

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 кадмоновых 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 кожевенные 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 ограниченные 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	Соде-ржан-иие	α -целлюло-зы, %	Вязкость мПа•с	Содержание золы, %	Условия гидролиза T, 0C	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 P- не менее 20Мпа) помещали в термокамеру анализатора марки УИП-70м. производства ЦКБ УП АН СССР [10]. Охлаждение образца проводили со скоростью сканирования температуры, равной 5 град/мин. до температуры на несколько десятков градусов ниже его температуры стеклования. Выдерживали образец при этой температуре в течение нескольких минут, нагружали застеклованный его аналог грузом 0.5г. и нагревали со скоростью повышения температуры, равной скорости ее снижения при замораживании. С этого момента времени проводили запись двух функций: деформация - время и температура - время, необходимых для построения термомеханической кривой (ТМК) в координатах деформация - температура. Термомеханический анализ (ТМА) заканчивали при достижении температуры установившегося молекулярного течения продуктов термодеструкции целлюлозы. Обсуждение результатов

На рис.1 приведена ТМК исходного образца хлопковой целлюлозы, снятая в температурном интервале сканирования от -50oC до 300oC. Она характерна для топологически трехблочного аморфно - кристаллического полимера псевдо сетчатого строения с топологическими (переплетения цепей) и физическими узлами разветвления. функцию которых выполняют закристаллизованные и застеклованные фрагменты цепей у высокотемпературного аморфного блока.. Сложный композиционный состав исходной целлюлозы, в которой присутствуют фрагменты цепей с различной склонностью к межцепному взаимодействию, ответственен за формирование ее полиблочной топологической структуры.

T_c $T_{пл}$ T_{∞} T_t T_c T_{∞} T_t -50 0 50 100 150 200 250 -50 0 50 100 150 200 250

Температура oC

Рис. 1 - ТМК исходной ой целлюлозы

Рис. 2 - Термомеханическая кривая образца № 2/6 В температурном диапазоне от-50oC до 21oC полимер находится в застеклованном состоянии и расширяется при нагревании с постоянной скоростью, (прямая АВ), характеризуемой коэффициентом линейного термического расширения $\alpha_1 = 20.5 \cdot 10^{-5}$ град.⁻¹. При температуре стеклования ($T_c = 21oC$) в точке В начинает размораживаться сегментальная подвижность в межузловых цепях псевдо сетчатой структуры низкотемпературного аморфного блока и расширяться со скоростью, равной скорости, которая будет обнаружена далее в области плато высокоэластичности. В области ТМК до начала формирования переходной области (прямая С'Д'). в пределах прямой расширения релаксации самого низкомолекулярного межузлового полимергомолога, состоящей из двух

