

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C -СПЕКТРОСКОПИИ

Сергеев Е. Н., Азанчеев Н. М., Сопин В. Ф.,
Коваленко В. И., Белова Е. М., Марченко Г. Н.

Ранее методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии показано [1, 2], что мономерный состав (относительное содержание 6-моно- F_6 , 2, 6- и 3, 6-ди- F_{26} и F_{36} и тризамещенных звеньев F_{236}) азотокислых эфиров целлюлозы (АКЭЦ) удовлетворительно описывается моделью этерификации целлюлозы, основным допущением которой является неизменность в ходе реакции отношения констант скоростей замещения гидроксильных групп при углеродах C2, C3 и C6 глюкопиранозного звена. В настоящей работе исследовано формирование мономерного состава АКЭЦ на образцах, полученных при различном времени реакции замещения.

Этерификацию древесной (ДЦ) и хлопковой (ХЦ) целлюлозы проводили в смеси безводных азотной и серной кислоты (соотношение по массе 3 : 2) и в той же смеси, но разбавленной водой (соотношение по массе 6 : 1). ЯМР ^{13}C -спектры растворов в ДМСО образцов АКЭЦ регистрировались на приборе WM-250. Условия записи спектров и методика определения по ним мономерного состава представлены в работе [1]. Растворимость в ДМСО для большинства исследованных образцов составила 90–100%, причем она росла с увеличением времени этерификации. Исследование нерастворимой части (не дающей вклад в ЯМР-спектр) показало наличие рефлексов целлюлозы в рентгенограммах и малointенсивных полос нитратных групп в ИК-спектрах.

Определенный из спектров ЯМР ^{13}C мономерный состав и степень замещения растворимой части образцов с указанием условий реакции приведены в таблице. Как видно, значения отношения реакционных способностей гидроксилов при углеродах C2 и C3 (S_2/S_3) не зависят ни от степени замещения, ни от времени реакции, и эта величина может являться характеристикой данного материала целлюлозы в данной реакционной среде. Оптимальное с точки зрения минимума погрешности аппроксимации и удовлетворительно описывающее экспериментальные данные значение отношения S_2/S_3 для реакции древесной целлюлозы с безводной кислотной смесью равно 1,05, а со смесью, разбавленной водой, 1,40; хлопковой целлюлозы со смесью $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1,50$. Подобное изменение

Параметры исследованных образцов

Целлюлоза	Кислотная смесь	Время реакции, мин	Мономерный состав, %				Степень замещения	Относительная реакционная способность, S_2/S_3	Погрешность аппроксимации, %
			F_6	F_{26}	F_{36}	F_{236}			
ДЦ	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	5	6	11	9	75	2,68	1,15	3,0
		30	1	9	8	83	2,81	1,03	0,5
		60	0	4	3	93	2,92	1,10	0,5
ДЦ	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	45	15	28	17	41	2,25	1,36	1,5
		60	15	29	18	39	2,23	1,37	0,5
		120	11	29	14	47	2,35	1,48	1,0
		180	11	25	15	46	2,34	1,40	1,5
ХЦ	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5	26	31	17	27	2,00	1,46	2,0
		10	23	29	17	30	2,05	1,38	2,0
		30	17	30	16	36	2,18	1,43	1,0
		60	15	31	14	40	2,24	1,55	1,5
		180	11	30	14	45	2,32	1,58	1,0

отношения реакционных способностей гидроксилов, обусловленное увеличением концентрации воды в реакционной смеси, также было замечено при метилировании целлюлозы [3].

Теоретические зависимости мономерного состава от степени замещения для двух значений параметра S_2/S_3 , рассчитанные по соотношениям, приведенным в работе [1, 2], представлены на рис. 1. Из рисунка и таблицы видно, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими, и лишь образцы, отвечающие начальной стадии этерификации, дают несколько увеличенную погрешность аппроксимации. Так как погрешность определения мономерного состава методом ЯМР ^{13}C составляет $\sim 1\%$, маловероятно, что мономерный состав образца, полученного из древесной целлюлозы в смеси $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ за 5 мин, соответствует

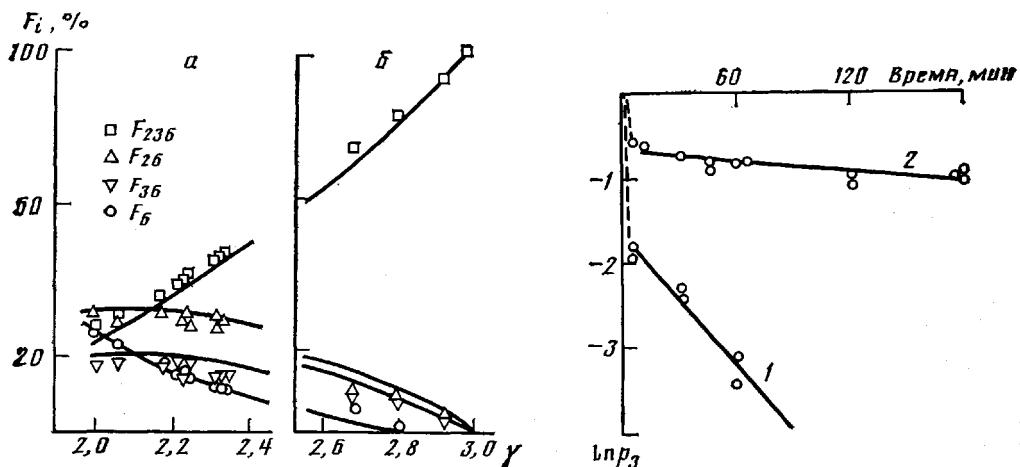


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость мономерного состава макромолекул от степени замещения АКЭЦ η при относительных реакционных способностях гидроксилов $S_2/S_3=1,45$ (а) и $1,05$ (б)

