

УДК 541.64:536.7:547.458.81

Е. В. Герт, В. И. Торгашов, М. В. Шишинок, Ф. Н. Капуцкий

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЦЕЛЛЮЛОЗА — ОКСИД АЗОТА (IV)

В системе целлюлоза — оксид азота (IV) в зависимости от условий взаимодействия наблюдается образование неустойчивых кристаллических соединений различной природы: аддукта целлюлозы с HNO_3 (соединения Кнекта) или ее азотистокислого триэфира. Рассмотрены закономерности формирования кристаллических фаз этих соединений в результате топохимического реагирования и самоорганизации. Различная природа формирующихся неустойчивых соединений предопределяет возможность регенерации из данной системы под действием воды индивидуальной целлюлозы в различных структурных формах.

Из известных, активно взаимодействующих с целлюлозой азотсодержащих соединений, N_2O_4 выделяется как наиболее универсальный химический реагент в плане многообразия форм химического и структурного преобразования целлюлозы. Использование N_2O_4 при соответствующих условиях обработки позволяет нитровать целлюлозу [1], окислять ее до монокарбоксилцеллюлозы [2], получать растворы, пригодные для формования изделий [3], проводить гомогенный синтез различных производных [4, 5], переводить нативный целлюлозный материал в иную полиморфную модификацию или декристаллизованное состояние, влияя тем самым на его реакционную способность [6].

Наименее изучены из перечисленных процессов структурные аспекты превращений целлюлозы под действием N_2O_4 , в которых, как выяснилось, важную роль играет образование неустойчивых соединений различной природы, не принимавшееся ранее во внимание. До недавнего времени оставалась неизвестной, например, возможность формирования в данной системе аддукта целлюлозы с HNO_3 (соединения Кнекта [7]), дискутировался вопрос о возможности образования нитрита целлюлозы в отсутствие специальных добавок [8]. Между тем гетерогенный и стехиометрический характер взаимодействия обуславливает кристалличность этих неустойчивых соединений, а, следовательно, и эффективность рентгенодифракционного метода при регистрации их даже в сложной реакционной смеси (N_2O_4 , NO_2 , N_2O_3 , HNO_3 , HNO_2), когда другие методы неприемлемы. В настоящем сообщении рассмотрены закономерности формирования кристаллической фазы тринитрита целлюлозы и соединения Кнекта, проявление целлюлозной полиморфизма в результате регенерации из этих производных.

Использовали очищенные и отбеленные волокна льна [9], производимую в ГДР хроматографическую бумагу марки FN-15 (97% α -целлюлозы, СП-2100), древесную целлюлозу марки «Райкорд» (СП-1500). Промышленный N_2O_4 очищали и перегоняли по методике [10]. Дифрактограммы получали на приборе ДРОН-2,0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Образцы для записи экваториальных и меридиональных дифрактограмм в режиме «на просвет» представляли параллельно уложенные волокна в виде плотной полоски толщиной $\sim 0,5$ мм и размерами 20×15 мм. Образец помещали между двумя слоями тонкой (5 мкм) лавсановой пленки. Пленку за jakihami kольцом в гнезде приставки ГП-4, фиксируя таким образом препарат на оси гoniометра. Выполняя роль держателя образца, пленка в то же время изолировала его от внешней среды, что необходимо при работе с волокнистым нитритом целлюлозы, быстро разлагающимся под действием влаги [11]. В сжатом состоянии устойчивость нитрита целлюлозы значительно возрастает. Методом холодного прессования готовили образцы в виде таблеток для съемки в обычном режиме «на отражение».

