

Введение Новые виды нитратов целлюлозы (НЦ) и материалов на их основе приобретают возрастающее значение, поскольку уникальные свойства НЦ позволяют применять их в нетрадиционных наукоемких областях: для изготовления оптических прозрачных пленок, а также биологических мембран и низкоморфных трековых детекторов. НЦ с лимитированным содержанием микропримесей Fe, Ni, Co (на уровне 0.001 % мас.), Cu-0.0001 % мас. используются в составах для склейки изделий и элементов электронной техники, нитролаков специального назначения, в которых роль связующего выполняет раствор НЦ (0,9-2 % мас.) в смеси комбинированных растворителей [1']. Актуальными являются вопросы направленного формирования свойств полимерных композиций на основе нитратов целлюлозы специального назначения, предназначенных для применения в нетрадиционных наукоемких отраслях промышленности. Управление этими процессами имеет большое практическое значение в связи с высокими требованиями к качеству НЦ. Специальные полимеры применяют, как правило, в виде растворов, поэтому научно-обоснована разработка критериев оценки растворяющих свойств различных веществ и, особенно, сложных многокомпонентных смесей по отношению к НЦ [2]. В связи с этим практический интерес представляет изучение особенностей реологического поведения и структуры образования средней слабо концентрированных растворов НЦ. Они важны также для надежного аналитического контроля качества промышленных марок НЦ. Программные комплексы исследования и управления свойствами растворов НЦ на основе математической модели реологии и формирования их структурных параметров являются эффективным методом прогнозирования качества разрабатываемых составов и нитратцеллюлозных композиций. Как следует из [3], имеющихся сведений о вязкостных свойствах и структуре разбавленных растворов НЦ недостаточно для понимания и предсказания поведения таких растворов при переработке, что крайне важно для разработки новых составов и оптимизации технологических режимов переработки НЦ. В связи с этим целью данного исследования является создание системы управления процессами реологического поведения и формирования структурных параметров растворов нитратов целлюлозы на основе систематических исследований закономерностей течения НЦ с различной степенью замещения в интервале концентраций растворов 0,8-6,4 % мас. в различных по природе растворителях в режимах статического деформирования. Изучение сложных физико-химических процессов, протекающих при переработке НЦ, возможно лишь при использовании комплексного подхода, учитывающего термодинамический, молекулярно-кинетический и структурно-морфологический аспекты. Поэтому для исследования растворов НЦ применяли методы ротационной вискозиметрии, вискозиметрии, фотоколориметрический метод анализа спектра мутности, ЯМР ¹³C- и ИК-Фурье- спектроскопию, метод ГПХ и рентгеноструктурный анализ [4-

5]. Экспериментальная часть Образцы НЦ получены в промышленном или полупромышленном процессе производства. Характеристики представлены в табл.1. Методом ротационной вискозиметрии проведено комплексное исследование реологических свойств растворов НЦ концентрацией (0,8-6,4) % масс в растворителях различной природы при разных температурах (20-400 С) (рис. 1). Таблица 1 - Физико-химические характеристики исследованных образцов азотнокислых эфиров целлюлозы НЦ № п/п Содержание азота, % $[\eta]$, дл/г Содержание золы, % Прозрачность, % Растворимость в этиловом спирте %

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	11,2	2,05	0,3	56	21	12,0	0,46	0,09	80	3,6	12,2	2,40
2	12,0	0,46	0,09	80	3,6	12,2	2,40	0,08	86	2,7	12,2	2,38
3	12,2	2,40	0,08	86	2,7	12,2	2,38	0,06	70	2,3	12,4	3,71
4	12,2	2,38	0,06	70	2,3	12,4	3,71	0,13	-	2,6	12,3	5,75
5	12,4	3,71	0,13	-	2,6	12,3	5,75	0,08	-	-	12,5	3,35
6	12,3	5,75	0,08	-	-	12,5	3,35	0,2	-	-	4,4	
7	12,5	3,35	0,2	-	-	4,4						

Рис. 1- Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах для образца НЦ (N=12,2%) при различной концентрации НЦ в бутилацетате и температуре: 1-2 - 2 % мас.; 3-4 - 3,2 % мас.; 5-6 - 6,4 % мас.; 1, 3, 5 - 40 °С; 2, 4, 6 - 20 °С

