

А. А. Александров, О. Т. Шипина, З. Т. Валишина

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 4-АЗИД-2,6-ДИНИТРОПИРИДИН-N-ОКСИДОМ

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, 4-азид-2,6-динитропиридин-N-оксид.

Исследованы образцы нитратов целлюлозы с добавлением 4-азид-2,6-динитропиридин-N-оксида с применением методов ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и рентгеноструктурного анализа. Анализ образцов показал ограниченную совместимость компонентов в смеси. Рассчитан индекс кристалличности, температура разложения исследуемых образцов.

Keywords: Cellulose nitrate, 4-azido-2,6-dinitropyridine-N-oxide.

Samples of cellulose nitrate with addition of 4-azido-2,6-dinitropyridine-N-oxide with application of methods of IR spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray analysis are investigated. Analysis of samples showed limited compatibility of components in the mixture. Calculated crystallinity index, the decomposition temperature of the samples.

### Введение

Нитраты целлюлозы (НЦ), как правило, широко применяются при изготовлении порохов, твердых ракетных топлив и различных композиционных материалов. Значительную роль играют они также в производстве лакокрасочных материалов. В последние десятилетия область применения нитратов целлюлозы существенно расширилась в связи с их использованием для изготовления детекторов ионизирующих излучений, биологических индикаторов, полупроницаемых мембран, селективных сорбентов и других видов современной наукоемкой продукции. Это обстоятельство стимулирует получение новых материалов на основе нитратов целлюлозы со специальными характеристиками [1].

Поскольку азотнокислые эфиры целлюлозы (нитраты целлюлозы) являются умеренно жесткоцепными полимерами, правомерно предположить наличие в них большого разнообразия надмолекулярных структур. Сведения о них носят самый общий характер, хотя становится очевидным, что структурно-морфологические особенности нитратов целлюлозы (НЦ) определяют их технологические свойства [2]. При модификациях свойств НЦ одним из главных факторов является упорядоченность их надмолекулярной структуры. Это определяет необходимость исследования структурных особенностей в процессе химической и физической модификации НЦ [3].

Целью данной работы является исследование структуры модифицированных 4-азид-2,6-динитропиридин-N-оксидом нитратов целлюлозы.

### Экспериментальная часть

Образцы модифицированных нитратов целлюлоз (НЦ) 4-азид-2,6-динитропиридин-N-оксидом были получены механическим перемешиванием исходных компонентов в присутствии летучих растворителей (спиртоэфирная смесь) ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).

Образцы с 5% и 10% 4-азид-2,6-динитропиридин-N-оксид исследованы с использованием термогравиметрического анализа, рентгеноспектроскопии и ИК-спектроскопии.

Метод рентгеноструктурного анализа является быстрым и доступным методом для установления упорядоченности структуры НЦ и ее изменения в процессе модификации. С его помощью нами получены данные о кристалличности образцов.

Как видно из таблицы 1, с увеличением содержания модифицирующего вещества, индекс кристалличности образцов не меняется.

Таблица 1 – Индекс кристалличности образцов

Вещество	Кристалличность
НЦ	0,15
АДНПО	0,41
5% АДНПО	0,13
10% АДНПО	0,13

Метод РСА позволяет определить совместимость компонентов в смесях, т. к. если два компонента бинарной смеси термодинамически несовместимы, то в этом случае существуют микрообласти чистых компонентов, каждая из которых характеризуется своей аморфной и кристаллической фазой [4].

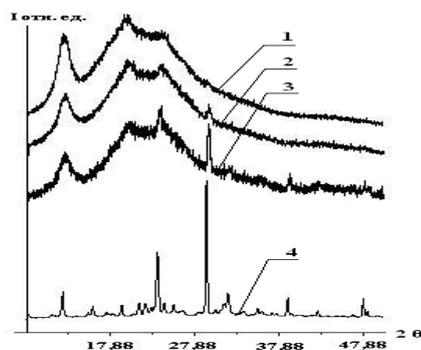


Рис. 1 – Рентгенограмма образцов: 1 – НЦ, 2 – 5% АДНПО, 10% -АДНПО, 4 – АДНПО

Из рентгенограмм (рис. 1) видно, что некоторые (~39°) исходные пики (рефлексы) 4-азид-2,6-динитропиридин-N-оксида полностью исчезают при содержании АДНПО в смеси 5%, но появляются при 10%, что может свидетельствовать об ограниченной термодинамической совместимости этих веществ.

ИК-спектроскопия, как известно, является уникальным инструментом для установления фундаментальных характеристик строения и свойств молекулярных соединений, определяемой их природой и системой внутри- и межмолекулярных взаимодействий [5].

В таблице 2 представлены максимум полос поглощения характерных функциональных групп ИК-спектров исследуемых образцов.

