

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 1-V 1 . 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 Сине более 0,0001% (табл. 1). Таблица 1 Характеристика новых видов НЦ (N=11.9-12.2%) для электронной техники

Тип НЦ №	п/п	Вязкость ·10-3 Па·с	Молекулярная Масса средневесовая Mw ·10-3	Растворимость в комбинированном растворителе, %	Массовая доля металлов, %	Fe ·10-3	Cu ·10-4	Тип 3: Аналог № 21Д	Образец № 1	Образец № 2	9.7	9.0	10.2	307	290	257	х)	100	100	99.8	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	Тип 4: Аналог № 609Д	Образец № 3	Образец № 4Гхх)	20	15.1	16.1	350	370	99.8	99.8	1.0	0.9	0.7	1.0	0.2	1.0	Тип 5: Аналог №12МЕ	Образец № 5	Образец № 6	51.0	76	70	589	х)	100	100	0.18	0.2

0.13 0.8 Тип 6: Образец № 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 гельхроматографе фирмы «Waters», снабженном рефрактометрическим детектором и системой колонок при следующих условиях: концентрация раствора НЦ в ТГФ -0,125% масс при 25 °C. Калибровку системы проводили по полистирольным стандартам фирм «Waters» и «Knauer». Харктенристические вязкости растворов НЦ измеряли на вискозиметре ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,56 мм. Молекулярную массу рассчитывали исходя из зависимости $[\eta] = K M^\alpha$, где значения параметров K и α 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 $1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. 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 СПср 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 (табл.1). 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	№	п/п	Суд	м ² /г	W ₀	см ³ /г	R _{ср}	Å	M _w ·10 ³	M _n ·10 ³	M _w / M _n	Тип	3	Аналог №	21Д	6.3	0.024	76.5	307	105	2.9	Тип	3	Образец №	2	5.8	0.017	58.6	290	184х)	130	113х)	2.2	1,6х)	Тип	4	Образец №	3	3.6	0.013	72.2	350	120	2.9	Тип	4	Образец №	4Г	370	192	1.9	Тип	6	Образец №	7	4.7	0.014	69.8	623	398	2.2	Тип	5	Аналог	12МЕ	Образец №	6	12.2	0.074	119.1	471	589	508х)	210	155	298х)	2,2	3,8	1,7х)
Тип 3	Образец № 2	5.8	0.017	58.6	290	184х)	130	113х)	2.2	1,6х)	Тип 4	Образец № 3	3.6	0.013	72.2	350	120	2.9	Тип 4	Образец № 4Г	370	192	1.9	Тип 6	Образец № 7	4.7	0.014	69.8	623	398	2.2	Тип 5	Аналог 12МЕ	Образец № 6	12.2	0.074	119.1	471	589	508х)	210	155	298х)	2,2	3,8	1,7х)																																	

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 структурирования, 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): 2образец № 3(2% раствор); 3образец № 4Г; 4образец на основе композиционного НЦ Из полученных данных следует, что раствор биндера при регламентированном соотношении НЦ растворитель имеет высокий коэффициент структурирования и составляет 0,450,46 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: 1аналог № 12МЕ; 2образец марки ПСВ(СП=30); 3образец № 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 см³/г) по сравнению с отечественными образцами (W_0 , см³/г ~ 0.0), о чем свидетельствуют изотермы сорбции нгексана. По-видимому, причиной этого факта является увеличение по мере нагревания (в процессе сушки при 100 °C) 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 см³/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. Заключение 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.