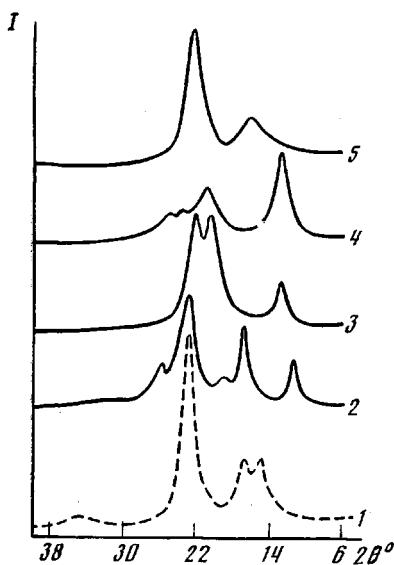


Рис. 1

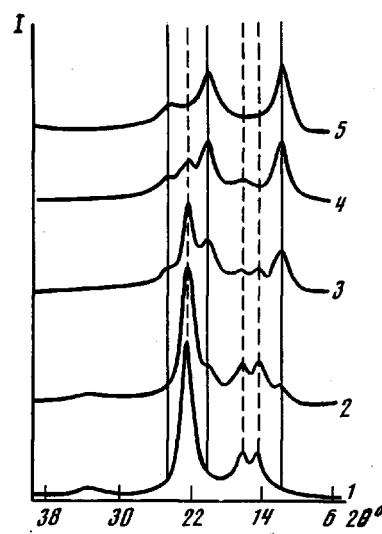


Рис. 2

Рис. 1. Экваториальные дифрактограммы нативной целлюлозы (1) и полученных из нее с помощью N_2O_4 соединения Кнекта (2), целлюлозы-II (3), трипинитрита целлюлозы-II (4) и целлюлозы-IV (5)

Рис. 2. Дифрактограммы, записанные на различных стадиях нитрозирования нативной целлюлозы (хроматографическая бумага FN-15) смесью диэтиловый эфир – N_2O_4 (1 : 1) при 0° и модуле 50 мл/г. Степень замещения ONO: 0,33 (1); 0,91 (2); 1,98 (3); 2,30 (4) и 2,60 (5)

Экваториальные дифрактограммы (рис. 1) иллюстрируют ряд возможных топохимических (по Катцу [12]) превращений целлюлозы с использованием N_2O_4 . В процессе реакции кристаллиты целлюлозы трансформируются в кристаллиты соединения сорбционной или химической природы (и наоборот) без нарушения формы и ориентации исходного волокна. Все представленные дифрактограммы получены в совершенно идентичных условиях съемки от одного и того же волокнистого образца, который подвергали последовательным обработкам с рентгенодифракционным контролем после каждой из них.

В результате обработки нативной целлюлозы (рис. 1, кривая 1) N_2O_4 и свободного испарения последнего из волокна (комнатная температура, относительная влажность 52%) формируется соединение Кнекта с характерной дифрактограммой (кривая 2). Под действием воды из полученного аддукта регенерируется целлюлоза-II (кривая 3) высокой степени кристалличности, подобно тому как при мерсеризации растворами щелочей. Обработка этого материала избытком N_2O_4 в изолированных от внешней среды условиях или смесью N_2O_4 с аprotонными органическими растворителями [13] вызывает формирование кристаллической фазы трипинитрита целлюлозы-II. Экваториальную дифрактограмму трипинитрита целлюлозы-II (кривая 4) отличает от соответствующей дифрактограммы трипинитрита нативной целлюлозы [13] главным образом наличие двух (вместо одной) слабых интерференций в области $2\theta=24-25^\circ$. Аналогичное отличие отмечено в работе [14] для экваториальных дифрактограмм трипинитратов целлюлозы I и II. И, наконец, под действием кипящей воды или ее паров решетка трипинитрита целлюлозы-II трансформируется в решетку целлюлозы-IV (кривая 5), в то время как разложение холодной водой приводит к исходной структурной модификации — целлюлозе-II. Известны примеры образования целлюлозы-IV при высокотемпературном омылении и других ее сложных эфиров [15].

