так и с ростом степени упорядоченности НЦ с увеличением γ .

Температурные зависимости времен корреляции вращения зондов в полимерах в координатах уравнения Аррениуса представлены на рис. 2. Для всех образцов они состоят из двух участков с различным углом наклона. Наличие точки излома при T_{α} свидетельствует о том, что в системе при изменении температуры происходит релаксационный переход, сказывающийся на подвижности спинового зонда. Существенно, что такие переходы проявляются, как правило, вблизи температуры стеклования полимерных систем [6]. Величины энергий активации и предэкспоненциальных множителей в обоих температурных интервалах представлены в таблице.

Наблюдается близкий к линейному росту температур перегиба T_{α} на ~ 60 К при переходе от ХЦ к ее нитратам со степенью замещения $\gamma = 2,60$ (рис. 3). Видно, что величины T_{α} достаточно хорошо согласуются с данными для структурного перехода, установленного в НЦ ($\gamma = 1,25 - 2,60$) калориметрическим методом [10].

Значения T_{α} для ЦЛ соответствуют переходу, установленному различными методами при 268 К [8, 11]. Природа этого перехода неясна. Обычно его объясняют [11–13] изменением характера подвижности пиранозных звеньев макромолекул ЦЛ и относят к одной из температур стеклования.

Переход в области 290–350 К для НЦ и бинарных смесей НЦ – пластификатор наблюдался ранее [10, 14–16], некоторые исследователи относили его к β -переходу. Его интерпретация также остается спорной. Так, его трактовали как β -перехода, связанного с размораживанием подвижности полярных групп полимера (ONO_2 , CH_2ONO_2 , OH), противоречат дан-

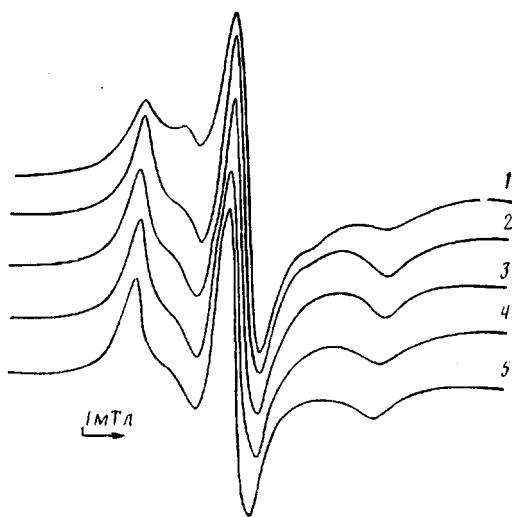


Рис. 1. Спектры ЭПР зонда при 293 К в ХЦ (1) и продуктах ее нитрации со степенью замещения 0,80 (2); 1,28 (3); 1,60 (4) и 2,30 (5)

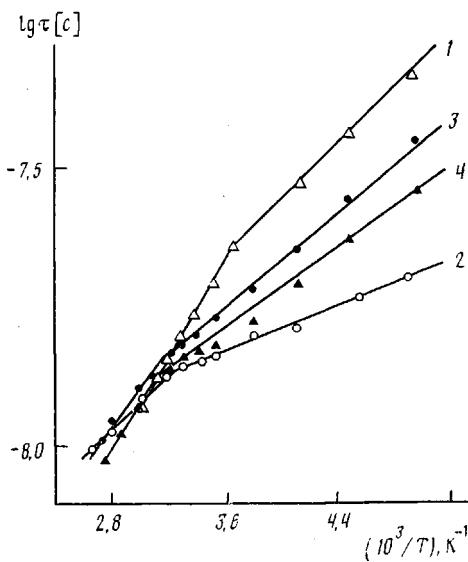


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau$ от обратной температуры для радикала в ХЦ (1) и НЦ со степенью замещения 0,80 (2); 1,60 (3) и 2,30 (4)

ные о близких значениях T_{π} , полученных для других производных ЦЛ (ацетатов и ацетобутиратов) [17, 18]. Температура указанного перехода в НЦ не зависит ни от типа пластификатора, ни его концентрации [15, 16].

Из рис. 3 следует, что в ХЦ и ее нитратах при T_{π} проявляется подвижность одних и тех же кинетических единиц полимера. Как отмечалось выше, их размеры сопоставимы с размерами радикала-зонда (170 \AA^3). Полученные данные позволяют утверждать, что этот температурный переход связан с размораживанием подвижности достаточно крупных кинетических элементов (пиранозных циклов) и, видимо, определяется сегментальной подвижностью локального (некооперативного) типа в неупорядоченных областях полимера.

Частоты вращения зонда в области низких температур (ниже T_{π}) соответствуют движению радикалов в структурных дефектах полимера (микропорах, «дырках» и т. д.) [6]. В этом случае времена τ_{π} (рис. 4)

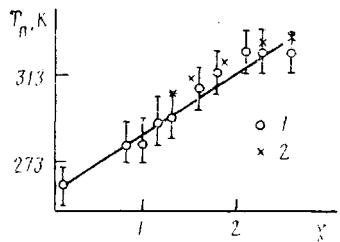


Рис. 3. Зависимость T_n (1) и температур β -перехода (по терминологии работы [10]) (2) от содержания азота в образцах НЦ

