

15. Волынский А. Л., Алескеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
16. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 371.
17. Brawn H. R., Kramer E. J. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 687.
18. Казале А., Портгер Р. Реакции полимеров под действием напряжений/Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. Л., 1983, 440 с.
19. Vasiliu-Oprea C., Neguleanu C., Simionescu C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 2. P. 181.
20. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.XII.1986

УДК 541.64:547.458.82

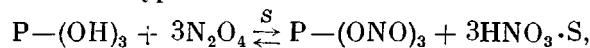
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА ВЫСОКОЗАМЕЩЕННОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Торгашов В. И., Герт Е. В., Бильдюкович А. В.,
Капуцкий Ф. Н.

Исследование химизма таких практически важных процессов: переработки целлюлозы с участием окисных соединений азота как окисление, перевод в растворенное состояние, активация, а также процесса разложения нитрата целлюлозы осложнено многообразием взаимодействующих компонентов. Одним из таких компонентов в указанных системах может быть нитрит целлюлозы, выступающий в ряде случаев в роли промежуточного продукта [1–5]. Однако его участие в этих процессах экспериментально не было показано как из-за недоступности препарата, пригодного для использования в качестве модельного соединения, так и ввиду отсутствия методов его надежной идентификации в сложной системе реагирующих веществ. По этой причине в исследованиях механизма разложения нитрата целлюлозы [2], окисления целлюлозы [3], перевода ее в раствор [4] нитрит целлюлозы моделировали доступными низкомолекулярными эфирами азотистой кислоты. При изучении механизма окисления целлюлозы авторы работы [5] были вынуждены привлечь в качестве его модели нитрат целлюлозы, что, согласно работе [6], является некорректным из-за различия природы этих двух азотсодержащих соединений.

До настоящего времени в литературе не были описаны способы, позволяющие получать чистый азотистокислый эфир целлюлозы. Ранее [7] комплексом химических и физических методов была надежно показана нитрозоэфирная природа продукта, высажденного ледяной водой из гомогенной смеси целлюлозы – ДМФА – N_2O_4 – пиридин в соответствии со способом, рекомендованным в работе [4]. Однако полученный по данной схеме нитрит целлюлозы из-за содержащихся в нем примесей, главным образом воды, весьма нестабилен и непригоден для использования в качестве модельного вещества. Попытка высушивания указанного препарата неизбежно приводила к его разложению.

Обсуждаемый в настоящей работе метод [8] позволяет получить практически свободный от примесей высокозамещенный нитрит целлюлозы в сухом кристаллическом состоянии. В основе метода лежит гетерогенное взаимодействие целлюлозы с N_2O_4 в среде аprotонного органического растворителя S по уравнению



где P – фрагмент целлюлозы.

Получаемый продукт тщательно отмывали на холода безводным диэтиловым эфиром до полного удаления избытка реагентов и высушивали в вакууме.

Как видно из уравнения реакции, роль аprotонного растворителя сводится к связыванию выделяющейся HNO_3 и смещению равновесия в сторону образования нитрита целлюлозы. Нитрозирование целлюлозы может быть осуществлено и в среде индивидуального N_2O_4 , поскольку он, находясь в избытке, способен сам выполнять роль акцептора протона, образуя с HNO_3 , довольно устойчивые комплексы [9]. Однако в этом случае возникают методические осложнения, обусловленные прежде всего необходимостью создания условий, препятствующих одновременному образованию аддукта целлюлозы с HNO_3 (соединения Кнекта) [10]. Поэтому в качестве среды для нитрозирования удобно использовать жидкости с повышенным средством к HNO_3 , например ДМСО, ДМФА, ДМАА, этилацетат, диэтиловый эфир. Применение последнего наиболее целесообразно по следующим причинам. Диэтиловый эфир в отличие от остальных перечисленных растворителей не растворяет нитрит целлюлозы. Растворение данного полимера в остальных аprotонных средах препятствует проведению гетерогенного нитрозирования при концентрациях N_2O_4 в системе, меньших 30 об. %. Кроме того, эфир характеризуется достаточно высоким донорным числом ($DN=19,2$), энталпийей взаимодействия с HNO_3 ($-\Delta H=29,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), средством к N_2O_4 [11] и оказывается поэтому удобным не только как среда для проведения реакции, но и как средство для последующего удаления из продукта примеси этих реагентов без нарушения формы исходного целлюлозного материала. Высокая упругость паров самого эфира позволяет легко освободить от него нитрит целлюлозы путем вакуумирования.

