

З. Т. Валишина, А. В. Косточко, И. Н. Ахмадуллин,  
Е. Л. Матухин

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭВП

**Ключевые слова:** вязкость раствора, новый полимерный материал, кинетика деструкции, микропримеси металлов, пористая структура.

*Приведены результаты исследования физико-химических, структурных, реологических свойств новых видов нитратов целлюлозы для электровакуумной промышленности, не уступающих лучшим зарубежным аналогам. Установлены закономерности формирования регулируемых свойств нитратов целлюлозы высокой степени чистоты.*

**Keywords:** viscosity of the solution, a new polymer material, the kinetics of degradation, trace metals, porous structure.

*The results of the study of physical-chemical, structural, rheological properties of new types of cellulose nitrate for electric-industry, are not inferior to the best foreign analogues. The regularities of the formation of regulated properties of cellulose nitrate of high purity.*

### Введение

Эфиры целлюлозы ( $N=12-12.3\%$ ) применяются в виде раствора биндера (смесь растворителей) концентрацией 1.2-2.3% мас. в составе связующего в нитратцеллюлозных материалах для склеивания элементов и конструкций электронной и электровакуумной промышленности (ЭВП). Такие составы важны и необходимы в тех случаях, когда практически невозможно применять спайку или сварку изделий. 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 [1-2].

Вязкость раствора нитратов целлюлоз является одной из важнейших характеристик, которая предопределяет физико-механические, технологические свойства изделий на их основе.

Количественные сведения о кинетике деструкции НЦ в процессе получения высококачественных материалов для ЭВП оставались не изученными. НЦ для ЭВП подразделяются в соответствии с требованиями стандарта 33-№ 21 «Материалы для электроники» (США) и стандарта 2-8012-I-93pp » Нитроцеллюлоза (США) по величине вязкости ацетоновых растворов на типы I-V I.

Ранее производство НЦ специальных марок производило единичное предприятие. Задача решалась путем многопараметрового статистического анализа значительного массива производственной продукции и составлением частной выборки коллоксилина с необходимыми свойствами. Формирование партии специального нитрата целлюлозы занимало срок от 10 месяцев до одного года. В связи с резким сокращением общего производства различных марок промышленных нитратов целлюлозы данный подход по обеспечению поставок НЦ специального назначения стал невозможен, само производство уже утеряно.

В связи с закрытием ряда специальных производств, сокращением объемов производства промышленных марок нитратов целлюлозы на предприятиях химической и лакокрасочной промышленности актуальным является разработка новых видов НЦ гражданского и военного назначения при жестких требованиях к качественным показателям, не уступающим зарубежным аналогам фирм США «RCA» и «Pikcher Tjub Divirhl». Содержание микропримесей металлов (Fe, Co, Ni) в особо чистых НЦ ( $N=12,0-12,3\%$ ) для электронной техники должно составлять до 0,001% , а содержание Cu- не более 0,0001% (табл. 1).