Ввиду кажущегося сходства дифрактограмм целлюлозы-I и высокотемпературной модификации целлюлозы-IV, последнюю иногда отождествляют с нативной структурной формой, ошибочно считая переход нативной

целлюлозы в гидратцеллюлозу обратимым [16]. Этому способствует и то обстоятельство, что дифрактограмма нативной целлюлозы, претерпевшей гетерогенную этерификацию, а затем омыление, представляя модификацию целлюлозы-I, тем не менее отличается от дифрактограммы исходного, не затронутого химическими превращениями, волокна несколько смещенным (на $0,4^\circ$) в область меньших углов положением максимума (002) – интерференции [17]. Данную, малоизвестную, разновидность регенерированной целлюлозы-I относят к метастабильной кристаллической форме. Положение рефлекса (002) – интерференции у этой формы целлюлозы-I и у целлюлозы-IV совпадают [15]. Длины ребер элементарных ячеек данных модификаций отличаются крайне незначительно, но угол β между осьми a и c в первом случае составляет 83° , а во втором 90° [18]. В результате отражения от (101) и (10 $\bar{1}$) плоскостей на дифрактограммах нативной целлюлозы и ее метастабильной формы разрешаются как дуплет ($2\theta = 14,8$ и $16,2^\circ$), а у целлюлозы-IV – как единый максимум. Типичной для регенерированной формы целлюлозы-I дифрактограммой характеризуется продукт разложения водой тринитрита нативной целлюлозы. В этом случае независимо от температуры гидролитического разложения нитрозоэфира формируется решетка регенерированной (метастабильной) формы целлюлозы-I, дифракционное выражение которой наиболее отчетливо при использовании кипящей воды или ее паров.

Таким образом, на примере взаимодействия с N_2O_4 наиболее всесторонне прослеживается способность целлюлозной решетки к топохимическим превращениям, податливость и подвижность структуры жесткоцепного полимера.

Представленные на рис. 2 результаты исследования динамики структурной перестройки при гетерогенном нитровании целлюлозы-I иллюстрируют отчетливо выраженный кристаллический одно- или двухфазный характер данной системы на всем протяжении реакции. Дифрактограммы продуктов с промежуточной степенью замещения являются суммой спирозицией таковых для исходного и конечного состояний. По мере возрастания степени замещения происходит «перекачка» интенсивности с рефлексов целлюлозы-I на рефлексы ее тринитрита вплоть до полного вырождения исходных.

При сопоставлении этих результатов с аналогичными данными работы [7] по нитрованию целлюлозы стандартной серно-азотной кислотной смесью обращают на себя внимание следующие отличия. Введение уже небольшого количества нитрогрупп (степень замещения 0,3–0,9) вызывает аморфизацию целлюлозного материала. Аморфная фаза преобладает до степени замещения 1,7–2,3 при отсутствии рефлексов нативной целлюлозы и очень слабом проявлении рефлексов ее тринитрата, которые затем по мере возрастания степени замещения усиливаются. В противоположность этому продукты гетерогенного нитрования целлюлозы N_2O_4 в среде органических растворителей кристалличны во всем интервале степеней замещения. Для придания рентгенограмме отчетливости авторы [7] кипятили тринитрат в воде, метаноле или 50%-ной уксусной кислоте, что является ни чем иным, как «искусственной» кристаллизацией за счет кинетического стимулирования. Само по себе взаимодействие, как правило, не обеспечивает получение тринитрата целлюлозы с хорошо разрешенной рентгенограммой. В отличие от тринитрата тринитрит целлюлозы характеризуется четкой рентгенограммой и в том случае, когда реакция взаимодействия растянута во времени (за счет разбавления N_2O_4 , а также понижения температуры до 0°), и когда она завершается всего за 1–2 мин в соответствующих условиях взаимодействия непосредственно с жидким N_2O_4 [13].