Вместе с тем нам не удалось получить высокозамещенный продукт при этерификации целлюлозы нитрозилхлоридом в среде диэтилового эфира. Донорная способность эфира недостаточна для связывания в прочный комплекс выделяющегося в этом случае хлористого водорода, который является значительно более сильной кислотой, чем HNO_3 . Применение пиридина ($DN=33,1$), образующего с HCl кристаллическую соль, дает возможность получать продукты с более высокими степенями замещения. Для отвода из зоны реакции образующегося хлорида пиридиния процесс следует проводить в хлороформе. Полученный по данной схеме нитрит целлюлозы содержит трудноудаляемые примеси и выделение его в индивидуальном виде затруднено.

Изучение зависимости степени замещения нитрита целлюлозы, приготовленного с помощью N_2O_4 в среде эфира, от таких факторов как модуль, продолжительность, температура процесса, концентрация N_2O_4 в смеси позволило установить некоторые кинетические закономерности реакции. В этих опытах использовали целлюлозу в виде листа хроматографической бумаги FN-15 (ГДР), которая после этерификации целиком сохраняла первоначальный внешний вид и форму, представляя поэтому наиболее удобный в препаративном отношении материал. Нитрозирование его в течение 24 ч при 0° в эфире N_2O_4 (10 об. %) показало, что степень замещения возрастает с увеличением модуля до значения 50 мл/г, а затем остается практически неизменной (~2,6). Данная величина модуля и была выбрана для дальнейших экспериментов.

Ход зависимости степени замещения, достигаемой за короткий промежуток времени (18 мин) при 0°, от концентрации N_2O_4 в системе (рис. 1) можно разделить на три участка. До концентрации N_2O_4 , равной 23 об. %, приращение скорости реакции невелико, затем скорость выше, а при концентрации N_2O_4 более 37% скорость реакции круто возрастает. Это наблюдение хорошо согласуется с тем, что содержание в смеси N_2O_4 23 и 37% соответствует стехиометрическому мольному составу (1 : 2 и 1 : 1) его комплексов с диэтиловым эфиром [11, 12]. За счет распада комплексов в растворе содержится и некоторое количество свободного N_2O_4 , который по стерическим причинам проникает в объем целлюлозного волокна легче комплекса. Комплекс состава 1 : 1 из-за меньшей устойчивости

[11, 12] диссоциирован в большей степени, чем комплекс состава 1 : 2. При увеличении концентрации N_2O_4 сверх стехиометрической доли свободного N_2O_4 возрастает и процесс нитрозирования резко ускоряется (рис. 2).

Аналогичными причинами объясняется и то, что с повышением температуры скорость накопления нитрозоэфирных групп увеличивается больше, чем это можно ожидать, исходя только из температурного коэффициента диффузии. Например, если после выдержки целлюлозы в течение 36 мин в смеси N_2O_4 – эфир состава 1 : 9 при 0° полученный препарат характеризуется степенью замещения, равной всего 0,13, то после анало-

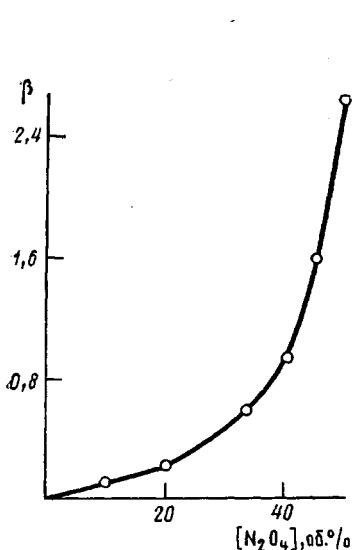


Рис. 1

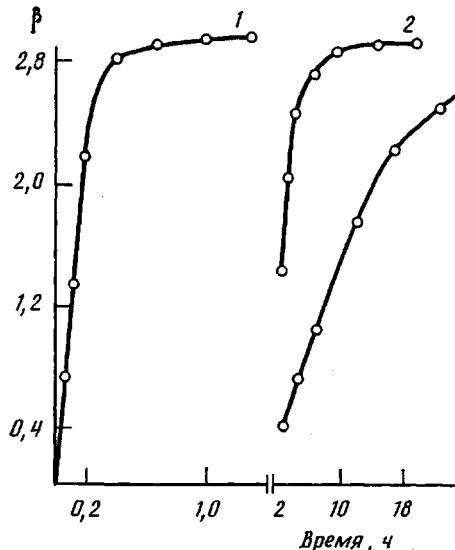


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени замещения от объемной концентрации N_2O_4 в диэтиловом эфире при 0° и продолжительности реакции 18 мин. Модуль 50 мл/г