Рис. 2. Зависимость от времени доли незамещенных гидроксильных групп при углероде С3 для образцов АКЭЦ, полученных в безводной (1) и в водной кислотных смесях (2)

ет используемой модели. Причиной этого несоответствия, на наш взгляд, может быть незавершенность процесса диффузии замещающего агента внутрь волокна целлюлозы. Согласно данным ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе [4] и ВЧ-кондуктометрии [5], для завершения указанного процесса требуется время порядка нескольких минут.

В соответствии с моделью этерификации [1, 2] доля гидроксильных групп, находящихся при i -м углероде элементарного звена целлюлозы, P_i должна меняться в зависимости от времени реакции по экспоненциальному закону. На рис. 2 представлены результаты регрессионного анализа зависимостей $\ln p_3 = -S_3 t$ для исследованных образцов, причем, учтено, что $\ln p_3 = (S_3/S_2) \ln p_2$. Как видно, содержание воды в кислотной смеси существенно влияет на скорость реакции замещения: характеристическое время реакции S_3^{-1} древесной целлюлозы с безводной смесью равно ~ 40 мин, а со смесью, разбавленной водой, 900 мин, хлопковой целлюлозы со смесью $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 600 мин.

Выделение молекулы воды в каждом элементарном акте этерификации целлюлозы приводит к увеличению концентрации воды непосредственно в зоне реакции, или, согласно отмеченному выше, к существенному замедлению процесса замещения гидроксильных групп со временем. Так, на рис. 2 видно, что скорость реакции на начальной стадии этерификации (<5 мин) по крайней мере на два порядка выше, чем на последующей.

Таким образом, в ходе этерификации целлюлозы смесями азотной и серной кислот образуются композиционно неоднородные образцы, представляющие собой смесь низкозамещенной целлюлозы и азотокислого эфира. С увеличением времени реакции доля прореагированного продукта увеличивается, достигая в итоге 100%. На начальной стадии этерификации на мономерный состав АКЭЦ влияют процессы диффузии кислотной смеси внутрь волокна. В дальнейшем формируется мономерный состав, соответствующий модели равнодоступности для замещающего агента всех реакционных центров целлюлозы. На реакционные способности гидроксильных групп, а, следовательно, и на мономерный состав АКЭЦ существенно влияет содержание в кислотной смеси воды и в меньшей степени, происхождение целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азанчеев Н. М., Сергеев Е. Н., Сопин В. Ф., Коваленко В. И., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1001.
2. Сергеев Е. Н., Азанчеев Н. М., Сопин В. Ф., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Т. 2. Алма-Ата, 1986. С. 153.
3. Akira I., Atsushi I., Junzo N. // J. Soc. Fiber. Sci. and Technol. Japan. 1984. V. 40. № 12. P. 66.
4. Липпмай Э. Т., Тээяэр Р. Э., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 5. С. 1159.
5. Базарнова Н. Г., Галочкин А. И. // Химия древесины. 1985. № 2. С. 34.

Поступила в редакцию
18.V 1987

УДК 541.64:539.3

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Коршак В. В., Козырева Н. М., Слонимский Г. Л.,
Аскадский А. А., Казанцева В. В., Прудков Б. М.

В последнее время возникла необходимость в создании полимерных материалов, которые наряду с удовлетворительными пленкообразующими способностями содержали бы в своей структуре переходные металлы шестой группы: хром, молибден. Такие материалы могут быть получены путем химической модификации полимеров, содержащих двойные связи в цепи. В подобных соединениях полимеры с двойными связями в цепи выступают в качестве лигандов в π-комплексе с центральным атомом переходного металла.

Высокомолекулярными соединениями, содержащими двойные связи в цепи, могут служить термоэластопласти [1, 2]. Это в основном блок-сополимеры линейного или разветвленного строения, в структуре которых комбинируются эластичные и жесткие блоки.

В настоящей работе в качестве исходной матрицы использовали блок-сополимер ПС с ПБ ДСТ-30, в котором ПБ блок с $M=3 \cdot 10^4$ окружен двумя ПС-блоками с $M=10^4$. Были синтезированы полимеры, содержащие переходные металлы шестой группы: хром, молибден. Синтез проводили в среде бензола при нагревании, добавляя в качестве катализатора ацетонитрил. ДСТ-30 промышленного изготовления предварительно очищали перегонкой. В качестве металлосодержащих исходных веществ использовали гексакарбонил хрома и гексакарбонил молибдена, которые очищали возгонкой в вакууме. Реакция образования металлосодержащего полимера протекает через образование промежуточного n -донорного комплекса из