

12. Воронеева Н. Л. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1983. 17 с.
13. Iwakura F., Uno K., Ishikawa K. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 8. P. 3387.
14. Iwakura F., Uno K., Kobayashi N. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 5. P. 1087.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22.IV.1988.

УДК 541.64:543.422.25

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ О-НИТРОСОЕДИНЕНИЙ. СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Чичиров А. А., Кузнецов А. В., Клочков В. В., Каргин Ю. М.,
Марченко Г. Н., Гарифзянов Г. Г.

При кинетических и структурно-химических исследованиях НЦ и анализе взаимосвязи химического строения и физико-химических свойств нитратов недостаточно усредненных характеристик, таких, например, как средняя степень замещения. В связи с этим возникает задача установления парциальных степеней замещения у углеродных атомов C-6, C-3, C-2 глюкопиранозного фрагмента и расшифровка мономерного состава нитратов целлюлозы, т. е. определение относительного содержания глюкопиранозных фрагментов с тем или иным характером замещения. Для более глубокого понимания химического строения нитратов целлюлозы требуется информация о порядке чередования замещенных фрагментов в макромолекулярной цепи и о распределении макромолекул определенного строения в образце НЦ (молекулярно-структурное распределение).

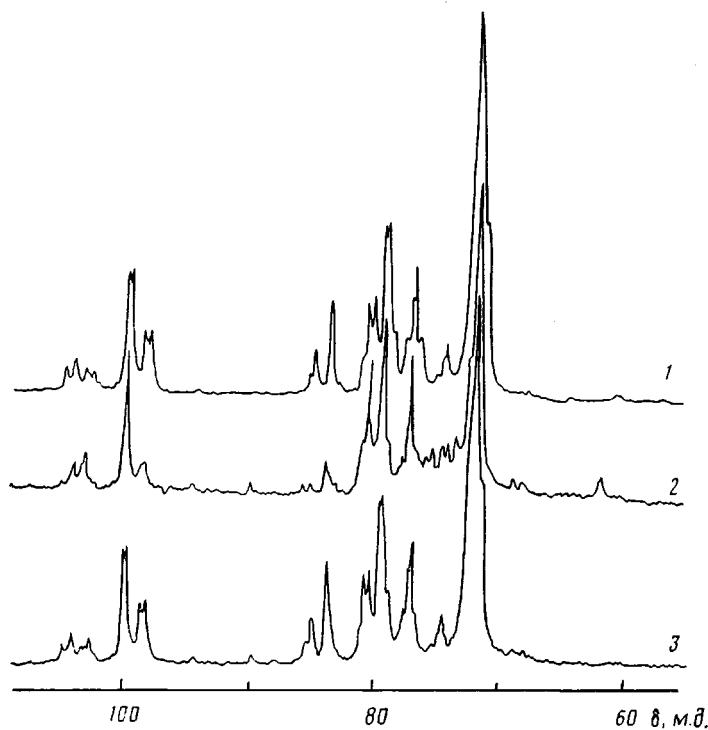
В последнее время в дополнение к весьма ограниченным по своим возможностям химическим методам разработан метод спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C в жидкой фазе, открывающий в рассматриваемой области принципиально новые возможности [1–5].

Исследованные в литературе методом ЯМР ^{13}C образцы нитратов целлюлозы с близкими степенями замещения мало различались по мономерному составу и парциальным степеням замещения, что привело авторов работ [1, 2] к выводу о термодинамическом контроле характера распределения групп $-\text{ONO}_2$. Однако сравнительно узкий исследованный диапазон степеней замещения ($\gamma=1,9\text{--}2,8$) и методов синтеза нитратов не позволяет, видимо, переносить этот вывод на процессы О-нитрования многоатомных спиртов вообще.

В настоящей работе на основе данных ЯМР ^{13}C изучены особенности химического строения широкого круга НЦ, синтезированных различными методами.

Для выявления взаимосвязи между степенью замещения, условиями синтеза НЦ (состав нитрующей среды, способ доставки нитрующего агента в зону реакции, направление реакции, продолжительность процесса и др.) и характером распределения нитратных групп в глюкопиранозном фрагменте из массы нитратов, полученных различными методами, были выбраны для детального исследования три группы образцов, средние значения степени замещения γ которых лежат в пределах 0,89–1,19 (группа I); 1,74–1,76 (группа II) и 2,18–2,30 (группа III).

