

УДК 541.64:532.72:547.458.82

ВЗАИМОДИФУЗИЯ В РАСТВОРАХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

© 1998 г. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, Л. В. Шапаева, В. С. Смирнов,
Ю. Б. Калмыков, А. И. Кузав, С. М. Батурина

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 15.05.97 г.
Принята в печать 08.12.97 г.

Исследована динамика процесса взаиморастворения в системах НЦ–триацетат глицерина при различной степени этерификации НЦ (содержание азота от 11.2 до 13.6 мас. %). Выявлено тенденция к экстремальному изменению коэффициентов взаимодиффузии в области как разбавленных, так и концентрированных растворов в зависимости от содержания азота в НЦ. Для полимера с одинаковым содержанием азота (~12.2 мас. %) подробно изучено влияние на диффузию молекулярно-массовых характеристик и степени кристалличности. Установлена корреляция коэффициента диффузии в концентрированных растворах НЦ со степенью кристалличности, а в разбавленных – со среднемассовой молекулярной массой полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Среди факторов, оказывающих существенное влияние на комплекс физико-химических свойств НЦ и их растворов, одним из основных принято считать содержание азота [1]. Значительный интерес представляют сведения о влиянии степени этерификации на процесс формирования растворов и диффузию низкомолекулярных веществ в НЦ. Имеющиеся в литературе данные не позволяют сделать однозначный вывод о влиянии содержания азота в НЦ на процессы массопереноса. С одной стороны, в работах [2, 3], посвященных изучению подвижности пластификаторов в сформированных растворах НЦ, показано, что увеличение содержания азота с ~12 до ~13 мас. % приводит к возрастанию коэффициента диффузии. С другой стороны, данные, получаемые непосредственно в ходе процесса взаиморастворения компонентов, в частности в системе НЦ–этилацетат [4], свидетельствуют о том, что увеличение содержания азота в НЦ вначале приводит к повышению его скорости, а затем к падению.

Анализ влияния обсуждаемого фактора усложнен тем, что одновременно со степенью нитрации меняется уровень структурной организации НЦ. Обычно высоконитрованные НЦ характеризуются большей степенью упорядоченности, чем низкоазотные [5, 6]. Помимо этого низко- и высокоазотные НЦ могут различаться по ММ. Прямые экспериментальные исследования, посвященные совместному анализу перечисленных факторов, насколько нам известно, отсутствуют.

В этой связи в настоящей работе на примере триацетата глицерина (ТАГ) изучено влияние степени этерификации, структурных и молекулярно-массовых характеристик НЦ на скорость массопереноса низкомолекулярных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные образцы НЦ, полученные этерификацией целлюлозы серноазотнокислотной нитросместью и содержащие от 11.2 до 13.6 мас. % азота. Содержание азота определяли с точностью ± 0.05 мас. % на основании данных о теплотах сгорания в вакууме, измеренных при помощи микрокалориметра АКС-8 [7]. ММР полимера характеризовали с использованием гель-проникающего хроматографа "Waters GPC-200" [8]. Сведения об этих свойствах НЦ приведены в табл. 1.

Диффузионные исследования проводили на пленках НЦ, содержащих 20 мас. % ТАГ, которые получали отливкой из 2%-ных растворов НЦ в этилацетате на тефлоновых полированных подложках. Для удаления остаточного растворителя и снятия напряжений пленки термостатировали при 90°C, т.е. на 20–30°C выше температуры стеклования образцов, найденной методом объемной дилатометрии [9]. Остаточное содержание этилацетата в них не превышало ~0.2 мас. %. Содержание воды, определенное по методу Фишера [10], составляло 0.1–0.2 мас. %. Диффузантом, как уже отмечалось, служил химически чистый

ТАГ, имеющий показатель преломления $n_D^{20} = 1.4312$.