**Таблица 1 - Характеристика новых видов НЦ ( $N=11.9-12.2\%$ ) для электронной техники**

| Тип НЦ<br>№ п/п                | Вязкость<br>$\cdot 10^{-3}$<br>Па·с | Молекулярная<br>Масса<br>средне-<br>весовая<br>$M_w \cdot 10^{-3}$ | Растворимость<br>в комбина-<br>рном<br>растворе,<br>% | Массовая доля<br>металлов, % |                       |
|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
|                                |                                     |                                                                    |                                                       | Fe<br>$\cdot 10^{-3}$        | Cu<br>$\cdot 10^{-4}$ |
| Тип 3:<br>Аналог<br>№ 21Д      | 9.7                                 | 307                                                                | 100                                                   | 0.6                          | 1.0                   |
| Образец<br>№ 1                 | 9.0                                 | 290                                                                | 100                                                   | 1.0                          | 1.0                   |
| Образец<br>№ 2                 | 10.2                                | 257 <sup>х)</sup>                                                  | 99.8                                                  | 1.0                          | -                     |
| Тип 4:<br>Аналог<br>№ 609Д     | 20                                  | -                                                                  | -                                                     | 1.0                          | 1.0                   |
| Образец<br>№ 3                 | 15.1                                | 350                                                                | 99.8                                                  | 0.9                          | 0.2                   |
| Образец<br>№ 4Г <sup>хх)</sup> | 16.1                                | 370                                                                | 99.8                                                  | 0.7                          | 1.0                   |
| Тип 5:<br>Аналог<br>№ 12МЕ     | 51.0                                | -                                                                  | 100                                                   | 0.18                         | 0.13                  |
| Образец<br>№ 5                 | 76                                  | 589 <sup>х)</sup>                                                  | 100                                                   | 0.2                          | 0.8                   |
| Образец<br>№ 6                 | 70                                  | -                                                                  | -                                                     | -                            | -                     |
| Тип 6:<br>Образец<br>№ 7       | 240                                 | 623                                                                | 99.7                                                  | -                            | -                     |

\*) Содержание металлов Ni и Co, не более 0.001%.

х)- значения весовой молекулярной массы ( $M_w$ ) получены на хроматографе Waters GPCV 2000 при 35 °C  
хх)-НЦ получен на основе гидролизованной целлюлозы (СП= 450)

## Экспериментальная часть

Объектами исследования являются НЦ характеристики которых представлены в табл.1.

Способы получения НЦ с лимитированным содержанием микропримесей металлов описаны в [1,3]. ММР образцов НЦ изучали на гелехроматографе фирмы «Waters», снабженном рефрактометрическим детектором и системой колонок при следующих условиях: концентрация раствора НЦ в ТГФ -0,125% масс при 25 °С. Калибровку системы проводили по полистирольным стандартам фирм «Waters» и «Кнауер». Харктенристические вязкости растворов НЦ измеряли на вискозиметре ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,56 мм. Молекулярную массу рассчитывали исходя из зависимости  $[\eta] = KM^\alpha$ , где значения параметров К и  $\alpha$  взяты из работы [4].

Количественное определение содержания металлов в образцах НЦ проводили с помощью эмиссионного спектрального метода, который отличается высокой чувствительностью (до  $10^{-7}\%$ ) и приемлемой точностью определения (ошибка определения—35 %). Содержание азота в НЦ определяли различными методами: метод Лунге, титриметрический и ферросульфатный [5].

Для изучения пористой структуры образцов НЦ использован классический метод сорбции н-гексана (марка х.ч.) на спиральных весах Мак-Бена при  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  [6].

Изучение реологии течения растворов НЦ осуществлялись с использованием классического ротационного вискозиметра типа «Реотест-2». При оценке реологических свойств растворов НЦ в режиме установившегося течения величины скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  изменялись от  $1,5 \cdot 10^1$  до  $1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

## Осуждение результатов

Молекулярные характеристики НЦ следует рассматривать во взаимосвязи с кинетическими параметрами. Как известно [7], на стадии стабилизации происходит формирование молекулярных характеристик НЦ. В настоящее время изученные кинетические закономерности и знания механизма процесса деструкции НЦ в различных средах и при разных температурах [8] позволяют научно обоснованно выбрать наиболее эффективные способы регулирования вязкости ацетоновых растворов НЦ в зависимости от вязкости исходного сырья. (9-211 сП) (рис.1а и рис.1б)

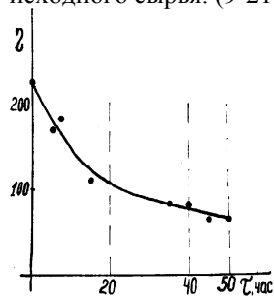


Рис. 1а - Изменение вязкости 2%-ного ацетонового р-ра НЦ в процессе стабилизации средневязкого НЦ (образец № 5) для ЭВП (тип 5)

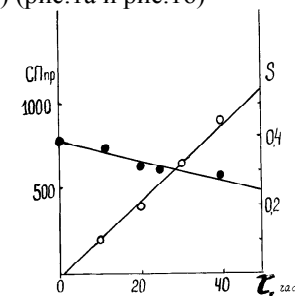


Рис. 1б - Кинетика снижения  $СП_{гр}$  и рост числа разрывов макромолекул в процессе стабилизации образца № 5 (тип 5)

Полученные результаты по кинетике деструкции НЦ позволяют разработать новые требования к качеству продукции на основании заранее прогнозируемых параметров вязкости растворов НЦ.

