

УДК 541.64 : 547.458.82

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НИТРУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ХИМИЧЕСКУЮ И СТРУКТУРНУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Марченко Г. Н., Сопин В. Ф., Маршева В. Н., Белова Е. М.,  
Густова Н. Г., Сергеев Е. Н.

В работе методами рентгенофазового и ИК-спектрального анализов, а также методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучали формирование структуры нитрата целлюлозы в зависимости от содержания воды в нитрующих смесях. Найдено, что увеличение концентрации воды повышает равномерность нитрования во всем объеме нитруемого образца. Показано, что разность значений  $\gamma_{\min}^{23^\circ}$  при которой исчезает экваториальный рефлекс целлюлозы (при  $20=23^\circ$ ), и  $\gamma_{\min}^{12^\circ}$ , при которой появляются экваториальный рефлекс нитрата целлюлозы (при  $20=12^\circ$ ), может служить качественной оценкой степени структурной однородности нитрата целлюлозы.

Еще в 1909 г. Сапожников построил тройные диаграммы для нитрующих смесей  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , пользуясь которыми можно по составу заранее предопределить содержание нитроэфирного азота в нитрате целлюлозы (НЦ). Но до сих пор в литературе не нашло отражения изучение влияния состава нитрующей смеси на формирование структуры НЦ.

В настоящей работе методами рентгенофазового и ИК-спектрального анализа, а также методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  в растворе изучена структура НЦ в зависимости от концентрации воды в сернокислотных нитрующих смесях.

Образцы целлюлозы в форме бумажного листа нитровали серно-аэотными нитрующими смесями; содержание серной кислоты было постоянным и составляло 58%, содержание азотной кислоты 42, 37, 33 и 27 вес.%, содержание воды 0, 5, 9, 15 вес.% соответственно.

Рентгенодифрактограммы образцов НЦ получали на рентгеновской установке ДРОН-3М с медным анодом и графитовым монохроматором. Образцы готовили в виде таблеток прессованием под давлением 400 МПа.

ИК-спектральный анализ проводили на спектрофотометре UR-20. Спектры снимали в области от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием в таблетках с КВг. В качестве внешнего стандарта использовали железосинеродистый калий.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов НЦ в ДМСО записывали при  $80^\circ$  в режиме широкополосной развязки от протонов на ЯМР – спектрометре WM-250. Регистрацию спадов свободной индукции (ССИ) проводили после одиночного радиочастотного  $90^\circ$ -ного импульса.

На рис. 1 представлены результаты обработки рентгенодифрактограмм образцов НЦ, полученных в смесях с разным содержанием воды. На рисунке показано, при каких значениях степени нитрования  $\gamma$  начинает появляться или исчезать соответствующий рефлекс на дифрактограмме. Видно, что для НЦ, полученных в безводных смесях или в смесях с малым содержанием воды, наблюдается раннее появление экваториального рефлекса НЦ при  $20=12^\circ$ . Далее с ростом концентрации воды рефлекс при  $20=12^\circ$  появляется при больших  $\gamma$ , и для концентрации воды, равной 15%, рефлекс при  $20=12^\circ$  наблюдается при  $\gamma=1,45$ , т. е. при этерификации почти половины гидроксильных групп. Одновременно прослеживается исчезновение экваториального рефлекса целлюлозы при  $20=23^\circ$  (рис. 1). Отмечено, что для концентрации воды от 0 до 5% рефлекс исчезает при значительно больших  $\gamma$ , чем появляется рефлекс НЦ при  $20=12^\circ$ . Разница между  $\gamma$ , при которых появляется экваториальный рефлекс НЦ при  $20=12^\circ$  и исчезает экваториальный рефлекс целлюлозы

