

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) ($T=200^{\circ}\text{C}$). 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 (~ 390) 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 максимумы полос поглощения характерных функциональных групп ИК-спектров исследуемых образцов.

Таблица 2 - Максимумы полос поглощения характерных функциональных групп

Группы	НЦ	5% АДНПО	10% АДНПО
Валентные колебания группы -ОН, возмущенные слабыми меж- и внутримолекулярными водородными связями, см-1	3439	3429	3437 3439
Валентное колебание группы -N3, см-1	2149	2148	2150
Плоскостные деформационные колебания группы -NO2, см-1	689 - 683	685	
Внеплоскостные маятниковые колебания группы -NO2, см-1	745 - 744	744	

В модифицированных образцах появляются полосы поглощения, характерные для азидных групп. Полосы поглощения, характерные для валентных колебаний N-окиси пиридинов (1300-1250 см-1) вероятно перекрываются симметричными валентными колебаниями групп NO2, т.к. в ИК-спектрах модифицированных образцов их выявить не удалось. Интересны и полосы поглощения плоскостных деформационных и внеплоскостных маятниковых колебаний группы -NO2 (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, 0С	Ширина пика, 0С	НЦ	5% АДНПО	10% АДНПО
Пик	191,0	3,21	193,2	2,8	146,8
0С	191,0	3,21	193,2	2,8	146,8
НЦ	191,0	3,21	193,2	2,8	146,8
5% АДНПО	193,2	2,8	146,8	11,9	188,9
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 0С). При увеличении количества АДНПО (10 %) на ТГА графике появляются два пика (146 и 189 0С), 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.