Наиболее типичные спектры ЯМР ^{13}C приведены на рисунке. Результаты определения парциальных степеней замещения $\gamma(i)$ у атомов углерода C-6, C-2, C-3 и содержания мономерных фрагментов, полученные при расшифровке спектров, представлены в табл. 1. Приводятся также величины отношений парциальных степеней замещения $\gamma(6)/\gamma(3)$ и $\gamma(2)/\gamma(3)$. В работе [1] эти отношения предполагались равными отно-



Спектры ЯМР ^{13}C образцов НЦ С-2,2 (1), Н-2,2 (2) и Г-2,2 (3)

шениям констант равновесия реакции нитрирования по существующим положениям глюкопиранозного кольца. Из представленных в табл. 1 данных видно, что постоянство отношений $\gamma(6)/\gamma(3)$ и $\gamma(2)/\gamma(3)$ не выдерживается при изменении условий реакции и при изменении средней степени замещения.

Экспериментально обнаруживаемыми формами при всех используемых способах синтеза являются целлюлоза, 6-мононитрат целлюлозы (МНЦ), 2,6-динитрат целлюлозы (2,6-ДНЦ), 3,6-динитрат целлюлозы (3,6-ДНЦ), 2,3,6-тринитрат целлюлозы (ТНЦ). Соотношение между ними при некоторых общих степенях замещения γ_0 может определяться термодинамическим равновесием с нитрующим раствором; кинетикой взаимодействия OH-групп с нитрующим агентом или кинетикой денитрования ONO_2 -групп, а также гетерогенной кинетикой или макрокинетикой. В первых двух случаях образец НЦ должен быть однороден по химической структуре, а в последней — неоднороден в различных точках волокна.

Сравнение долей различных мономерных фрагментов в образцах НЦ с близкими значениями γ_0 (табл. 1) свидетельствует о существенных и систематических различиях, что дает основание говорить о характерном мономерном составе для каждого из используемых методов синтеза. Поскольку нет достаточных оснований считать какие-либо из используемых условий синтеза и образцов нитратов за равновесные, возможно только сравнение их друг с другом. Близкие значения средней степени замещения облегчают такое сравнение. Так, НЦ, полученные нитрованием целлюлозы в системе азотной кислоты с азотным ангидридом (пример быстрой реакции) имеют сравнительно высокое содержание незамещенных и полностью замещенных звеньев относительно нитратов, полученных другими способами (табл. 1, образцы Н-1, Н-1,7 и Н-2,2). Например, содержание незамещенных звеньев в образцах Н-2,2 и Г-2,2

Таблица 1

Данные ЯМР ^{13}C по степени замещения и мономерному составу НЦ

Образец	Целлюлоза	МНЦ	2,6-ДНЦ	3,6-ДНЦ	ТНЦ	$\gamma(6)$	$\gamma(2)$	$\gamma(3)$	γ_0	$\gamma(6)/\gamma(3)$	$\gamma(2)/\gamma(3)$
A-1	0,046	0,800	0,092	0,035	0,029	0,954	0,115	0,062	1,131	14,85	1,69
Н-1	0,37	0,440	0,080	0,04	0,07	0,630	0,150	0,110	0,89	5,7	1,36
Г-1	0,140	0,575	0,155	0,080	0,050	0,860	0,205	0,130	1,195	6,62	1,58
Д-1	0,263	0,584	0,073	0,058	0,022	0,737	0,095	0,080	0,912	9,21	1,19
Н-1,7	0,135	0,270	0,195	0,100	0,300	0,865	0,495	0,400	1,76	2,16	1,24
Г-1,7	0,030	0,370	0,317	0,160	0,133	0,970	0,450	0,293	1,723	3,31	1,54
Д-1,7	0,030	0,400	0,235	0,135	0,200	0,970	0,435	0,335	1,74	2,90	1,30
Н-2,2	0,075	0,13	0,185	0,090	0,520	0,925	0,705	0,610	2,24	1,52	1,16
Г-2,2	0,003	0,113	0,317	0,147	0,420	0,997	0,737	0,567	2,301	1,76	1,30
Д-2,2	0,010	0,230	0,230	0,130	0,400	0,990	0,630	0,530	2,18	1,87	1,19
С-2,2	0,015	0,120	0,284	0,147	0,434	0,985	0,718	0,581	2,284	1,70	1,24

при равной общей степени замещения ($\gamma_0=2,24$ и 2,301 соответственно) различается в 25 раз (табл. 1).

Очевидно такая особенность распределения нитратных групп связана с очень малым временем реагирования и высокой скоростью реакции в условиях нитрования целлюлозы раствором азотной кислоты с ее ангидридом, что приводит к отчетливо неравномерному распределению нитрующего агента по образцу и, как следствие этого, к неоднородности химического состава на макроуровне. Высокая нитрующая активность системы азотная кислота – азотный ангидрид обеспечивает быстрое получение предельно замещенных звеньев, а малое время реакции обуславливает наличие ненигрованных участков целлюлозного волокна. Всего вероятнее, что в этом случае лимитирующей скорость стадией, определяющей и мономерный состав образца НЦ, является диффузия.