Ранее было показано [1], что гетерогенные условия этерификации целлюлозы существенно увеличивают молекулярно - структурную неоднородность НЦ и большая физическая неоднородность, характерная для изученных образцов, а также зарубежных аналогов, однозначно не предполагает и не обуславливает наличие химической неоднородности (табл1).

Как видно из полученных данных, образцы НЦ для ЭВП отличаются большей молекулярной однородностью, нежели промышленные марки НЦ, степень полидисперсности, включая высоковязкого образца (табл.2), оказывается равной 2.

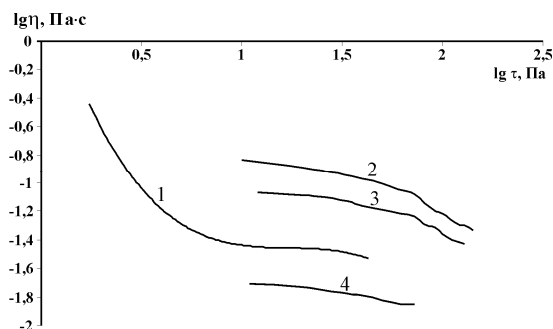
**Таблица 2 - Сравнительная характеристика параметров молекулярной и пористой структуры новых видов НЦ и образцов НЦ фирм США «RCA» и «Pikcher Tjub Divirhl»**

| Тип НЦ<br>№ п/п                           | $S_{уд}$ ,<br>$\frac{м^2}{г}$ | $W_0$ ,<br>$\frac{см^3}{г}$ | $R_{ср}$ ,<br>Å | $M_w$ ,<br>$\cdot 10^3$         | $M_n$ ,<br>$\cdot 10^3$         | $M_w / M_n$                     |
|-------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Тип 3<br>Аналог<br>№ 21Д                  | 6.3                           | 0.024                       | 76.5            | 307                             | 105                             | 2.9                             |
| Тип 3<br>Образец<br>№ 2                   | 5.8                           | 0.017                       | 58.6            | 290<br>184 <sup>х)</sup>        | 130<br>113 <sup>х)</sup>        | 2.2<br>1,6 <sup>х)</sup>        |
| Тип 4<br>Образец<br>№ 3                   | 3.6                           | 0.013                       | 72.2            | 350                             | 120                             | 2.9                             |
| Тип 4<br>Образец<br>№ 4Г                  | -                             | -                           | -               | 370                             | 192                             | 1.9                             |
| Тип 6<br>Образец<br>№ 7                   | 4.7                           | 0.014                       | 69.8            | 623                             | 398                             | 2.2                             |
| Тип 5<br>Аналог<br>12МЕ<br>Образец<br>№ 6 | 12.2                          | 0.074                       | 119.1           | 471<br>589<br>508 <sup>х)</sup> | 210<br>155<br>298 <sup>х)</sup> | 2,2<br>3,8<br>1,7 <sup>х)</sup> |

Однако надмолекулярная структура полимера и ее неоднородность оказывают существенное влияние на качество растворов НЦ. Это подтверждается результатами исследования реологических свойств растворов биндера в сравнении с раствором НЦ в бутилацетате (рис.2).

