

## РОЛЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Тагер А. А., Сопин В. Ф., Цилищоткина М. В., Тюкова И. С.,  
Маршева В. Н., Белова Е. М., Марченко Г. Н.

Одной из важнейших причин низкой реакционной способности целлюлозы является ее сравнительно мало развитая пористая структура. В работах [1, 2] на примере реакции ацетилирования было показано, что константа скорости процесса в зависимости от суммарного объема пор целлюлозы проходит через максимум. Аналогичная картина обнаружена нами и для реакции нитрования целлюлозы в «жестких» условиях при получении высокозамещенных эфиров [3]. Возникает вопрос, в какой степени пористая структура целлюлозы сказывается на кинетике реакции и на равномерности ее протекания в объеме нитруемого образца при проведении нитрования в «мягких» условиях.

Объектами исследования служили хлопковая целлюлоза и целлюлоза древесного происхождения сульфатного (в форме бумаги СФА-БЛ) и сульфитного (в форме волокна СФИ и бумаги СФИ-БЛ) способов получения. Образцы с различной пористостью готовили путем набухания исходной целлюлозы в различных низкомолекулярных жидкостях (воде, *n*-амиловом спирте и его водном 0,05 м. растворе) с последующим инклюидированием этиловым спиртом и *n*-пентаном [2, 3]. Последний удаляли сушкой с различной скоростью.

### Условия приготовления и параметры пористой структуры исследованных образцов

Условия приготовления образцов	$V_0 \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$ , м <sup>2</sup> /кг	$V_0 \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$ , м <sup>2</sup> /кг	$V_0 \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$ , м <sup>2</sup> /кг
	СФИ		СФИ-БЛ		СФА-БЛ	
Обработан водой, инклюидирован, высущен в вытяжном шкафу (быстрая сушка)	0,013	7,0	0,013	16,2	0,003	5,1
Обработан <i>n</i> -амиловым спиртом, инклюидирован, высущен в вытяжном шкафу (быстрая сушка)	0,016	7,9	0,011	8,6	0,010	10,5
Обработан водой, инклюидирован, высущен в закрытом кристаллизаторе (медленная сушка)	0,018	14,6	0,034	54,0	0,018	15,7
Обработан 0,05 м. водным раствором <i>n</i> -амилового спирта, инклюидирован, высущен в закрытом кристаллизаторе (медленная сушка)	0,025	21,6	0,016	21,2	0,022	21,5

Пористую структуру оценивали величинами удельной поверхности  $S_{уд}$  и суммарного объема пор  $V_0$ , которые определяли методом статической сорбции с использованием спиральных весов Мак-Бена (по сорбции паров *n*-тексана) [4].

Образцы нитровали в смеси  $HNO_3$  (22 мол.%) –  $H_2SO_4$  (33 мол.%) –  $H_2O$  (45 мол.%). Образцы готовили прессованием в таблетках с КВр. В качестве внешнего стандарта использовали железосинеродистый калий  $K_3Fe(CN)_6$ . Рентгенодифрактограммы образцов нитроцеллюлозы получали на рентгеновской установке ДРОН-3М с медным анодом и графитовым монохроматором. Образцы готовили в виде таблеток прессованием под давлением 400 МПа.

В таблице приведены условия приготовления образцов и параметры их пористой структуры. Видно, что для изучения реакции нитрования для каждой из древесных целлюлоз располагали набором образцов с разнообразными значениями  $S_{уд}$  (от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $50 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$ ) и  $V_0$  (от  $0,003 \cdot 10^{-3}$  до  $0,03 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ ), при этом наблюдается корреляция между  $S_{уд}$  и  $V_0$ .

На рис. 1 представлена зависимость содержания нитроэфирного азота за определенный промежуток времени от начала реакции от  $V_0$ . Видно,

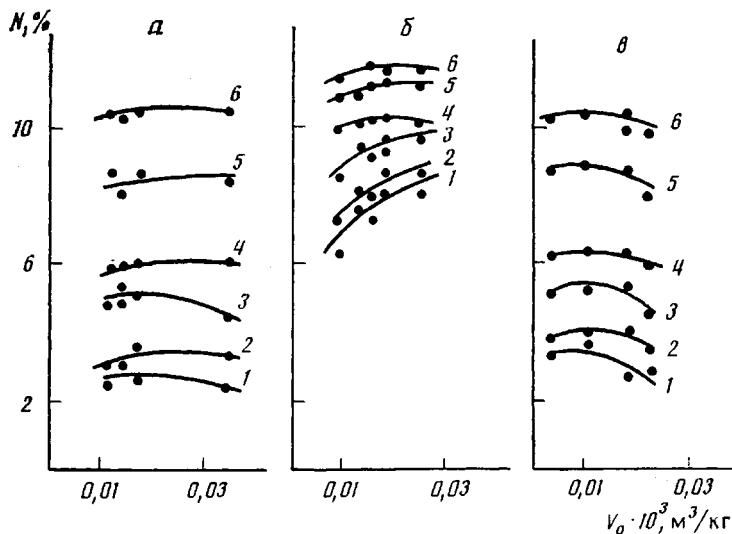


Рис. 1. Зависимость содержания нитроэфирного азота в образцах СФИ-БЛ (a), СФА-БЛ (b) для времен реакции 10 (1), 20 с (2), 1 (3), 2 (4), 10 (5) и 30 мин (6)

что пористость образца влияет на кинетику процесса в основном на начальной стадии; по мере протекания реакции это влияние ослабевает. Зависимость количества связанныго азота от  $V_0$  в начале реакции носит экстремальный характер. Такая зависимость имела место при этерификации целлюлозы в «жестких» условиях [3] и связана с уплотнением стенок пор по мере увеличения объема последних.