Процесс массопереноса исследовали при помощи интерференционного микрометода [11]. По кривым распределения концентрации компонентов в диффузионных зонах, применяя метод Матано–Больцмана, рассчитывали коэффициенты взаимодиффузии D_v с точностью не менее 8% [12]. Исследования выполняли при 80°C. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Степень упорядоченности пластифицированных пленок НЦ оценивали при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-1 в интервале углов 3°–20°. Степень кристалличности определяли исходя из соотношения интенсивностей суммы кристаллических рефлексов [101], [002] и аморфного гало. Расчеты осуществляли по методике [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сведения о коэффициентах взаимодиффузии в растворах исследованных НЦ приведены на рис. 1 и в табл. 2. Анализ представленных результатов свидетельствует о том, что, во-первых, разница в значениях D_v при одинаковых составах растворов может быть значительной, и, во-вторых, однозначной взаимосвязи D_v с содержанием азота не просматривается. Более того, при одном содержании азота, ~12.2 мас. %, различия значений D_v достигают разности скорости массопереноса между средними и крайними по содержанию азота образцами НЦ.

В этой связи влияние азота на D_v было рассмотрено отдельно для крайних составов исследованных растворов. Отметим, что концентрированные растворы полимера (~80 мас. % НЦ) при выбранной температуре исследования находятся в высокоэластическом состоянии. Это позволяет избежать возможного наложения на скорость массопереноса эффектов, связанных с релаксационными процессами, роль которых велика для полимерных стекол [14]. Можно видеть (рис. 2), что экспериментальные данные образуют широкую область значений коэффициентов диффузии независимо от содержания азота как для концентрированных, так и для разбавленных растворов, причем в большей степени это относится к концентрированным растворам. Тем не менее можно отметить тенденцию экстремального изменения D_v с содержанием азота в НЦ. Это, с одной стороны, может быть связано с упомянутой выше зависимостью степени упорядоченности НЦ от содержания азота. С другой стороны, содержание азота может влиять на скорость массопереноса через термодинамическое средство компонентов в растворе. Обращает на себя внимание то, что при одинаковом содержании азота (12.2%) полу-

Таблица 1. Содержание азота и молекулярно-массовые характеристики изученных образцов НЦ

Образец	Содержание азота, мас. %	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	13.6	152	3.19
2	13.5	200	3.31
3	13.3	183	2.98
4	13.3	—	—
5	13.1	—	—
6	12.6	—	—
7	12.4	163	3.13
8	12.2	191	2.96
9	12.2	105	3.05
10	12.2	16.6	1.89
11	12.2	70	7.60
12	12.2	36.1	3.61
13	11.2	176	2.82

жение точек, относящихся к одному образцу, для концентрированных растворов не совпадает с разбавленными.

Для объяснения полученных результатов исследовали структурную организацию растворов и молекулярных характеристик НЦ с содержанием азота ~12.2 мас. %. Полученные данные о влиянии степени кристалличности на коэффициент

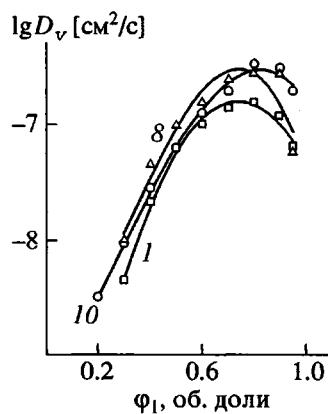


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системах НЦ–ТАГ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Таблица 2. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии в системах НЦ-ТАГ при $T = 80^\circ\text{C}$

Образец	$-\lg D_v$ при различных ϕ_1			
	0.95	0.8	0.6	0.3
1	7.19	6.80	7.00	8.35
2	7.06	6.75	7.15	8.45
3	6.97	6.66	7.02	7.92
4	6.95	6.75	6.90	8.00
5	7.05	6.66	7.00	8.16
6	6.95	6.65	7.00	7.90
7	7.10	6.56	6.85	7.82
8	7.24	6.55	6.80	8.00
9	6.95	6.65	6.90	7.90
10	6.72	6.46	6.90	8.03
11	7.00	6.72	6.90	7.90
12	6.90	6.53	6.90	8.25
13	6.93	6.60	6.85	8.10