отрезков между точками В и Д (второй тип ТМК) и температуре в точке С наблюдали резкое расширение полимера со скоростью $\alpha_k = 167.7 \cdot 10^{-5}$ град.⁻¹ (прямая СД), характерной для процесса плавления кристаллической фазы. Сама же переходная область ТМК формируется из деформационных скачков, совершаемых всеми межузловыми гомологами, начиная от самых коротких с массой, пропорциональной разности температур T_t (точка Д) и T_c , и самыми высокомолекулярными цепями при температуре $T_t' = 177^\circ\text{C}$, с суммарной термомеханической деформацией N_∞ при температуре в точке С'. Являясь по теории термомеханической спектрометрии [1-4] псевдо интегральной кривой ММР межузловых цепей сетки низкотемпературного аморфного блока, переходная область которого (заштрихована) определяет величину их усредненных молекулярных масс - среднечисленной (M_{cn}) и средневесовой (M_{cw}) и коэффициент полидисперсности $K = M_{cw} / M_{cn}$. К тому же величина N_∞ определяет также весовую долю межузловых цепей псевдосетки аморфного блока (ϕ_a) в сравнении с застеклованными (ϕ'_a) и закристаллизованными (ϕ_k), определяемыми из соотношений: $\phi_k = N_k / N_\infty$, $\phi'_a = 1 - \phi_a - \phi_k$. Молекулярную массу закристаллизованных цепей рассчитывали из уравнения Ольхова - Юрковского [1], аналогичного уравнению Каргина, Слонимского [11] и Вильямса, Ланделла Ферри [12]: $\lg M_k = 2.3 + 11.0 (T_t - T_{пл}) / 100 + (T_t - T_{пл})$. Имеется универсальная взаимосвязь между M_i и ΔT , [1]. На ТМК любого полимера сетчатого или псевдо сетчатого строения его переходная область заканчивается при температуре течения самого высокомолекулярного межузлового гомолога с переходом полимера в термостабильное состояние его сетчатой структуры - плато высокоэластического расширения за счет увеличения только свободного объема. Скорость расширения полимера в этой области постоянна и характеризуется коэффициентом линейного термического расширения $\alpha_2 = 21.7 \cdot 10^{-5}$, град.⁻¹ Дальнейшее повышение температуры целлюлозы в точке Д' и выше приводит к началу сегментальной релаксации межузловых цепей в псевдосетчатой структуре более термостойкого, также аморфного блока ($T_c' = 177^\circ\text{C}$) и, соответственно, формированию его переходной области (кривая Д'С). Из ее анализа определили усредненные средне численные и средне весовые молекулярные характеристики линейных цепей блока (M'_{cn} и M'_{cw}). При температуре в точке О $T_t = 291^\circ\text{C}$ заканчивается 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 a_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 оС	и продолжительность гидролиза, мин	Исходный
600 С 40мин	700 С 90мин	600 С 100мин	Низкотемпературный аморфный блок
псевдосетчатого строения	$T_c, ^\circ\text{C}$	21 17 14 35	$a_1 \times 10^5$ град-1
		20.5 11.1 13.1 17.1	$a_2 \times 10^5$ град-1
		83.3 46.3 53.1 80.0	V_f
		0.554 0.306 0.344 0.581	$M_{cn} \times 10^{-3}$
		188.4 596.0 477.1 360.2	$M_{cw} \times 10^{-3}$
		281.4 806.9 687.6 545.4	K
		1.49 1.35 1.44 1.51	$T_{\text{ж}}, ^\circ\text{C}$
		177 168 156 154	j_a
		0.62 0.68 0.67 0.81	Кристаллическая модификация пл, °С
		24 22 24 ---	$k \times 10^5$, град-1
		166.7 183.3 137.7 ---	$k \times 10^{-3}$
		56.2 316.2 100.0 ---	k
		0.21 0.19 0.18 0.00	Высокотемпературная аморфная фракция линейного строения
		$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	177 168 156 154
		$M_{1cn} \times 10^{-3}$	3597.3 300.4 223.7 125.0
		$M_{1cw} \times 10^{-3}$	14412.0 1736.2 1435.6 917.2
		K_1	4.00 5.80 6.40 7.34
		j_{1a}	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 , – соответственно коэффициенты линейного термического расширения в застеклованном и высокоэластическом состояниях. T_c, T_{1c} – соответственно температура стеклования низко- и высокотемпературного аморфного блока; j'_a – соответственно весовая доля межузловых цепей низко- и высокотемпературного аморфного блока. t – температура начала молекулярного течения продуктов термодеструкции; t' – температура начала равновесного состояния сетки (плато высокоэластичности) соответственно низко- и высокотемпературного блоков; V_f – свободный геометрический объем в межузловых цепях низкотемпературного аморфного блока; M_{cn} M'_{cn} – средне численная молекулярная масса межузловых цепей соответственно в низко- и высокотемпературном аморфном блоках сетки M_{cw} M'_{cw} – средне весовая молекулярная масса межузловых цепей соответственно в низко- и высокотемпературном аморфном блоках сетки K и K' коэффициенты полидисперстности межузловых цепей в блоках. $T_{пл}$ – температура начала плавления кристаллической фазы, ϕ_k – весовая доля кристаллической фракции α_k – 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). Заключение Наиболее существенно и однонаправлено снижаются молекулярно- массовые характеристики в высокотемпературном блоке линейных макромолекул. с увеличением продолжительности гидролиза или повышением температуры (от 60 0C до 700 C) в процессе гидролитической обработки в растворе 2%-ной азотной кислоты. Они же, в основном, приводят 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 0C в течение 100мин.