

З. Т. Валишина, М. В. Лузянина, И. Н. Ахмадуллин,
А. В. Косточко

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО - ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, кислотный гидролиз, термомеханическая спектроскопия, молекулярная масса.

Впервые приведены результаты исследования ММР и топологической структуры хлопковой целлюлозы в процессе химической модификации методом термомеханической спектроскопии.

Keywords: cotton cellulose, acid hydrolysis, thermomechanical spectroscopy, molecular weight.

First results of research of DFID and topological structure of cotton cellulose in the process of chemical modification of thermomechanical spectroscopy.

Введение

В институте проблем химической физики РАН разработан новый безрастворный метод исследования ММР полимеров в твердом состоянии с применением термомеханической спектроскопии (ТМС) [1]. Ранее [2-4] показана возможность применения данного метода при исследовании топологической структуры и определения ММ целлюлозы, лигнина и полимерной композиции – древесины. Для оценки молекулярно-массового распределения (ММР) целлюлозы наряду с традиционными методами (вискозиметрический, турбидиметрическое титрование кадоксеновых растворов) приводится возможность использования безрастворного метода термомеханической спектроскопии [5].

Исследование строения и структуры целлюлозы, модифицированной физическим, химическим способами [5-8] в настоящее время приобретает особую актуальность в связи с проблемой разработки альтернативного вида сырья для изготовления нитратцеллюлозных материалов высокой степени чистоты с регулируемыми свойствами.

Зарубежные фирмы широко используют в военной технике и в производстве гражданской продукции низковязкие марки нитратов целлюлозы (НЦ) в соответствии со стандартом Японии JISK 6703-75 «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы». В Европе и США широким спросом пользуются мебельные и кожаные нитролаки с относительно большим содержанием сухого остатка на основе сверх низковязкого НЦ (RS/16, RS1/8). Отечественный аналог этого вида НЦ отсутствует.

Целью работы является исследование направленного изменения свойств целлюлозы для получения высококачественной целлюлозы с регулируемыми свойствами. Отсутствие детальных данных о ММР целлюлозы при обработке водными растворами кислот различной природы и их механизма не позволяют обоснованно оценивать эффективность известных методов оптимизации процесса и выявлять новых способов химической модификации целлюлозы различного происхождения.

Несмотря на множество исследований, посвященных получению и изучению свойств целлюлозы, полученной путем химической модификации целлюлозы [6-8], в литературе имеются ограничен-

ные сведения, посвященные установлению взаимосвязи между ММР и надмолекулярной структурой модифицированных образцов целлюлозы.

Для этой цели проведены экспериментальные работы и использован обширный литературный материал по кинетике кислотного гидролиза целлюлозы [7-8] с привлечением известных современных физических и физико-химических методов исследования. В связи с этим проведены исследования анализа ММР и топологической структуры модифицированной целлюлозы в процессе кислотного гидролиза хлопковой целлюлозы с использованием термомеханической спектроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали образец хлопковой целлюлозы, характеристики представлены в табл.1. Характеристики изученных образцов получены с использованием стандартных методов анализа по ГОСТ 595-79.

Термомеханический анализ проводили методом пенетрации в полимер кварцевого полусферического зонда радиусом $R_0 = 2$ мм, динамика взаимодействия которого с поверхностью полимера проанализирована в работе [9].

Таблица 1 - Сравнительная характеристика исходного образца и модифицированной целлюлозы

Образец ХЦ	Содержание α -целлюлозы, %	Вязкость мПа·с	Содержание золы, %	Условия гидролиза	
				T, °C	τ , мин
исходный ^{х)}	99,0	52	0,38	-	-
2/3	-	18,0	0,2	60	40
2/6	99,2	9,5	0,12	60	100
3/5	99,0	6,5	0,13	70	90

х)- Смачиваемость, г- 122; белизна-89% ; содержание Fe- 15,8 мг/кг

Образец целлюлозы в виде таблетки (при Р- не менее 20Мпа) помещали в термокамеру анализатора

сегментальная релаксация в самом высокомолекулярном полимергомологе этого блока и структура глюкозы достигает состояния молекулярного течения продуктов ее термодеструкции (кривая ОТ).