Обсуждение результатов Аналогично представленному на рис. 1 все образцы, включая НЦ (N=11,2 %), проявляют ярко выраженную аномалию вязкого течения. Наибольшая ньютоновская вязкость не достигается при изученных самых низких скоростях сдвига. Поэтому наибольшие значения η определяли при самой низкой величине скорости сдвига, равной $3,0 \text{ с}^{-1}$ (табл. 2). При аномально-вязком течении значение вязкости зависит от напряжения сдвига и нелинейность связи между ними характеризуется эффективной вязкостью: $\gamma = \tau / \eta_r(\tau)$, где $\eta_r(\tau)$ - эффективная вязкость. С известным приближением эффективная вязкость может быть описана степенным законом: $\gamma = K \cdot \tau^n$ где K - мера консистенции жидкости, которая определяется из условия $K = \gamma$ при $\tau = 1$. Используя уравнение Оствальда-де-Вилла в логарифмической форме: $\lg \tau = \lg K + n \cdot \lg \gamma$ из кривых течения $\lg \gamma - \lg \tau$ определили реологические константы K и n. Анализ представленных результатов показывает, что наиболее чувствительным параметром, характеризующим структурированность изученных растворов является $\lg K$ (табл. 2.). Аномалия вязкости изученных систем усиливается с ростом концентрации, молекулярной массы, с изменением природы растворителя, о чем свидетельствует увеличение $\lg K$ (табл. 2.) в изученном диапазоне концентраций. Значения кажущейся энергии активации течения отражают степень структурированности раствора полимера. Для полимеров, характеризующихся сильным межмолекулярным взаимодействием, как в случае НЦ-растворитель, обусловленным образованием водородных связей, жесткость цепи значительна и прочность образующихся надмолекулярных образований велика, что проявляется в больших величинах E и их резком уменьшении при возрастании температуры (табл. 2). В структурно-морфологическом отношении НЦ являются весьма сложными полимерами, отличающимися химической и молекулярной неоднородностью. Молекулярный состав НЦ зависит не только от фракционного состава исходной целлюлозы, но также от методов и режимов

получения НЦ [5]. Особенности химической и молекулярной неоднородности НЦ отражаются в структуре их растворов. Подтверждением этого является наличие двух областей на концентрационной зависимости вязкости растворов НЦ [4]. Наблюдается излом на кривой зависимости $\lg \eta_0 = f(\lg C)$ при достижении концентрации НЦ ($N=11,2\%$) около 3% мас. в бутилацетате. Структурно-молекулярная неоднородность также присуща всем растворам исследованных образцов НЦ (табл.1). Таблица 2 - Реологические характеристики растворов изученных нитратов целлюлозы

Образец	С, %	Т, 0С	Растворитель	lg K, Па·с	Еакт, кДж/ моль
Образец № 3	6,4	20	Этил-цел-лозольв	0,30	17,29
Образец № 3	6,4	20	Бутил- ацетат	0,06	8,95
Образец № 1	6,4	20	Бутил- ацетат	0,30	8,95

Надмолекулярную структуру изученных образцов нитратов целлюлозы исследовали методом спектра мутности с использованием фотоэлектроколориметра. Надмолекулярную структуру растворов НЦ характеризуют средними размерами надмолекулярных частиц (НМЧ) и их количеством (N), найденными методом спектра мутности. Результаты экспериментов подтверждают, что надмолекулярная структура НЦ оказывает существенное влияние на реологические свойства. Увеличение размеров НМЧ в растворах НЦ наблюдается с уменьшением содержания азота в НЦ от $13,2\%$ до $10,9\%$ при близких значения молекулярной массы [4]. С помощью фотоэлектроколориметра была определена прозрачность исследованных растворов НЦ и найдена взаимосвязь прозрачности раствора с реологическими характеристиками [4]. При этом с увеличением структурированности раствора снижается его прозрачность. Это связано с образованием большого количества ассоциатов, которые обуславливают мутность раствора. Для низкоазотного НЦ характерен низкий коэффициент полидисперсности, равный $1,4$ [5-6]. По-видимому, неравнодоступность целлюлозного волокна при воздействии нитрующей смеси с большим содержанием воды обуславливает получение неоднородных по химической, молекулярной, физической структуре НЦ. Наличие данных фрагментов приводит к снижению показателя прозрачности низкоазотного НЦ (прозрачность- 56%) (табл. 1). Проведенные исследования формирования надмолекулярных образований в растворах в процессе изготовления НЦ показывают наиболее сильную зависимость от молекулярной массы (вязкости) хлопковой целлюлозы, технологических режимов нитрации, способа стабилизации. В процессе стабилизации НЦ ($N=12,2\%$) величина НМЧ уменьшается в 2 раза (от $10000 \text{ \AA}$ до $5500 \text{ \AA}$) после проведения операции вытеснения отработанных кислот, что, видимо, обусловлено, уплотнением структуры за счет снижения удельной поверхности. Обработка НЦ в трубчатом автоклаве является эффективным способом снижения молекулярной массы, что