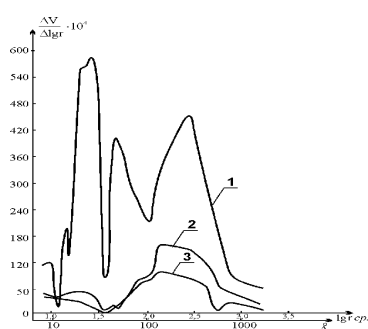
Раствор биндера является основой нитратцеллюлозной композиции, предназначенной для склейки элементов и конструкций электронной техники и ЭВП. Исследование вязкостных свойств растворов связующего (в комбинированном растворителе) на основе НЦ повышенной чистоты показывает, что при изученных скоростях сдвига проявляется значительная аномалия вязкости независимо от ММ исходного сырья. (рис.2) Высокая вязкость раствора связующего на основе НЦ для ЭВП обусловлена, по-видимому, эффектом структурирова-

ния, как следствие значительного молекулярного взаимодействия НЦ в среде растворителей, в менее активных, чем ацетон. Известно, морфология структурных образований в разбавленных растворах задается типом растворителя [1].



**Рис. 2 - Зависимость вязкости НЦ для ЭВП от напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах в растворе биндера (2,3,4) и в бутилацетате (1): 2- образец № 3(2% раствор); 3- образец № 4Г; 4- образец на основе композиционного НЦ**

Из полученных данных следует, что раствор биндера при регламентированном соотношении НЦ - растворитель имеет высокий коэффициент структурирования и составляет 0,45- 0,46 для НЦ (вязкость растворов-НЦ-16-20 мПа.с.), а для остальных образцов НЦ эта величина составляет 0,32-0,36 независимо от марки исходного сырья. Это связано, видимо, также структурно-морфологическими особенностями. В связи с этим знания параметров капиллярно-пористой структуры НЦ для ЭВП имеет важное прикладное значение при формировании структурных и технологических свойств. Сравнительный анализ пористой структуры аналога (образец № 12МЕ) с образцами НЦ различных типов показал, что они существенно различаются (рис. 3).



**Рис. 3 - Дифференциальные кривые распределения объемов пор по радиусам образцов НЦ для ЭВП: 1- аналог № 12МЕ; 2- образец марки ПСВ(СП=30); 3- образец № 7 (высоковязкий НЦ)**

Образцы НЦ фирм «Pikcher Tjub Divirhl» и «RCA» характеризуются выраженной развитой пористой структурой (рис. 2). Это, может быть, связано с тем, что для образцов хлопковой целлюлозы зарубежных фирм характерно большее значение удельного объема пор (0.03-0.06 см<sup>3</sup>/г) по сравне-

нию с отечественными образцами ( $W_0, \text{см}^3/\text{г} \sim 0.0$ ), о чем свидетельствуют изотермы сорбции n- гексана. По-видимому, причиной этого факта является увеличение по мере нагревания (в процессе сушки при 100 °С) гибкости макромолекул и подвижности структуры полимера, что и приводит к закупориванию капилляров внутри волокна [9]. Пористая структура целлюлозы влияет не только на кинетику реакции на начальной стадии нитрования, но и на равномерность протекания реакции в объеме нитруемого образца [9]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в процессе этерификации пористая структура целлюлозы изменяется. В образцах НЦ появляются поры радиусами от 10 до 1000 Å, объем которых составляет 0.014-0.074 см<sup>3</sup>/г на начальной стадии этерификации (по сравнению с нулевым значением для отечественных образцов хлопковой целлюлозы. Установлено, что величина  $W_0$  для аналога (образец № 12МЕ) в 5 раз больше, чем параметры изученных образцов НЦ (табл.2).

Способность НЦ из МКЦ влиять на эксплуатационные свойства растворов высокомолекулярных НЦ использована при разработке лаков для ЭВП [10]. Разработанные лаки с регулируемым молекулярно-массовым распределением получают путем смешения растворов НЦ гидролизованных целлюлоз в определенных соотношениях: 30% масс НЦ (СП=660) + 70% масс НЦ (СП= 300). Лаки на основе смеси НЦ отличаются от применяемых ранее лаков наименьшей дефектностью при осаждении на подложку, более плотной металлизацией до и после выжигания органической пленки.