В то же время образец А-1, полученный длительным нитрованием целлюлозы в растворе азотной кислоты, напротив, имеет самое низкое среди образцов своей группы ($\gamma_0=0,89-1,19$ (табл. 1)) содержание незамещенных целлюлозных и полностью замещенных ТНЦ-звеньев и при этом самое высокое содержание МНЦ-звеньев. Сравнивая спектры и мономерный состав двух наиболее различающихся образцов из группы I (табл. 1) – А-1 и Н-1 можно заметить то существенное влияние, которое оказывает режим нитрования (длительность реакции и сила нитрующей смеси). Так, содержание незамещенных звеньев в этих образцах различается в 8 раз, ТНЦ – в 3 раза, МНЦ – в 2 раза. Логично предположить, что мономерный состав образца, полученного длительным нитрованием (А-1), ближе к равновесному. Следовательно, наблюдаемые различия отражают влияние кинетики реакции, причем, скорее всего кинетики гетерогенной или диффузационной.

Образцы, полученные газофазным нитрованием целлюлозы, имеют повышенное содержание динитратных фрагментов и пониженное содержание незамещенных звеньев в сравнении с другими образцами (табл. 1, образцы Г-1, Г-1,7 и Г-2,2).

Низкое содержание незамещенных звеньев свидетельствует о высокой доступности всех ОН-групп целлюлозного волокна при газофазном способе доставки нитрующего агента. Этому способствует также сравнительно большое время реагирования и мягкие условия проведения реакции. Однако заметные различия в мономерном составе образца, полученного газофазным нитрованием (Г-1) от образца (А-1), полученного длительным контактом с раствором азотной кислоты, свидетельствуют о влиянии гетерогенного характера реакции.

Денигрование нитратов целлюлозы приводит к продуктам, характеризующимся относительно высоким содержанием МНЦ и низким содержанием динитратных звеньев (особенно, 2,6-ДНЦ) по сравнению с образца-

Таблица 2

Условия синтеза НЦ

Образец	Режим синтеза	Состав жидкой фазы	Продолжительность, с	N, %	γ_0
A-1	Жидкофазное нитрование	82% HNO ₃	1,5·10 ⁶	6,85	1,10
H-1	Жидкофазное нитрование	23% N ₂ O ₅ в HNO ₃	1,6	6,09	0,876
G-1	Газофазное нитрование	98% HNO ₃	3·10 ³	7,04	1,17
D-1	Денитрование НЦ ($\gamma_0=1,41$)	80% HNO ₃	3,6·10 ³	6,35	0,92
H-1,7	Жидкофазное нитрование	23% N ₂ O ₅ в HNO ₃	10,65	10,11	1,737
G-1,7	Газофазное нитрование	85% HNO ₃	1,5·10 ⁴	10,02	1,72
D-1,7	Денитрование ТНЦ	82,4% HNO ₃	4,8·10 ³	10,01	1,72
H-2,2	Жидкофазное нитрование	23% N ₂ O ₅ в HNO ₃	60	12,0	2,267
G-2,2	Газофазное нитрование	98% HNO ₃	1,9·10 ³	11,78	2,201
D-2,2	Денитрование ТНЦ	82,4% HNO ₃	1,8·10 ³	11,68	2,17
C-2,2	Жидкофазное нитрование	20% HNO ₃ —63% H ₂ SO ₄ — 17% H ₂ O	2,4·10 ³	11,84	2,214

ми, имеющими близкую степень замещения, но полученными нитрованием в газовой фазе или в смеси серной и азотной кислот (табл. 1). Поскольку состав среды, время и температура реакции в этих случаях близки между собой, все различия в мономерном составе можно отнести к влиянию кинетики обратной реакции (диффузионной и химической).

Нитраты целлюлозы, полученные в серно-азотнокислотной смеси по мономерному составу занимают промежуточное положение, хотя ближе всего они к нитратам, полученным газофазным нитрованием целлюлозы (ср. образцы С-2,2 и Г-2,2 (табл. 1)), основное отличие серно-азотнокислотных образцов заключается в повышенном содержании незамещенных целлюлозных звеньев, что свидетельствует, вероятнее всего, о замедленности стадии транспорта нитрующего агента и наличии областей в целлюлозном образце, доступность которых в серно-азотнокислых растворах затруднена.

Приведенные данные свидетельствуют о существенном влиянии условий проведения реакции на мономерный состав получаемых нитратов целлюлозы. Наиболее важными факторами оказываются скорость реакции и способ доставки нитрующего агента. Имеет также значение направление реакции. Однако в целом характер изменения мономерного состава от γ_0 имеет общие тенденции и обусловлен средней степенью замещения, что свидетельствует о термодинамическом контроле реакции. Пока нет надежных оснований считать образцы НЦ, полученные по одному из использованных способов синтеза, за равновесные. Вопрос о равновесии и равновесном мономерном составе, таким образом, остается открытым.