**Таблица 2 – Максимум полос поглощения характерных функциональных групп**

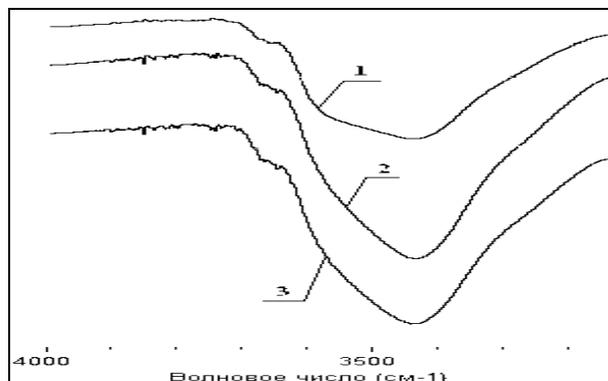
Полосы поглощения в ИК-спектрах	НЦ	АДНПО	5% АДНПО	10% АДНПО
Валентные колебания группы -ОН, возмущенные слабыми меж- и внутримолекулярными водородными связями, см <sup>-1</sup>	3439	3429	3437	3439
Валентное колебание группы -N <sub>3</sub> , см <sup>-1</sup>	-	2149	2148	2150
Плоскостные деформационные колебания группы -NO <sub>2</sub> , см <sup>-1</sup>	689	-	683	685
Внеплоскостные маятниковые колебания группы -NO <sub>2</sub> , см <sup>-1</sup>	745	-	744	744

В модифицированных образцах появляются полосы поглощения, характерные для азидных групп. Полосы поглощения, характерные для валентных колебаний N-окси пиридинов (1300-1250 см<sup>-1</sup>) вероятно перекрываются симметричными валентными колебаниями групп NO<sub>2</sub>, т.к. в ИК-спектрах модифицированных образцов их выявить не удалось. Интересны и полосы поглощения плоскостных деформационных и внеплоскостных маятниковых колебаний колебания группы -NO<sub>2</sub> (табл. 2).

Полосы поглощения в ИК-спектрах исследуемых образцов, характеризующих другие функциональные группы, не характерных для входящих в состав смеси компонентов, не обнаружены. В целом ИК-спектры НЦ и модифицированных образцов практически идентичны.

Как видно из рисунка 2, симметричность полосы и интенсивность поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в исследуемых образцах отличаются. У образцов, содержащих

АДНПО, эта полоса более симметрична и более интенсивна, что свидетельствует о перераспределении водородных связей в структуре макромолекул у этих образцов. Из-за перераспределения водородных связей в смеси, содержащих АДНПО, по-видимому, и объясняется ограниченная термодинамическая совместимость НЦ и АДНПО.



**Рис. 2 - Валентные колебания группы -ОН, возмущенные слабыми меж- и внутримолекулярными водородными связями: 1 – НЦ, 2 – 5% АДНПО + НЦ, 3 – 10% АДНПО + НЦ**

В ИК-спектрах исследуемых образцов новые полосы поглощения, отличные от полос поглощения исходных НЦ и АДНПО, не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами в смеси.

Термогравиметрический анализ (ТГА) является широко распространенным стандартным методом анализа полимеров. Прибор для ТГА (дериватограф) является термоаналитическим устройством, которое позволяет измерять изменение массы (ТГА) и скорость этого изменения (ДТГА) для одного образца, т.е. фиксировать интегральную и дифференциальную кривые потери его массы [6].

**Таблица 3 – Результаты термогравиметрического анализа**

Образец	Пик, °С	Ширина пика, °С
НЦ	191,0	3,21
5% АДНПО	193,2	2,8
10% АДНПО	146,8	11,9
	188,9	3,27
АДНПО	144,7	26,7

Следует отметить, что температура разложения образца модифицируемой НЦ (таблица 3), содержащей 5 % АДНПО, чуть выше температуры разложения исходной НЦ. Но с увеличением содержания АДНПО до 10 % температура разложения исследуемого образца уменьшается. Из графиков ТГА следует, что в образце, содержащем 5 % 4-азид-2,6-динитропиридин-N-оксида, различается только один пик, отвечающий за разложение нитроцеллюлозы (~190 °С). При увеличении количества АДНПО (10 %)

на ТГА графике появляются два пика (146 и 189 °С), отвечающие за разложение АДНПО и НЦ.

### Выводы

1. Введение АДНПО в количестве 5 % в НЦ незначительно увеличивает температуру разложения НЦ. При дальнейшем увеличении содержания АДНПО (10%) температура разложения смеси уменьшается.

2. Исследование образцов показало, что компоненты в исследуемых образцах ограничено совместимы (РСА и ТГА).

3. В ИК-спектрах исследуемых образцов новых полос поглощения не обнаружено.

### Литература

1. С. М. Романова, А. М. Мухетдинова, Л. А. Фатыхова,

- С. В. Фридланд *Вестник Казан. технол. ун-та*, 12, 44-49 (2011);
2. З. Т. Валишина, А. В. Косточко, И. Н. Ахмадуллин, Е. Л. Матухин, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16, 17, 25-28, (2013);
3. А. А. Александров, О. Т. Шипина, Е. С. Петров, Р. З. Гильманов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 15, 8, 35-37, (2012);
4. Д. Л. Русин, *Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых проходным прессованием: учеб. пособие*. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2008. 220 с.;
5. О. Т. Шипина, М. Р. Гараева, А. А. Александров, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 6, 148-152 (2009);
6. И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин, *Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособ.* КГТУ, Казань, 2002. 604 с.

---

© **А. А. Александров** – инженер ОСпР ИХТИ КНИТУ, marcheremis@rambler.ru; **О. Т. Шипина** – д-р тех. наук, проф. каф. химия и технология высокомолекулярных соединений КНИТУ, **З. Т. Валишина** – д-р хим. наук., вед. науч. сотрудник той же кафедры

© **A. A. Alexandrov** - engineer OSpR ICTI KNRTU, marcheremis@rambler.ru; **O. T. Shipina** - Dr. technical. Sciences, prof. of chemistry and technology of macromolecular compounds department of KNITU, **Z. T. Valishina** - Dr. chemical. Sciences. leading. scientific employee in the same department.