Поскольку образование тринитрата целлюлозы протекает в безводной среде при пониженных температурах, т. е. в отсутствие известных факторов, стимулирующих кристаллизационный процесс, то, казалось бы, можно говорить только о высокой «естественной» кристалличности продуктов нитрования, «унаследованной» от решетки самой целлюлозы. Однако, как выяснилось, даже в этих условиях реакции самоорганизация мак-

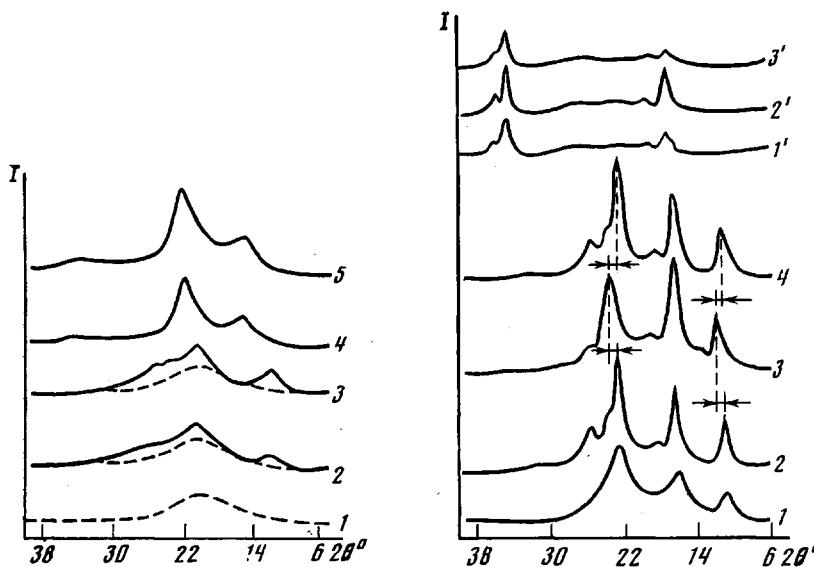


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Дифрактограммы аморфной целлюлозы (1), тринитрита на основе аморфной целлюлозы после 2 (2) и 21 ч (3) пребывания в смеси эфир – N_2O_4 , а также целлюлозы-IV, регенерированной горячим паром из образцов, отвечающих дифрактограммам 2 (4) и 3 (5)

Рис. 4. Экваториальные (1–4) и меридиональные (1'–3') дифрактограммы соединения Кнекта с различной предысторией, полученного на основе льняной целлюлозы с помощью N_2O_4 . Пояснения в тексте

ромолекул триэфира имеет заметное рентгенодифракционное проявление, хотя и растянута во времени.

Дифрактограммы, подтверждающие это заключение, приведены на рис. 3. В данных экспериментах нитровировали заведомо аморфный препарат (кривая 1), приготовленный, согласно работе [19], осаждением целлюлозы «Райкорд» из раствора ее нитрита. После нитровирования аморфной целлюлозы смесью равных объемов N_2O_4 с диэтиловым эфиром при 0° в течение 2 ч (время более чем достаточное для полного замещения групп OH) на фоне аморфного гало дифрактограммы продукта взаимодействия (рис. 3, кривая 2) появляются слабые интерференции в области $2\theta \approx 12$ и 21° , характерные для решетки тринитрита. С увеличением продолжительности пребывания аморфной целлюлозы в реакционной среде эти интерференции обостряются настолько, что принадлежность дифрактограммы (рис. 3, кривая 3) к решетке тринитрита целлюлозы-II уже не вызывает сомнений (ср. кривую 3 на рис. 3 с кривой 4 на рис. 1).

Разложение обоих образцов в парах кипящей воды приводит, как и следует ожидать, к целлюлозе-IV (рис. 3, кривые 4, 5). Таким образом, от аморфной целлюлозы через ее азотистокислый эфир удается перейти к целлюлозе-IV, достигнув весьма существенного кристаллизационного эффекта. Ясно, что о подобном эффекте упорядочения при обработке в течение нескольких минут (продолжительность разложения) горячим водяным паром химически неизменной аморфной целлюлозы не может быть и речи. Изменяя условия взаимодействия аморфной целлюлозы с N_2O_4 , можно вызвать самопроизвольное формирование кристаллической фазы сорбционного аддукта (соединения Кнекта), разложение которого как горячей, так и холодной водой приводит к целлюлозе-II [20]. Следовательно, благодаря образованию промежуточных соединений переход от аморфной целлюлозы к ее кристаллическим модификациям возможен в довольно «мягких» условиях обработки.