Образцы НЦ были получены пятью различными методами. Условия получения описаны ниже и конкретизированы в табл. 2.

1. Жидкофазное нитрование целлюлозы в растворах азотной кислоты. При этом способе процесс протекал наиболее медленно. Образцы сухой целлюлозы выдерживали длительное время в водном растворе азотной кислоты с пониженной нитрующей активностью. Шифр образцов А.

2. Жидкофазное нитрование целлюлозы в растворе азотного ангидрида в азотной кислоте. В этом случае реализовался случай быстрой прямой гетерогенной реакции синтеза НЦ. Время полуупрвращения (время достижения степени этерификации $\gamma_0=1,5$) составляло при комнатной температуре величину 1–2 с. Для нитрования использовали предварительно высушеннную целлюлозу. Началом реакции считали момент погружения волокна в раствор азотного ангидрида, окончанием момент погружения волокна удержанной нитросмесью в избытке холодной воды. После реакции образцы промывали в избытке холодной воды и стабилизировали кипячением в дистиллированной воде. Шифр образцов Н.

3. Денитрование ТНЦ и частично замещенного НЦ в растворах азотной кислоты. Данный способ рассматривали как пример обратной реакции. Денитрование про-

водили путем помещения предварительно высушенного нитрата в водные растворы азотной кислоты на определенное время. Промывку и стабилизацию продукта денитрования проводили так же, как и в первых двух способах. Исходные образцы НЦ получали газофазным нитрованием целлюлозы над растворами азотной кислоты с водой или азотным ангидридом. ТНЦ имел общую степень замещения 2,97, частично замещенный нитрат 1,41. Шифр образцов Д.

4. Газофазное нитрование целлюлозы в парах азотной кислоты – пример прямой медленной реакции с газофазным способом доставки нитрующего агента. Реакцию проводили в статических условиях, помещая высушенные образцы целлюлозы в один слой толщиной 0,2 мм над поверхностью растворов азотной кислоты на расстоянии 2–3 см. Реакция в этих условиях протекала мягко, без желатинизации волокна, что позволяло получить НЦ любой степени замещения. Шифр образцов Г.

5. Нитрование целлюлозы в серно-азотнокислотной смеси. Условия синтеза (исходя из хлопковой целлюлозы) и режим стабилизации продукта те же, что в монографии [6]. Режим нитрования соответствовал получению НЦ типа коллоксилина. Шифр образцов С.

Условия записи спектров ЯМР ^{13}C описаны в предыдущих сообщениях [4, 5]. Для записи спектров использовали приборы WH=90 и WM=250 фирмы «Брукер». Образцы НЦ готовили в виде прозрачного (20 вес. %) раствора в ДМСО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu T. K. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 74.
2. Clark D. T., Stephenson P. J., Heatley F. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1112.
3. Clark D. T., Stephenson P. J. // Polymer. 1982. V. 23. P. 1295.
4. Ключков В. В., Чичиров А. А., Чернов П. П., Аганов А. В., Каргин Ю. М., Ильинов А. В., Гарифзянов Г. Г., Марченко Г. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1163.
5. 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.
6. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
28.IV.1988

УДК 541(127+67):547.322

МАКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Каминский В. А., Каменников А. Ф., Шебырев В. В.,
Гуткович А. Д., Рыбкин Э. П.

Полимеризация винилхлорида (ВХ) в массе и каплях мономера (при суспензионном способе ее проведения) – гетерофазный процесс. Гетерофазный характер полимеризации ВХ обусловлен плохой растворимостью ПВХ в собственном мономере и выпадением его в виде отдельной фазы – полимерных частиц, коагуляция которых определяет формирование пористой структуры полимера [1].

Кинетической особенностью гетерофазной полимеризации ВХ является автоускорение с самого начала полимеризации и дополнительное увеличение скорости в области высоких конверсий, называемое гель-эффектом [2, 3]. Предложенные ранее кинетические модели объясняют начальное автоускорение и не описывают скорость полимеризации в области гель-эффекта.

Представления о кинетике гетерофазной полимеризации ВХ восходят к работам Бенгоу и Норриша [4, 5], показавшим, что выпадающий полимер ускоряет полимеризацию, и предположившим, что ускорение полимеризации обусловлено уменьшением константы скорости обрыва растущих цепей, адсорбировавшихся на поверхности выпавшего полимера. Затем было установлено, что модель Бенгоу и Норриша не описывает начальную стадию полимеризации ($p \leq 0,1$, p – степень конверсии мономера) [6], и была предложена модель, учитывающая проникновение радикалов в полимерную фазу на глубину δ , сравнимую с размером полимерных частиц на начальных конверсиях.

В последующих моделях [7–12] учитывали набухание полимера в мономере и рассматривали полимеризацию в мономерной и полимерной фазах, т. е. по существу