диффузии приведены на рис. 3. Можно видеть, что чем больше степень кристалличности полимерной матрицы, тем меньше величина D_v . Полученные результаты, по нашему мнению, соответствуют существующим представлениям о влиянии

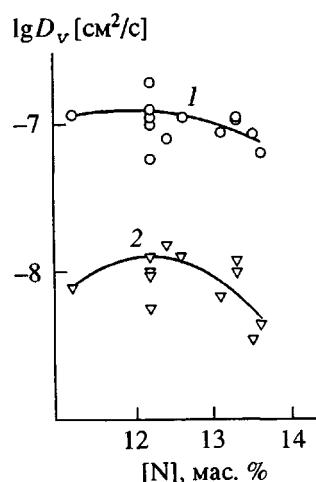


Рис. 2. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системах НЦ-ТАГ от содержания азота в НЦ: $\phi_1 = 0.95$ (1) и 0.3 (2).

криSTALLической фазы в аморфно-кристаллических полимерах на величину D_v . В одном из наиболее общих подходов [15, 16] снижение скорости массопереноса при наличии кристаллитов объясняется не только удлинением диффузионного пути молекулы, но и возникновением межфазных слоев, которые изменяют упорядоченность аморфной фазы в сравнении со случаем полного отсутствия кристаллитов. Вклад этих факторов учитывают при помощи соотношения

$$D_k = D_a / \tau_1 \beta_s, \quad (1)$$

где D_a и D_k – соответственно коэффициенты диффузии в аморфном и аморфно-кристаллическом полимерах, β_s – фактор иммобилизации цепей, учитывающий снижение сегментальной подвижности макромолекул в аморфной области из-за присутствия в ней кристаллитов, τ_1 – параметр, отражающий удлинение пути молекулы, когда она огибает непроницаемые кристаллиты и вследствие этого извилистости пути переноса.

С позиций теории свободного объема, появление кристаллической фазы в аморфной полимерной матрице приводит к уменьшению доли свободного объема и соответственно коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ. Для концентрированных растворов аморфно-кристаллических полимеров вероятность структурной перестройки полимера, растворения кристаллитов под действием диффундирующего пластификатора достаточно низка, поэтому скорость массопереноса может быть связана со степенью кристалличности исходного полимера. Это описывается известным соотношением [17]

$$\lg D_k = \lg D_a - \frac{B}{2.3f} \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad (2)$$

Здесь f – доля свободного объема полимера в стандартном состоянии, α_0 – степень кристалличности исходного полимера.

Линейная зависимость $\lg D$ от α (рис. 3), по-видимому, связана с узким интервалом изменения степени кристалличности НЦ и ее малыми абсолютными значениями. В широком диапазоне изменения α (как показано экспериментально для других аморфно-кристаллических полимеров [17], и в соответствии с выражением (2)), зависимость $\lg D$ от α носит более сложный характер.

В разбавленных растворах для тех же образцов, что и на рис. 3, влияние степени кристалличности, как отмечалось выше, не проявляется. Это связано, по-видимому, с тем, что растворение кристаллитов исходного полимера и, возможно, его комплексов с пластификатором, к образованию которых он склонен [4, 18, 19], происходит в области растворов, содержащих 70 мас. % растворителя и менее.

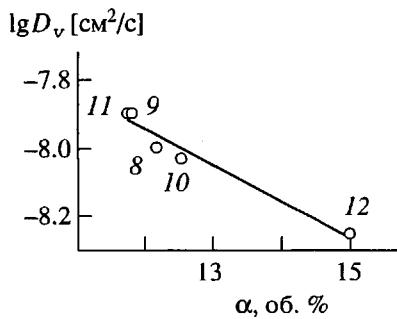


Рис. 3. Зависимость коэффициента взаимодифузии от степени кристалличности НЦ в системах НЦ-ТАГ ($[N] = 12.2$ мас. %) при $\Phi_1 = 0.3$. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