Использование композиционного НЦ для изготовления растворов биндера является одним из способов улучшения качества и прочности покрытия элементов ЭВП. Композиционный НЦ имеет в своем составе НЦ на основе МКЦ(рис..2) и нитрат целлюлозы из гидролизованной волокнистой целлюлозы, полученной кислотным гидролизом. Вязкость композиционного НЦ обусловлена соотношением компонентов модифицированного продукта. Вязкость раствора биндера возрастает при увеличении содержания волокнистого НЦ в составе композиционного нитрата при постоянном значении вязкости волокнистого НЦ и НЦ на основе МКЦ. Раствор биндера на основе композиционного НЦ характеризуется небольшим эффектом структурирования за счет стабилизации реологических свойств.

### Закключение

Разработаны новые технологические приемы получения НЦ высокой степени чистоты с лимитированным содержанием микропримесей металлов, предназначенных для ЭВП.. Установлено, что они соответствуют лучшим образцам фирмы «RCA» стандарта 33-№21 США и стандарта 2-8012-1-93pp США, которые характеризуются развитой пористой структурой.

### Литература

1. Косточко А.В. Структурно-химические аспекты формирования свойств азотнокислых эфиров целлюлозы /А. В. Косточко., З.Т. Валишина . О.Т. Шипина // Пластические массы.-2011.- № 11.- С.56-61.

2. Валишина З.Т. Структура и свойства новых типов азотнокислых эфиров целлюлозы / З.Т. Валишина, А. В. Косточко, О.Т. Шипина, Р. Ф. Гатина, Ю.М.Михайлов // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 9. - С.281-290.
3. Валишина З.Т. Получение коллоксилина повышенной чистоты для электровакуумных приборов. / З.Т.Валишина, Е.Л. Матухин, Б.А. Пономарев // Переходной производственный опыт. -1990.-№ 8.-С. 14-16.
4. Schulz G.V. Vorschlag zur unterscheidung der 2 Grosse: "Grenzviskositatzahl" and "Konventionelle Viskositatzahl" / G.V. Schulz, H.I. Gantow // Makromol.Chemie. - 1954. - V.13. - S.71.
5. Гатина Р.Ф. Сравнительная оценка методов определения содержания азота в нитратах целлюлозы / Р.Ф. Гатина, О.Т. Шипина, Г.Р. Стрекалова // Тез.докл. Всероссийской научно-технической и метод. конф. "Современные проблемы специальной технической химии". - Казань: КГТУ. - 2007. - С.214.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. - М.: МГУ, 1973. - 448 с.
7. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т.1. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот / В.И. Гиндич; под общей редакцией А.Г.Корсакова. - Казань.:1995.-549с.
8. Валишина З.Т. Физико-химические превращения в процессе стабилизации нитратов целлюлозы. Кинетические закономерности гидролиза нитратов целлюлозы. Сообщение № 2. / З.Т. Валишина, Г.М. Храпковский, А.В. Косточко //Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. -2009.- № 2.- С.79-89.
9. Тагер А.А. Влияние пористой структуры и плотности молекулярной упаковки целлюлозы на скорость ее нитрования и степень замещения нитратов целлюлозы/ А.А.Тагер, М.В. Цилипоткина, И.С. Тюкова, Г.Н. Марченко [и др.] // Высокомолекулярное соединение.-Сер.Б.-1985.-Т.27.-№ 3.-С.194-197.
10. Авдонин Г.А. Регулирование вязкости гелей микрокристаллической целлюлозы/ Г.А.Авдонин, Касимова К.Ю., Бурханова Н.Д., Брыляков В.М // Проблема использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности.: материалы докл. Всесоюз. конф.-Ташкент, 1984.- С.39.

---

© **З. Т. Валишина** - к.х.н., доцент каф. ХТВМС КНИТУ; **А. В. Косточко** - д.т.н., профессор, зав.кафедрой ХТВМС КНИТУ, [htvms@kstu.ru](mailto:htvms@kstu.ru); **И. Н.Ахмадуллин** - аспирант той же кафедры; **Е. Л. Матухин** - д.т.н, главный научный сотрудник ФКП «КГКПЗ».