Образование соединения Кнекта при внутрикристаллитном набухании целлюлозы в 66–69% -ной HNO_3 обусловлено, как известно, стехиометрией

взаимодействия компонентов данной системы [7]. Нами установлено, что наиболее совершенная решетка этого аддукта формируется в том случае, когда взаимодействию целлюлозы с HNO_3 , сопутствует процесс ее дениитрориования, например, при испарении N_2O_4 из предварительно обработанного волокна в условиях умеренной (50–60%) относительной влажности и комнатной температуры (т. кип. N_2O_4 , 21,3°). Образование HNO_3 происходит непосредственно в волокнистой системе при реакции N_2O_4 с целлюлозой, а также с влагой. Высокая кристалличность полученного таким путем соединения Кнхекта обусловлена, очевидно, созданием наиболее благоприятных для кристаллизации кинетических предпосылок.

Следует отметить, что роль кинетического фактора в формировании решетки аддукта, даже при использовании N_2O_4 , проявляется значительно отчетливее, чем в формировании решетки азотистокислого эфира. Препарат волокон льняной целлюлозы после обработки N_2O_4 и свободного испарения последнего в течение 1 ч при относительной влажности 53% характеризуется типичными для соединения Кнхекта экваториальной и меридиональной дифрактограммами (рис. 4, кривые 1 и 1'), максимумы которых, однако, довольно размыты. Аналогичная повторная обработка данного препарата резко обостряет и увеличивает интенсивность интерференций соединения Кнхекта (кривые 2 и 2' рис. 4), указывая на протекание докристаллизации в условиях дополнительного обеспечения подвижности макромолекулярных фрагментов. Четкость и «разрешенность» текстур-рентгенограммы соединения Кнхекта после двух-трех указанных последовательных обработок волокна N_2O_4 значительно выше, чем после традиционной обработки раствором HNO_3 , используемой Андрессом при расчете параметров элементарной ячейки [21]. В этой связи следует отметить, что данные Андресса признаются достоверными лишь в отношении периода идентичности [21].

Длительное (16–24 ч) подсушивание в комнатных условиях образца, отвечающего дифракционной кривой 2 (рис. 4), вызывает изменение в строении решетки соединения Кнхекта. Смещение максимумов экваториальных рефлексов при $2\theta=11,2$ и $22,8^\circ$ в область $2\theta=12$ и 24° соответственно, а также перераспределение интенсивностей рефлексов указывают на преобразование бокового порядка в кристаллитах (кривая 3, рис. 4). Судя по меридиональным дифрактограммам 2' и 3' (рис. 4), период волокна при этом сохраняется, ухудшается лишь упорядоченность вдоль оси ориентации. При действии на данный препарат воды его дифрактограмма также легко преобразуется в типичную для целлюлозы-II.