и является причиной существенного уменьшения НМЧ в 2,4-1,7 раз. Дальнейшие стадии измельчения и обработка в лаверах уже не приводят к существенному изменению надмолекулярной структуры НЦ вследствие наложения 2-х эффектов: растворение низкомолекулярных фракций и накопление некоторого количества окисленных групп в образце [1,6]. Наличие нерастворимых ультрамикроскопических частиц из слабонитрованной целлюлозы указывает на локальное распределение гидроксильных групп в этих частицах. Таким образом, наблюдается как локальное, так и среднестатистическое распределение незамещенных гидроксильных групп. Средние значения параметров НМЧ в растворах НЦ в зависимости от степени этерификации позволяют количественно оценить долю гидроксильных групп каждого способа распределения. Зная концентрацию раствора, размер и число частиц, можно определить общий объем, а значит и вес этих частиц в грамме сухого НЦ. Эти расчеты для пироксилина № 1 и коллоксилина показывают, что общее количество слабоэтерифицированных участков не превышает для пироксилина № 1 -0,6 % от массы НЦ, а для низкоазотных НЦ - не более 3,8 %. Если принять эти частицы, как остатки целлюлозы, то в этом случае количество локально расположенных гидроксильных групп составят 10-15 % от общего количества гидроксильных групп. Из этого следует, что основная масса незамещенных гидроксильных групп располагается статистически, либо в весьма низкомолекулярных фракциях НЦ, поскольку последние переходят в раствор. Только небольшая часть (10-15 %) гидроксильных групп расположена в локальных участках [7]. В [8] обнаружена зависимость физико-механических свойств волокна от содержания в растворе производных целлюлозы микродисперсных частиц и показано отрицательное влияние на прочность и удлинение вискозного кордного волокна частиц малых размеров (0,1 - 1 мкм), обуславливающих также повышенную мутность растворов полимера. На основании изученных вязкостных, реологических свойств и надмолекулярной структуры растворов НЦ найдена взаимосвязь реологических характеристик с надмолекулярной структурой растворов. В связи с этим предложены математические модели реологического поведения относительно разбавленных растворов НЦ и формирования их структурных параметров. Методом множественной регрессии получена зависимость, отображающая взаимосвязь размеров надмолекулярных образований в растворах НЦ ($N=11,2-13,1\%$) с реологическими параметрами ($\lg K$). Наибольшую значимость на реологические параметры в растворах НЦ оказывают размеры частиц: $\lg K = -6,83276 + 0,72331 \lg N + 3,36995 r_w - 0,07447 C$, где N - число надмолекулярных частиц; r_w - размер надмолекулярных частиц, мкм; C - концентрация, мас. %. При изменении размеров и взаимного расположения элементов надмолекулярной структуры, их количества значительно изменяются свойства получаемых материалов. Проведенные исследования формирования надмолекулярной структуры растворов НЦ показывают зависимость ее

параметров от многих факторов, но наиболее значимо от природы целлюлозы, технологических режимов нитрации, наличия ионов металлов в НЦ (зольности), молекулярной массы и ММР НЦ. Часто на практике наблюдается существенное различие удельной вязкости одинаковых по концентрации растворов НЦ, что можно объяснить тем, что в растворах НЦ промышленных марок, видимо, НМЧ различны по величине и фракционному составу. Методом множественной регрессии проведен анализ экспериментальных данных по реологическому поведению НЦ: $\lg(\eta/\eta_0) = -0,216951 - 0,531859 \lg(\gamma\eta_0) + 0,059025 [\lg(\gamma\eta_0)]^2 + 0,105635C$, где η - текущая вязкость, Па·с; η_0 - ньютоновская вязкость, Па·с; γ - скорость сдвига, с⁻¹; C - концентрация (мас.), %. Уравнение позволяет, зная значение наибольшей ньютоновской вязкости, определить кривую течения образца в широком диапазоне концентраций (0,8-6,4) % мас., температур (20-50)°C, скоростей сдвига (1,5·10¹ до 1,3·10³) с⁻¹, СП=200-570. И наоборот, зная кривую течения любого раствора НЦ (N=10,9-13,1%), уравнение позволяет определить значение наибольшей ньютоновской вязкости (вязкости при скорости сдвига, равной 3 с⁻¹). Выводы 1. Определен комплекс реологических параметров: параметр структурирования ($\lg K$), наибольшая вязкость, энергия активации вязкого течения, необходимый для разработки математической модели реологического поведения слабо и средне концентрированных растворов нитратов целлюлозы. 2. Найдена взаимосвязь реологических характеристик относительно разбавленных растворов нитратов целлюлозы с надмолекулярной структурой растворов НЦ. 3. Программные комплексы исследования и управления свойствами растворов НЦ на основе математической модели реологии и формирования их структурных параметров являются эффективным методом прогнозирования качества разрабатываемых составов и нитратцеллюлозных композиций.