Теоретически величина коэффициента α_2 различным образом соотносится с аналогичным коэффициентом у полимера в застеклованном состоянии (α_1) в зависимости от регулярности его сетчатой структуры [13]. В частности, топологические узлы- переплетения цепей, которые присутствуют в любом сетчатом полимере, в пределах равно долевого участия со всеми остальными типами узлов, практически не влияют на величину отношения α_2/α_1 , принимая наиболее распространенное значение 2,5 – 3.0 [13]. И лишь при более высоком содержании топологических узлов в сетке полимера наблюдается резкое снижение этого соотношения, происходящее всегда за счет уменьшения величины α_2 вплоть до ее инверсии к отрицательным значениям [1].

Проведенная химическая модификация хлопковой целлюлозы при 60°C (образец № 2/3) не привела к заметному изменению ее топологической структуры, также как для образца № 2/6.. Однако в них произошли существенные изменения практически всех молекулярно-релаксационных и количественных характеристик. Все они приведены в табл.2.

Таблица 2 - Молекулярно-топологическое строение химически модифицированной целлюлозы

Характеристики целлюлозы	Температура °C и продолжительность гидролиза, мин			
	Исходный	60° С 40мин	70° С 90мин	60° С 100мин
Низкотемпературный аморфный блок псевдосетчатого строения				
$T_c, ^\circ\text{C}$	21	17	14	35
$\alpha_1 \times 10^5 \text{ град}^{-1}$	20.5	11.1	13.1	17.1
$\alpha_2 \times 10^5 \text{ град}^{-1}$	83.3	46.3	53.1	80.0
V_f	0.554	0.306	0.344	0.581
$M_{\text{сн}} \times 10^{-3}$	188.4	596.0	477.1	360.2
$M_{\text{св}} \times 10^{-3}$	281.4	806.9	687.6	545.4
K	1.49	1.35	1.44	1.51
$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	177	168	156	154
φ_a	0.62	0.68	0.67	0.81
Кристаллическая модификация				
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	24	22	24	---
$\alpha_{\text{к}} \times 10^5, \text{ град}^{-1}$	166.7	183.3	137.7	---
$M_{\text{вк}}^{\text{к}} \times 10^{-3}$	56.2	316.2	100.0	---
$\varphi_{\text{к}}$	0.21	0.19	0.18	0.00
Высокотемпературная аморфная фракция линейного строения				
$T_c^1, ^\circ\text{C}$	177	168	156	154

$M_{\text{сн}}^1 \times 10^{-3}$	3597.3	300.4	223.7	125.0
$M_{\text{св}}^1 \times 10^{-3}$	14412.0	1736.2	1435.6	917.2
K^1	4.00	5.80	6.40	7.34
φ_a^1	0.17	0.13	0.15	0.19
Усредненная по блокам молекулярная масса целлюлозы				
$M_w \times 10^{-3}$	2639.3	834.5	694.0	616.0
$T_T, ^\circ\text{C}$	291	251	244	225

Список символов в табл.2

α_1, α_2 – соответственно коэффициенты линейного термического расширения в застеклованном и высокоэластическом состояниях.

T_c, T_c^1 – соответственно температура стеклования низко- и высокотемпературного аморфного блока;

φ_a, φ_a^1 – соответственно весовая доля межзловых цепей низко- и высокотемпературного аморфного блока.