Отмеченная и хорошо воспроизведенная способность решетки соединения Кнхекта к реорганизации целиком обратима. После очередной обработки N_2O_4 в отмеченных выше условиях образца с видоизмененной решеткой (рис. 4, кривая 3) первоначальный вид экваториальной дифрактограммы полностью восстанавливается (ср. кривые 2 и 4 на рис. 4). Это наблюдение дает основания говорить о полиморфизме соединения Кнхекта (по аналогии со щелочными целлюлозами [22]). До сих пор в литературе данный вопрос не обсуждался, в книге Гесса [7] можно найти лишь упоминание о том, что соединению Кнхекта, как и большинству производных, присущ дуализм, обусловленный полиморфизмом самой целлюлозы. Однако указанные различия относятся к препаратам, приготовленным на основе конкретной полиморфной модификации – целлюлозы-I. Согласно работе [21], аддукты состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$ и $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$ характеризуются одинаковой рентгенограммой, что связывают с наличием в первом случае избытка сорбированной поверхностью кристаллитов кислоты, не участвующей в формировании решетки. По данным работы [23], состав соединения Кнхекта отвечает формуле $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Как видно, специфика строения этого аддукта до конца не понята, хотя предполагают, что его образование предшествует процессу нитрования целлюлозы [7]. Изменение состава соединения Кнхекта, обусловливающее сдвиг интерференций, судя по четкости рассмотренных дифрактограмм, происходит в противоположность щелочным целлюлозам [22] без существенного нарушения принципа стехиометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарыбаева Р. И., Щелохова Л. С. Химия азотных эфиров целлюлозы. Фрунзе, 1985. С. 151.
2. Молдошев А., Кузнецова Н. Я., Иванов В. И. Окислительные превращения целлюлозы и ее производных. Фрунзе, 1984. С. 21.
3. Schweiger R. G. // TAPPI. 1974. V. 57. № 1. P. 86.
4. Гриншпан Д. Д., Емельянов Ю. Г., Капуцкий Ф. Н. // Химия древесины. 1987. № 1. С. 30.
5. Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н., Сятковский В. А., Василенко Л. П. А. с. 1244151 СССР // Б. И. 1986. № 26. С. 105.
6. Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В., Бобровский А. П., Шишонок М. В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 4. С. 901.
7. Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников. Л., 1934. 620 с.
8. Голова Л. К., Куличихин В. Г., Панков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1795.
9. Свиридов А. Ф., Мясникова Р. М., Титова Е. Ф., Цванкин Д. Я., Перчин А. И. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 2. С. 247.
10. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М., 1970. 448 с.
11. Торгашов В. И., Герт Е. В., Бильдюкович А. В., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 699.
12. Катц И. Р. Рентгенография высокомолекулярных веществ, коллоидов, животных и растительных тканей. М., 1937. 328 с.
13. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1237672 СССР // Б. И. 1986. № 22. С. 118.
14. Ватанабэ С., Имаи К., Хаяси Д. // Коге кагаку дзасси. 1971. Т. 74. № 7. С. 1427.
15. Сузока А., Хаяси Д., Ватанабэ С. // Нихон кагаку кайси. 1973. № 7. С. 1345.
16. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
17. Сузока А., Хаяси Д. // Нихон кагаку кайси. 1973. № 3. С. 594.
18. Целлюлоза и ее производные. Т. 1. // Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М., 1974. С. 168.
19. Торгашов В. И., Герт Е. В., Бильдюкович А. В., Капуцкий Ф. Н. А. с. 1328349 СССР // Б. И. 1987. № 29. С. 113.
20. Шишонок М. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 1987. Т. 30. № 5. С. 96.
21. Марк Г. Физика и химия целлюлозы. Л., 1935. 402 с.
22. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев, 1982. 192 с.
23. Urbanski T., Zyszcynski S. // Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. Chem. 1965. V. 13. № 6. P. 377.

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

Поступила в редакцию
3.02.88

Ye. V. Gert, V. I. Torgashov, M. V. Shishonok, F. N. Kaputskii PHASE TRANSFORMATIONS IN THE CELLULOSE — NITROGEN (IV) OXIDE SYSTEM

Summary

In the cellulose — nitrogen (IV) oxide system depending on conditions of interaction the formation of unstable crystalline compounds of different nature is observed — adduct of cellulose with HNO_3 (Knecht compound) or its nitric triester. Regularities of formation of crystalline phases of these compounds as a result of the topochemical reaction of self-organization are discussed. Various nature of formed unstable compounds results in the possibility of the regeneration of cellulose in various structural forms under the action of water on this system.