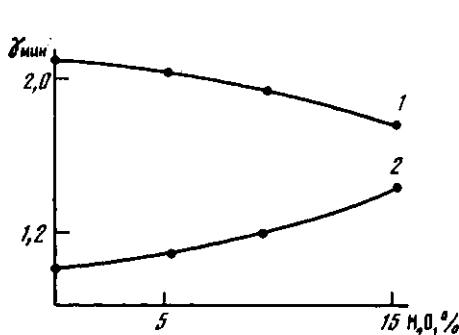


Рис. 1

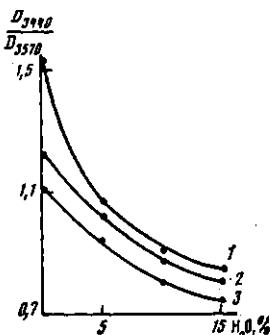


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\gamma$ , при которой появляется экваториальный рефлекс НЦ при  $2\theta=12^\circ$  (1) и исчезают экваториальный при  $2\theta=23^\circ$  и меридиональный при  $2\theta=35^\circ$  рефлексы целлюлозы (2), от содержания воды в нитрующей смеси

Рис. 2. Изменение величины отношения  $D_{3440}/D_{3570}$  в зависимости от содержания воды в нитрующей смеси для  $\gamma=0,87$  (1); 1,46 (2) и 2,04 (3)

при  $2\theta=23^\circ$ , уменьшается с ростом концентрации воды в нитрующей смеси. Для НЦ, полученной в смеси с 15% воды, позднее появление рефлекса при  $2\theta=12^\circ$  ( $\gamma=1,45$ ) сочетается с ранним исчезновением рефлекса целлюлозы при  $2\theta=23^\circ$ . Интересно, что такая же зависимость наблюдается для меридионального рефлекса целлюлозы при  $2\theta=35^\circ$ .

Следовательно, увеличение содержания воды в нитрующей смеси способствует более быстрому разрушению кристаллических участков целлюлозного образца, а благодаря этому — более равномерному нитрованию всего образца в целом. Величину

$$\Delta\gamma_{\min} = \gamma_{\min}^{23^\circ} - \gamma_{\min}^{12^\circ}$$

( $\gamma_{\min}^{23^\circ}$  — степень нитрования, при достижении которой исчезает рефлекс целлюлозы при  $2\theta=23^\circ$ ;  $\gamma_{\min}^{12^\circ}$  — степень нитрования, при достижении которой появляется рефлекс целлюлозы при  $2\theta=12^\circ$ ) можно использовать как качественную оценку степени структурной однородности НЦ.

Факт увеличения структурной однородности НЦ с повышением концентрации воды в нитрующей смеси подтверждается данными ИК-спектрального анализа образцов, полученных в смесях с разным содержанием воды.

На рис. 2 приведены спектры в области поглощения остаточных гидроксильных групп образцов НЦ с  $\gamma=0,87$ ; 1,46 и 2,08 в зависимости от содержания воды в нитрующей смеси. В спектрах НЦ, полученных в безводной смеси или в смеси с 5%  $H_2O$ , четко прослеживаются два максимума поглощения при  $3440$  и  $3570$   $cm^{-1}$ . С увеличением содержания воды в смеси интенсивность полосы поглощения с максимумом при  $3440$   $cm^{-1}$  уменьшается, при этом возрастает интенсивность полосы поглощения с максимумом при  $3570$   $cm^{-1}$ . Из работы [1] следует, что смещение максимума в область поглощения  $3570$   $cm^{-1}$  свидетельствует о преимущественном участии остаточных гидроксильных групп в образовании водородных связей типа  $OH \dots ONO_2$ , поэтому уже по форме полос поглощения можно характеризовать образцы НЦ, полученные в смесях с концентрацией воды 9 и 15% как структурно более однородные.

На рис. 3 представлены зависимости величин отношения  $D_{3440}/D_{3570}$ , которое может рассматриваться как характеристика структурной однородности НЦ, от концентрации воды в нитрующей смеси. Наиболее интенсивно изменяется  $D_{3440}/D_{3570}$  для образцов НЦ с малой  $\gamma$ ; так, для  $\gamma=0,87$  величина отношения изменяется на 0,7, для  $\gamma=1,46$  и  $\gamma=2,08$  — всего на 0,4. Необходимо отметить, что глубина изменения величины от-