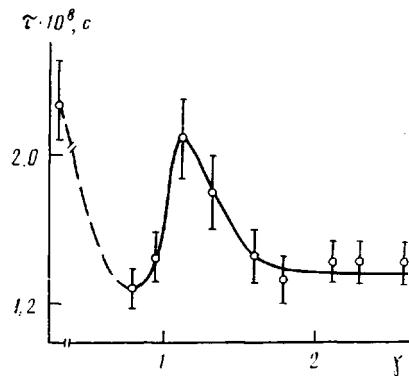


Рис. 4. Зависимость времен корреляции при температурах перегиба T_n от степени замещения гидроксильных групп в НЦ

обратно пропорциональны величинам удельной поверхности $S_{уд}$ и суммарного объема пор W_0 , характеризующих пористую структуру полимера, и, следовательно, τ_n служит критерием рыхлости упаковки полимера. Анализ дифференциальных кривых распределения пор по размерам свидетельствует о том, что обычно ЦЛ содержат поры в основном одного размера $\sim 30-50 \text{ \AA}$ [19]. Но доля этих пор для различных ЦЛ неодинакова, что и обусловливает различие в значениях $S_{уд}$ и W_0 . Данное обстоятельство позволяет провести определенную корреляцию между закономерностями структурного синтеза НЦ и изменениями параметров пористой структуры ЦЛ в процессе нитрации.

Из данных рис. 4 можно выделить ряд стадий изменения параметров пористой структуры ЦЛ в процессе нитрации: I — стадия резкого разрыхления продукта; II — стадия формирования физической структуры НЦ с большей пористостью; III — стабилизация параметров пористой структуры НЦ.

Стадия I завершается за очень короткий промежуток времени ($\sim 20 \text{ с}$) при достижении малых степеней замещения ($\gamma = 0,8-1,1$). Происходит интенсивный процесс набухания и разрушения исходной высокоупорядоченной структуры ХЦ, связанный с гидролитическим действием кислот (уменьшение τ_n). Поверхность ЦЛ становится в большей своей части доступной для нитрующей смеси, и начинается собственно процесс нитрации. Рост τ_n по-видимому, связан с происходящим при этом структурированием полимера.

Стадия II более длительная, чем первая, и составляет 1–5 мин, в течение которых происходит замещение определенной части вторичных гидроксильных групп ($\gamma = 1,05-1,70$). Уменьшение τ_n здесь свидетельствует о формировании в процессе нитрации физической структуры в неупорядоченных областях полимера с более развитой пористостью. Увеличение размера пор приводит к уплотнению макромолекул в межпоровом пространстве, что согласуется с данными, полученными методом спиновых меток [4], их подвижность отражает поведение фрагмента полимерной цепи, где они присоединены. На образование качественно новой структуры НЦ при этих степенях замещения (стадия скелетной упорядоченности) указывает появление новых сигналов ЯМР ^{13}C (100,8 м. д.) [2].

Стадия III характеризуется наибольшей продолжительностью (десятки минут), в течение которых происходит стабилизация величины $S_{уд}$, когда содержание азота достигает $\gamma = 1,45-1,75$. По данным работы [2], это стадия формирования взаимной упорядоченности заместителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жбанков Р. Г., Козлов П. Ф. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983. 295 с.
2. Липпмаа Э. Т., Тээяер Р. Э., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 5. С. 1159.
3. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988. 367 с.
4. Исломов С., Марупов Р., Жбанков Р. Г., Бободжанов П. Х., Забелин Л. В., Марченко Г. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 4. С. 633.
5. Savkovic R., Vojvodic I., Hristovski M. // Naucnotehn. Pregl. INTDI. 1969. V. 19. № 8. Р. 59.
6. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
7. Yalpani M., Hall L. D. // Canad. J. Chem. 1984. V. 62. № 5. Р. 975.
8. Гумеров Ф. М., Силаев В. А., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 139.
9. Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Колмакова Л. К., Перевалова И. А., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 2000.
10. Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Ульяш В. Ф., Хлюстова Т. Б., Михайлов Б. М. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1981. С. 16.
11. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Слыши Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 612.
12. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 764.
13. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Озолиня Г. А. // Тез. докл. Всесоюз. семинара «Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой». Рига, 1979. С. 17.
14. Головин В. А., Лотменцев Ю. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 59.
15. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 525.
16. Warren R. C. // Polymer. 1988. V. 29. № 5. Р. 1980.
17. Seymour R. W., Winter J. R. // Polymer Engng. Sci. 1980. V. 20. Р. 1188.
18. Scandola M., Ceccorulli G. // Polymer. 1985. V. 26. № 13. Р. 1953.
19. Цилипоткина М. В. Дис. ... д-ра хим. наук. Свердловск: УрГУ, 1980. 405 с.

Казанский научно-исследовательский
институт химических продуктов

Поступила в редакцию
10.05.90

F. M. Gumerov, V. A. Silaev, V. F. Sopin, G. N. Marchenko

STUDY OF COTTON CELLULOSE NITRATES BY THE SPIN PROBE METHOD

Summary

The temperature dependences of correlation times of rotational diffusion of the spin probe in cotton cellulose and products of its nitration have been studied. For all the cases these curves consist of two parts having different slope angles, the bend temperature is increased from 265 K for cellulose to 323 K for its nitrates having the degree of substitution being equal to 2.60. Temperature transitions in cellulose and its nitrates have the same nature and are related with defrosting of mobility of pyranose cycles. Some stages of the change of parameters of the porous structure of cellulose under nitration are determined.