Рис. 2. Кинетические кривые нитрозирования целлюлозы при 0° (модуль 50 мл/г) смесью N_2O_4 с эфиром различного состава. Содержание N_2O_4 в смеси 50 (1), 20 (2) и 10 об.% (3)

тичной обработки при 25,5° получаемый продукт наполовину пронитрозирован (степень замещения 1,57). С повышением температуры уменьшается стабильность комплексов N_2O_4 с эфиром, что приводит к повышению концентрации свободного N_2O_4 в системе, а также способствует диссоциации последнего [11, 12]. Учитывая высокую летучесть компонентов нитрозирующей смеси, а также токсичность и агрессивность N_2O_4 , можно рекомендовать проведение нитрозирования при повышенном (~50 об.%) содержании N_2O_4 в смеси, но при пониженных (~0°) температурах. Из рис. 2 видно, что в этих условиях практически полностью замещенный продукт получается за довольно короткий (~1,5 ч) промежуток времени. Вместе с тем необходимо отметить большое влияние на скорость нитрозирования доступности структуры целлюлозного материала, зависящей прежде всего от его предыстории.

Полученные по обсуждаемому способу высокозамещенные азотисто-кислые эфиры целлюлозы характеризуются типичными для органических нитритов УФ- и ИК-спектрами [7]. Содержание в них примесей N_2O_4 и HNO_3 не превышает, согласно данным химического анализа [7], 0,01 моля на глюкопиранозное звено. О чистоте этих препаратов можно судить по результатам определения ММ элементарного звена методом весового анализа: $M=162m_1/m_2$, где m_1 и m_2 – массы нитрита целлюлозы и

регенерированной из него целлюлозы. Для нитрита целлюлозы с высокой степенью замещения, равной 2,97, найденная таким образом ММ элементарного звена (249,48) практически соответствует величине (248,13), вычисленной из формулы соединения.

Приготовленный рекомендуемым способом в сухой атмосфере и при пониженной температуре нитрит целлюлозы довольно устойчив при хранении. Под действием спирта или воды он быстро разлагается с образованием целлюлозы, а также соответственно низкомолекулярного нитрита или HNO_2 , по количественному определению которых устанавливают степень замещения. Процесс разложения катализируется кислотой, а в ее отсутствие или в слабощелочных средах резко замедляется. Наряду с приведенными в работе [7] методиками определения степени замещения нитрита целлюлозы для образцов, отмытых эфиrom, можно рекомендовать также следующую разработанную нами методику.

Навеску 0,15–0,2 г высущенного в вакууме или содержащего диэтиловый эфир препарата помещали в колбу Эрленмейера с притертой пробкой, содержащую смесь 10 мл 4%-ного раствора NaClO_3 , 5 мл изопропилового спирта и 5 мл 16,5%-ного раствора HNO_3 , предварительно прокипяченного для удаления HNO_2 . Образец выдерживали в течение 30 мин при периодическом встряхивании. Выделяющаяся при гидролизе HNO_2 количественно окисляется хлоратом натрия. Для определения образующегося хлорида натрия поглотительный раствор отделяли от целлюлозы и промывали последнюю тремя порциями дистиллированной воды. Промывные воды присоединяли к поглотительному раствору, добавляли туда же 15 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 и доводили объем системы до 100 мл. После полного осаждения AgCl (~1 ч) аликвоты по 20 мл надосадочной жидкости оттитровывали 0,1 н. раствором NH_4CNS в присутствии 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов в качестве индикатора. В точке эквивалентности окраска раствора приобретает розовый цвет.

Параллельно проводили холостой опыт. Регенерированную в процессе анализа целлюлозу количественно переносили в бюкс, высушивали и взвешивали. Для расчета использовали формулу: $\beta = 162 \cdot N \cdot 3(V_x - V)/1000m_2$, где β – степень замещения, N – нормальность раствора NH_4CNS ; V_x и V – объемы титранта, пошедшие на холостое и рабочее титрование; m_2 – масса выделенной целлюлозы. Для контроля результатов, полученных при химическом анализе высущенных препаратов нитрата целлюлозы, расчет степени замещения можно произвести также по данным только взвешивания: $\beta = 162(m_1/m_2 - 1)/29$, где m_1 и m_2 – массы сухих нитрита целлюлозы и регенерированной из него целлюлозы.