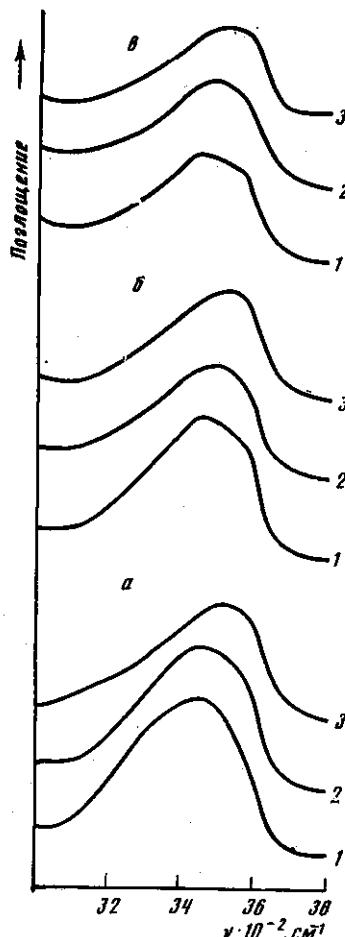


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры в области поглощения остаточных гидроксильных групп НЦ с  $\gamma=0,87$  (а); 1,46 (б) и 2,04 (в) при содержании воды в нитрующей смеси 0 (1), 5 (2) и 15% (3)

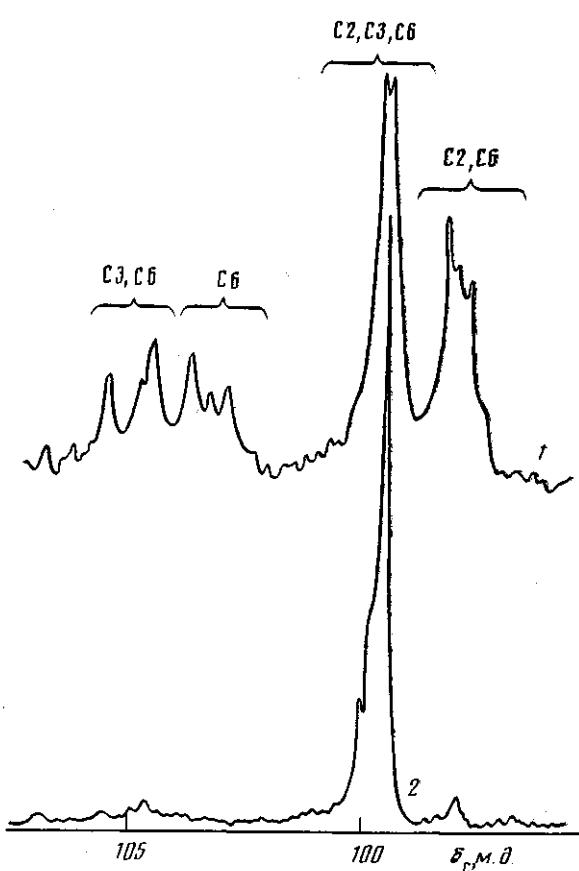


Рис. 4

Рис. 4 Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  углерода  $\text{C}_{(1)}$  образцов нитратов целлюлозы, приготовленных в нитрующих смесях с содержанием воды 15 (1) и 0% (2). Время нитрации – 60 мин

ношения  $D_{3440}/D_{3570}$  уменьшается при переходе об безводной смеси к смесям с высоким содержанием воды. Уменьшение величины указанного отношения может быть только результатом понижения вклада целлюлозных участков в образец НЦ. Следовательно, возрастание концентрации воды в нитрующей смеси от 0 до 15% приводит к повышению структурной однородности НЦ. Структурную однородность НЦ можно рассматривать как следствие химической однородности, которую оценивают для высокомолекулярных соединений степенью разнозвенности [2]. Рассматривая закономерности формирования структуры на том или ином уровне, мы, естественно, можем косвенно характеризовать степень разнозвенности. Прямым методом оценки разнозвенности может быть метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  [3]. Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  в растворе получали спектры НЦ, этифицированных в сернокислотных нитрующих смесях с содержанием воды от 0 до 15%. Спектры обрабатывали в соответствии с данными работ [4, 5], результаты приведены в таблице и на рис. 4.