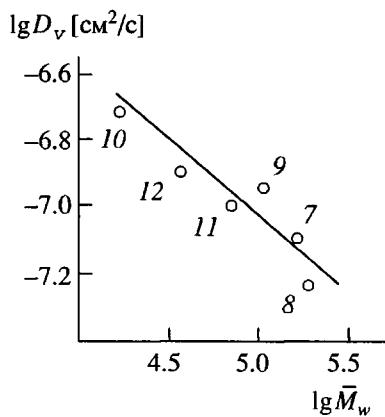


Рис. 4. Зависимость коэффициента взаимодифузии от M_w НЦ в системах НЦ-ТАГ ($[N] = 12.2$ мас. %) при $\Phi_1 = 0.95$. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Значения D_v в разбавленных растворах одного и того же низкомолекулярного вещества зависят в первую очередь от характеристик полимера, обусловливающих размер молекулярного клубка [20]. В качестве такого параметра при одинаковом содержании азота, по-видимому, следует использовать среднемассовую ММ [21]. На рис. 4 представлены зависимости D_v от M_w НЦ в координатах уравнения

$$D = KM^{-b}, \quad (3)$$

где K и b – константы. Данное соотношение, как показано в работах [17, 20], удовлетворительно описывает взаимосвязь между D_v и M_w в разбавленных растворах полимеров.

Единой зависимости D_v от ММ для образцов НЦ с различным содержанием азота не наблюдается, что, по-видимому, связано со значительным изменением жесткости макромолекулы и соответственно ее подвижности в растворе.

В целом полученные на примере системы НЦ-ТАГ данные позволяют предположить, что основополагающее влияние на D_v при одинаковом содержании азота в области концентрированных растворов оказывает степень кристалличности, определяющая долю свободного объема, а в области разбавленных – молекулярно-массовые характеристики полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закоциков А.П. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1951.
2. Скирда Л.А., Косточки А.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1253.
3. Скирда Л.А., Косточки А.В. Диффузионные явления в полимерах. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985. С. 11.
4. Попова Е.Д. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1989.
5. Сюткин В.Н., Леликов О.С., Утевский Л.Е., Слуцкер Л.И., Данилов С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1733.
6. Winkler D.A. // Polymer. 1986. V. 27. № 5. P. 765.
7. Jessup R.S., Prosen E.J. // J. Research of the National Bureau of Standards (US). 1950. V. 44. P. 387.
8. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузнецов А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
9. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
10. ГОСТ 14870-77. Реактивы. Методы определения содержания воды.
11. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
12. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981.
13. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
14. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 227.
15. Michaels A.S., Vieth W.R., Bixer H.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. № 6. P. 2735.

16. Klute C.H. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. P. 307.
17. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
18. Чалых А.Е., Попова Е.Д., Попов А.Н., Хейкер Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2609.
19. Свиридов А.Ф., Мясникова Р.М., Сопин В.Ф., Перцин А.И. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 4. С. 698.
20. Цветков В.Н., Френкель С.Я., Эскин В.Е. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1966.
21. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

Mutual Diffusion of Components in Cellulose Nitrate Solutions with Various Nitrogen Contents

**Yu. M. Mikhailov, L. V. Ganina, L. V. Shapaeva, V. S. Smirnov, Yu. B. Kalmykov,
A. I. Kuzaev, and S. M. Baturin**

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The dynamics of mutual dissolution of components in the cellulose nitrate (CN)–glycerol triacetate system was studied for various degrees of the CN etherification (nitrogen contents 11.2–13. wt %). The mutual diffusion coefficients as functions of the nitrogen content in CN show a tendency to extremal variation in the regions of both dilute and concentrated solutions. The effects of molecular mass characteristics and the degree of crystallinity on the diffusion was studied for a system with fixed nitrogen content (12.2 wt %). In concentrated CN solutions, the diffusion coefficient shows a correlation with the degree of crystallinity, and in dilute solutions, with the weight-average molecular mass of the polymer.