Обращает на себя внимание, что положение максимумов в зависимости от вида целлюлозы различно. Так, для СФА-БЛ и СФИ-БЛ максимумы находятся в области  $V_0$  от  $0,01 \cdot 10^{-3}$  до  $0,018 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ , а для СФА максимум сдвинут в область  $V_0$  от  $0,018 \cdot 10^{-3}$  до  $0,025 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ , что согласуется с данными работы [3].

Рис. 2. Зависимость  $I$  рефлекса нитроцеллюлозы при  $2\theta=12^\circ$  от степени замещения ОН-групп  $\gamma$  для хлопковой целлюлозы и пористых древесных целлюлоз (1), а также для непористых древесных целлюлоз (2)

Пористость древесной целлюлозы влияет не только на кинетику реакции нитрования, но и на равномерность его протекания в объеме нитруемого образца, на что указывают результаты рентгенофазового анализа. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности рефлекса  $I$  нитроцеллюлозы (при угле дифракции  $2\theta=12^\circ$ ) от степени замещения ОН-групп  $\gamma$  (числа замещенных ОН-групп на 100 элементарных звеньев) для образцов хлопковой и древесной целлюлозы и пористых образцов древесных целлюлоз. На рис. 2 видно, что для хлопковой целлюлозы по сравнению с обычной древесной наблюдается более интенсивный рост величины  $I$

от  $\gamma$ . Это свидетельствует о получении на ее основе более равномерно этерифицированного продукта.

Создание в древесной целлюлозе системы пор приводит к получению такого же равномерно этерифицированного продукта, что и на основе обычной хлопковой целлюлозы. Из рис. 2 следует, что интенсивность роста  $I$  от  $\gamma$  для всех пористых образцов практически такая же, как и для образцов на основе хлопковой целлюлозы. Это означает, что формирование кристаллической структуры нитроцеллюлозы в процессе нитрования древесных пористых образцов происходит по механизму, подобному механизму нитрования хлопковой целлюлозы.

Таким образом, анализируя полученный экспериментальный материал вместе с данными, представленными ранее в работе [3], можно сделать вывод о том, что пористая структура древесной целлюлозы влияет на кинетику реакции нитрования. Установлено, что имеет место экстремальная зависимость скорости нитрования от величины пористости нитруемого целлюлозного образца. Вместе с тем изменение пористости целлюлозы существенно влияет на равномерность протекания реакции этерификации в объеме нитруемого образца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цилипогтина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С. // Матер. V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Т. 2. Ташкент, 1982. С. 73.
2. Цилипогтина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С., Храмова Е. П., Папина Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 587.
3. Тагер А. А., Цилипогтина М. В., Тюкова И. С., Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Сопин В. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 194.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В. М., 1973. С. 448.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
15.VII.1986

УДК 541.64:547 (315.2+39)

#### УСТАНОВЛЕНИЕ БЛОЧНОЙ СТРУКТУРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА, АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЯМР $^{13}\text{C}$

Грузинов Е. В., Паиков В. П., Гусев В. В.,  
Фросин В. Н., Рыбчинская В. С.

Ранее было показано [1], что при радикальной сополимеризации в массе бутадиена-1,3 с акрилонитрилом и метакриловой кислотой в полученных олигомерах сомономеры распределяются в цепи статистически.

Нами методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  проведен анализ композиционной микроструктуры сополимеров близкого состава, полученных по аналогичным схемам полимеризации [2]. Сополимеры с  $M \approx 4 \cdot 10^3$  различаются долей связанного акрилонитрила (10 и 25% соответственно), имеют близкое содержание метакриловой кислоты (~5,5%), адекватную микроструктуру бутадиеновой части цепи, практически совпадает их ММР.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  10%-ных растворов сополимеров в  $\text{CDCl}_3$  регистрировали на спектрометре WP-80DS фирмы «Bruker» при частоте 20,115 МГц в режиме фурье-преобразования при шумовой развязке от ядер  $^1\text{H}$ . Длительность импульса составляла 9 мкс ( $30^\circ$ ), время задержки между импульсами 1,1 с. Число сканирований 60 000. Объем памяти для накопления спектра 8 К, для воспроизведения 8 К. Хим. сдвиги отсчитывали в  $\delta$ -шкале относительно тетраметилсилоана. Отнесение сигналов в спектрах проведено на основании литературных данных [3–6].