Экспериментально определенный состав НЦ и состав, рассчитанный в рамках модели о допущении равной доступности гидроксильных групп у  $\text{C}_{(2)}^-$ ,  $\text{C}_{(3)}^-$ ,  $\text{C}_{(6)}^-$ -атомов глюкозидного кольца, для образцов 2, 3, 5–7 (таблица) находятся в хорошем соответствии. Погрешность аппроксимации составила 1%. Из таблицы видно, что при переходе от безводной

**Влияние содержания воды в нитрующих смесях на состав НЦ  
и на относительную реакционную способность гидроксильных групп  
у C<sub>(2)</sub>- и C<sub>(3)</sub>-атомов глюкозидного кольца \***

Образец, №	$\gamma$	Состав НЦ, %				Относительная реакционная способность $C_{(2)}/C_{(3)}$
		C <sub>(2)</sub> , C <sub>(6)</sub>	C <sub>(6)</sub>	C <sub>(2)</sub> , C <sub>(3)</sub> , C <sub>(6)</sub>	C <sub>(3)</sub> , C <sub>(6)</sub>	
1	2,68	9	6	75	11	1,15
2	2,81	8	10	83	9	1,03
3	2,92	3	0	93	4	1,10
4	2,25	17	15	41	28	1,36
5	2,23	18	15	39	29	1,36
6	2,35	14	11	47	29	1,48
7	2,36	15	11	46	28	1,38

\* Оценивали только растворимую в ДМСО часть образцов; растворимость составляла 93—98%.

*Примечание.* Содержание воды в нитрующей смеси составляет 0 (для образцов 1—3) и 15% (для образцов 4—7).

смеси к смеси с 15% воды происходит повышение реакционной способности гидроксильных групп у C<sub>(2)</sub>-атомов; это видно по возрастанию величины относительной реакционной способности C<sub>(2)}/C<sub>(3)</sub> (таблица).</sub>

Известно, что в реакции нитрования целлюлозы реакционная способность гидроксильных групп у C<sub>(2)</sub>-атома глюкозидного кольца выше, чем у C<sub>(3)</sub>. Поэтому возрастание реакционной способности гидроксильных групп у C<sub>(2)</sub>-атомов при переходе к водным нитрующим смесям может быть объяснено увеличением доступности гидроксильных групп во всех положениях, благодаря чему, естественно, в большей степени повышается реакционная способность наиболее реакционноспособных гидроксильных групп.

На основании изложенного можно заключить, что повышение концентрации воды в сернокислотных нитрующих смесях приводит к возрастанию доступности гидроксильных групп глюкозидных колец целлюлозы. Результатом этого является увеличение химической и структурной однородности получаемых НЦ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 392.
2. Коршак В. В. // Разновездность полимеров. М., 1977. С. 290.
3. Wu T. K. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 74.
4. Азанчеев Н. М., Сергеев Е. Н., Коваленко В. И., Сопин В. Ф. // Тез. докл. XXII конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 105.
5. Азанчеев Н. М., Сергеев Е. Н., Сопин В. Ф., Коваленко В. И., Белова Е. М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных». Владимир, 1985. С. 137.

Поступила в редакцию  
30.XI.1987

#### INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE NITRATING MIXTURE ON CHEMICAL AND STRUCTURAL HETEROGENEITY OF CELLULOSE NITRATE

Marchenko G. N., Sopin V. F., Marsheva V. N., Belova Ye. M.,  
Gustova N. G., Sergeev Ye. N.

#### Summary

Formation of the structure of cellulose nitrate at various water contents in nitrating mixtures has been studied by X-ray analysis, IR- and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy methods. An increase of water concentration is shown to result in enhancing of homogeneity of nitration in all the volume of a sample. The difference of  $\gamma_i^{\circ}$  value when the equatorial reflex of cellulose ( $2\theta=23^\circ$ ) disappears and  $\gamma_m^{12^\circ}$  value when the equatorial reflex of cellulose nitrate appears ( $2\theta=12^\circ$ ) can serve a qualitative evaluation of the degree of structural heterogeneity of cellulose nitrate.