T_{T-T} – температура начала молекулярного течения продуктов термодеструкции;

T_{∞}, T_{∞}^1 – температура начала равновесного состояния сетки (плато высокоэластичности) соответственно низко- и высокотемпературного блоков;

V_f – свободный геометрический объем в межзловых цепях низкотемпературного аморфного блока;

$M_{\text{сн}}, M_{\text{сн}}^1$ – средне численная молекулярная масса межзловых цепей соответственно в низко- и высокотемпературном аморфном блоках сетки

$M_{\text{св}}, M_{\text{св}}^1$ – средне весовая молекулярная масса межзловых цепей соответственно в низко- и высокотемпературном аморфном блоках сетки

K и K^1 – коэффициенты полидисперсности межзловых цепей в блоках.

$T_{\text{пл}}$ – температура начала плавления кристаллической фазы,

$\varphi_{\text{к}}$ – весовая доля кристаллической фракции

$\alpha_{\text{к}}$ – скорость плавления кристаллической фракции

Проанализируем их в зависимости от температуры и продолжительности обработки, а также структуры исходной целлюлозы, которая заметно изменилась после гидролиза. Топологически она из трехблочной трансформировалась в двухблочную. В ней полностью аморфизовалась и ассимилировалась в двух вновь сформированных блоках кристаллическая фракция.

Как видно из приведенных в табл.2 результатов анализа, большая часть структурных характеристик целлюлозы в зависимости от температуры и продолжительности гидролиза имеют экстремальный характер. В основном -это параметры низкотемпературного аморфного блока с экстремальной величиной при гидролизе 60°C (образец 2/6).

Закключение

Наиболее существенно и однонаправлено снижаются молекулярно- массовые характеристики в высокотемпературном блоке линейных макромолекул. с увеличением продолжительности гидролиза или повышением температуры (от 60 °C до 70° C) в процессе гидролитической обработки в растворе 2%-ной азотной кислоты. Они же, в основном, при-

водят и к значительному снижению усредненной по блокам молекулярной массы целлюлозы (Mw). Величина средней степени полимеризации хлопковой целлюлозы уменьшилась от величины 1630 до значения 380 в процессе гидролиза при 60 °С в течение 100 мин.

Литература

- 1 Yu.A. Olkhov and B.Jurkowski // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol 81, 489-500. (2005)
- 2 Ю.А.Ольхов, В.И.Иржак, С.М.Батурин// Патент России №1763952, опубли. 21 июля 1993 г., Б.И. № 35.
- 3 Ольхов Ю.А., Черников С.С., Михайлов А.И.//Химия растительного сырья, 2, 83-96 (2001).
- 4 Н.Г.Базарнова, И.Б.Катраков, В.С.Кенецкий, Ю.А.Ольхов// Пластические массы, 8, 35 (1998).
- 5 Е.В.Калюта, В.И.Маркин, Н.Г.Базарнова, Ю.А. Ольхов// Химия растительного сырья, 4, 55-58 (2009).
- 6 З.Т.Валишина, А.В.Косточко, Е.Л.Матухин [и др.]// Вестник Казанского технологического университета, 16, 20, 62-64 (2013)
- 7 А.М.Бочек, И.Л.Шевчук, В.Н.Лаврентьев ЖПХ, 76, 10, 1725-1728 (2003).
- 8 А. В. Косточко, О.Т.Шипина, З.Т.Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета, 9, 267-275 (2010)
- 9 I.I.Vorovich, Yu.A.Ustinov //J. Appl. Math. Mech., 30, 148-172, (1959).
- 10 Тейтельбаум М.И. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1975.
- 11 В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский.// ДАН СССР, 62, 239 (1948).
- 12 Williams M.L, Landel R.F., Ferry J.D.// J.Amer. Chem. Soc. 77 (14), 3701 (1955).
- 13 Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров, М.: ИЛ, 1963. 535 с.

© **З. Т. Валишина** - к.х.н., доцент каф. ХТВМС КНИТУ, zimvall@yandex.ru; **М. В. Лузянина** – асп. той же кафедры; **И. Н. Ахмадуллин** – асп. той же кафедры; **А. В. Косточко** - д.т.н., профессор, зав. кафедрой ХТВМС КНИТУ, htvms@kstu.ru.