Качественным, но объективным показателем высокой степени замещения нитрита целлюлозы служит полная растворимость его в ДМФА, ДМСО, ДМАА, этилацетате, ацетоне, нитрометане. Если сам по себе высокозамещенный нитрит целлюлозы является неустойчивым соединением, то его концентрированные растворы в указанных растворителях весьма стабильны при хранении в обычных условиях и пригодны для формирования гидратцеллюлозных волокон и пленок [13]. Отсутствие в этих системах агрессивных N_2O_4 и HNO_3 позволяет расширить круг синтетических полимеров, вводимых в них с целью формования композиционных материалов [14]. Лабильность нитрита целлюлозы может быть успешно использована для проведения в его растворах гомогенного синтеза равномерно замещенных производных в соответствии с известными способами [15].

Специфика гетерогенной этерификации целлюлозы не составила исключения и для процесса ее нитрозирования, что позволило впервые получить высокозамещенный азотистокислый эфир в отчетливо выраженным кристаллическом состоянии. Из-за низкой устойчивости нитрита целлюлозы требуются специальные условия съемки текстуррентгенограмм фотометодом, позволяющие сохранить степень замещения препарата в процессе довольно длительной экспозиции. С этой целью установленную на приборе УРС-1.0 рентгеновскую камеру РКСО-2 с образцом изолировали от внешней среды полиэтиленовым пакетом, который в течение всего времени экспозиции продувался сухим холодным азотом. Сушку и охлаждение газа осуществляли пропусканием его через несколько склянок с ангидроном и кварцевый сосуд, погруженный в жидкий азот. Время

экспозиции в зависимости от типа используемой рентгеновской пленки (РТ-1, РТ-4м, РТ-12, РМ-1 с усиливающими экранами) составляло 2–8 ч. Наиболее высокое разрешение достигнуто на пленке РТ-1. Эту доступную методику, оправдавшую себя в наших экспериментах, можно рекомендовать для получения фоторентгенограмм, малоустойчивых в обычной атмосфере соединений. Очищенные и отбеленные волокна льна (97% α -целлюлозы) представляли наиболее удобный для нитрозирования исходный материал, моделирующий высокоориентированную кристаллическую целлюлозу.

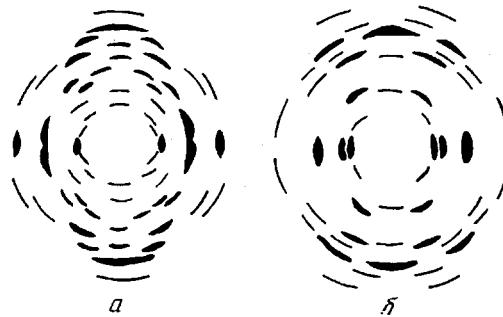


Рис. 3. Текстуррентгенограммы нитрита целлюлозы со степенью замещения 2,97 на основе волокон льна (а) и целлюлозы-І (б), регенерированной из него путем обработки горячим водяным паром в течение 2 мин

Ранее этот материал был успешно использован авторами работы [16] для синтеза нитрата целлюлозы с целью его рентгенографического исследования. Приготовленный на основе волокон льна высокозамещенный (степень замещения 2,97) нитрит целлюлозы характеризуется отчетливой текстуррентгенограммой (рис. 3, а) из 19 независимых отражений. Сравнение этой текстуррентгенограммы с текстуррентгенограммой нитрата целлюлозы (степень замещения 2,72) [16] показывает, что между ними имеется определенное сходство, особенно в расположении меридиональных рефлексов, отражающих характер периодичности вдоль цепных молекул. В этой связи следует отметить, что от всех изученных в кристаллографическом отношении эфиров целлюлозы ее нитрат отличается величиной периода идентичности, соответствующей пяти ангидроглюкозным звеньям. Сопоставительный структурный анализ кристаллической фазы нитрита и нитрата целлюлозы представляет самостоятельный интерес, поскольку среди известных в настоящее время высокозамещенных эфиров целлюлозы такого рода аналогия в строении макромолекул является единственной.

Устойчивость нитрита целлюлозы значительно повышается в спрессованном (таблетированном) состоянии, поэтому запись его рентгенодифрактограмм в обычном режиме «на отражение» не представляет трудностей [17]. На дифрактограмме высокозамещенного (степень замещения 2,5–3,0) препарата фиксируются три экваториальных рефлекса текстуррентгенограммы. Два из них при $2\theta=12,4^\circ$ и $20,8^\circ$ являются острыми и интенсивными. Третий рефлекс при $2\theta=24,7^\circ$ менее интенсивен и несколько размыт. Такой же дифрактограммой характеризуется высокозамещенный нитрит целлюлозы, полученный с помощью нитрозилхлорида. Такие факторы, как вид исходного целлюлозного материала, среда, в которой проводится его гетерогенное нитрозирование, условия реагирования влияют лишь на остроту, интенсивность и соотношение интенсивности дифракционных максимумов, но не на их местоположение.

В соответствии с известными для гетерогенных реакций целлюлозы закономерностями из нитрита, приготовленного на основе целлюлозы-І,

в результате гидролиза регенерируется целлюлоза-I. При использовании для этой цели паров кипящей воды в продукте регенерации сохраняется присущая исходному материалу кристалличность и ориентация. Текстур-рентгенограмма нативной целлюлозы, регенерированной из тринитрита путем выдерживания его над горячим паром в течение 2 мин (рис. 3, б), практически не отличается от текстуррентгенограммы исходных волокон льна. Следует отметить, что естественная кристалличность продуктов гетерогенного нитрозирования целлюлозы и «жесткого» гидролиза азотисто-кислого эфира, выражена гораздо отчетливей, чем продуктов иных видов гетерогенной этерификации (нитрования, ацилирования) и последующего их омыления. Рентгенодифракционный метод может служить, таким образом, быстрым, удобным и надежным средством идентификации высокозамещенного нитрита целлюлозы. По характеру дифрактограмм можно довольно строго судить о степени замещения нитрита целлюлозы и его растворимости в органических средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Павлюченко М. М., Капуцкий Ф. Н. // Докл. АН БССР. 1958. Т. 2. № 11. С. 461.
2. Кондриков Б. Н. // Теория взрывчатых веществ/Под ред. Андреева К. К., Беляева А. Ф., Гольбиндера А. И., Горста А. Г. М., 1963. С. 296.
3. Каверзнова Е. Д., Иванов В. И., Соловьева А. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 4. С. 482.
4. Schweiger R. G. // J. Organ. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 90.
5. Иванова В. С., Кузнецова З. И., Иванова В. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 8. С. 1786.
6. Колено В. А., Шаршеналиева З. Ш., Тарасова Е. Н., Молдошев А., Кузнецова Н. Я., Иванов В. И. Окислительные превращения целлюлозы и ее производных. Фрунзе, 1984. С. 32.
7. Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 632.
8. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1237672 СССР // Б. И. 1986. № 22. С. 118.
9. Lynn S., Mason D. M., Corcoran W. H. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 238.
10. Герт Е. В., Сокаррас Моралес А., Макаренко М. В., Капуцкий Ф. Н. // Химия древесины. 1983. № 3. С. 13.
11. Addison C. C., Sheldon J. C., Smith B. C. // J. Chem. Soc. 1974. № 9. Р. 999.
12. Sisler H. H. // J. Chem. Educ. 1957. V. 34. № 11. P. 555.
13. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1171460 СССР // Б. И. 1985. № 29. С. 103.
14. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1206281 СССР // Б. И. 1986. № 3. С. 120.
15. Philipp B., Lukanoff B., Schleicher H., Wagenknecht W. // Z. Chem., 1986. B. 26. № 2. S. 247.
16. Свиридов А. Ф., Мясникова Р. М., Титова Е. Ф., Цвапкин Д. Я., Перчин А. И. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 2. С. 247.
17. Герт Е. В., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных». Черкассы, 1985. С. 138.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
при Белорусском государственном университете
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23.XII.1986

УДК 541.64:539.55

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ЭФФЕКТЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Гребнев В. Л., Покровский В. Н.

Выяснение молекулярной картины релаксационных процессов в предельно концентрированных растворах линейных полимеров позволило с единой точки зрения описать многочисленные динамические явления в