

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливанова Н. М., Шаталова О. В., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9.
2. Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 642.
3. Воскерчан Г. П., Лебедев Я. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 6. С. 1378.
4. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1343.
5. Баронин Г. С., Минкин Е. В., Казарян К. С. // Механика полимеров. 1973. № 3. С. 550.
6. Барейшиш И. П., Стансас А. В. // Механика полимеров. 1973. № 3. С. 562.
7. Перепечко И. И., Марьясин Б. Я., Кривоносов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1275.
8. Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 152.
9. Козлов П. В., Папков С. П. // Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
10. Андрианова Г. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 266.
11. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б., Мусаелян И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2260.
12. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. // Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
13. Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 202.
14. Нарисава И. // Прочность полимерных материалов/Под ред. Берлина А. А. М., 1987. 398 с.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
08.09.88

УДК 541.64:539.26:536.7:547.458.82

Е. Т. Магдалев, Е. М. Белова, С. В. Ковальчук,
В. Ф. Сопин

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РЕАКЦИЯХ НИТРОВАНИЯ

Рентгенографическим методом изучено изменение структуры целлюлозы и образующегося нитроэфира непосредственно в нитрующей смеси. В присутствии нитрующей среды для объектов исследования наблюдается диффузное рассеяние, характерное для жидких фаз. Вместе с тем на дифрактограммах образцов, выделенных из нитрующей смеси, наблюдаются рефлексы, характерные для кристаллической целлюлозы или НЦ. На основании полученных данных предложено рассматривать нитрующую смесь не только как химический агент, но и как растворитель по отношению к целлюлозе и ее нитроэфиром.

Процесс нитрования целлюлозы в большинстве нитрующих систем рассматривают как гетерогенный [1]. Вместе с тем в нитрующей смеси наблюдается набухание нитрата целлюлозы, а в ряде случаев (например, в средах трифтормукусная + азотная кислота или нитрометан + азотная кислота) [2] — и полное растворение. Если отвлечься от химической реакции, то для широко используемых нитрующих систем (например, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) реакционную смесь можно рассматривать как растворитель, в котором находятся частицы высококонцентрированного раствора полимера, так как целлюлоза и ее производные в данной системе ограниченно набухают.

Для получения истинной картины структурной перестройки целлюлозы в НЦ, имеющей место в процессе реакции, проведено изучение рентгенографическими методами структуры полимеров непосредственно в нитрующей смеси.

Рентгенографические съемки проводили на промышленном дифрактометре ДРОН-3, использовали Cu K_α -излучение, фильтрованное графитовым монохроматором.

Для приготовления нитрующих смесей использовали 100%-ную азотную кислоту, полученную по методике работы [3], хлористый метилен, очищенный по методике работы [4], концентрированную серную кислоту квалификации х.ч.

Исследовали древесную целлюлозу в форме бумажного листа и хлопковую целлюлозу (ГОСТ 595-79).

Образцы готовили следующим образом: целлюлозу вводили на определенное время в нитрующую смесь, затем извлекали, слегка отжимали, запаивали в пакетики из фторопласта толщиной 5 мкм и проводили съемку. Затем образец вынимали из пакетика, отмывали в воде до нейтральной реакции, сушили и снова снимали.

На рис. 1 приведены дифрактограммы нитратов древесной целлюлозы в форме бумажного листа на окончательной стадии химической реакции в средах, указанных в таблице.

О кристаллической структуре НЦ судили по кристаллическому рефлексу НЦ при $2\theta=12^\circ$.

Непосредственно в кислотных смесях HNO_3 и CH_2Cl_2 и в чистой HNO_3 наблюдается полное отсутствие рефлекса от кристаллической НЦ (рис. 1, кривые 1–3). В смесях H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O наблюдаются очень слабые рефлексы от кристаллической НЦ (кривые 4–6). С увеличением содержания воды в нитрующей смеси интенсивность этих рефлексов растет. После отмывания НЦ от нитрующей смеси резко вырастает интенсивность рефлексов от кристаллической НЦ (кривые 1'–6'). Из этих фактов следует, что в реакционной смеси основная масса НЦ находится в аморфном состоянии. В процессе отмывки нитрующей смеси происходит выведение полимера из раствора и его кристаллизации.

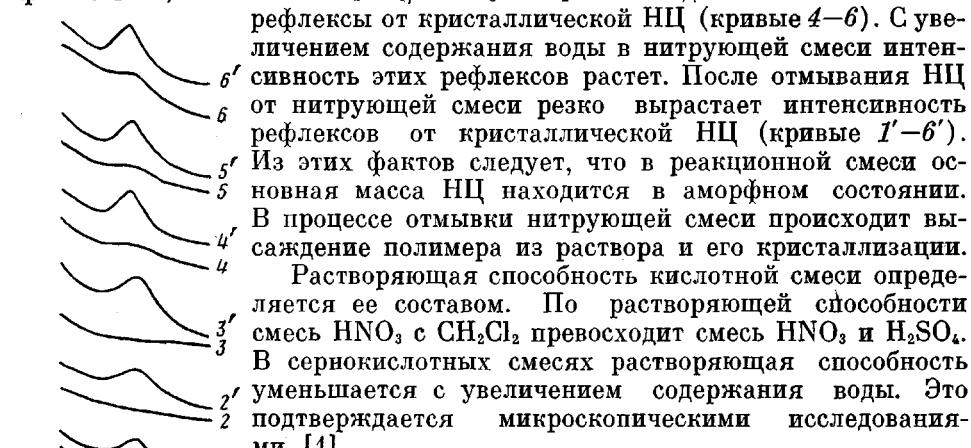


Рис. 1. Интенсивности рефлексов кристаллической НЦ непосредственно в кислотных смесях (1–6) и после удаления кислотных смесей (1'–6'). Номер кривой соответствует обозначению кислотной смеси

На рис. 2, а приведены дифрактограммы продуктов нитрования древесной целлюлозы в виде листа непосредственно в смеси б в зависимости от глубины протекания реакции. Такие дифракционные картины с широкими максимумами (гало) характерны для рассеяния от жидких фаз. В начальной стадии нитрования на жидкостном гало наблюдаются очень слабые рефлексы от упорядоченных областей целлюлозы I (первой кристаллической модификации) при $2\theta=14$ – 16 , 23 и 35° . На конечных стадиях нитрования появляется рефлекс от упорядоченных областей НЦ при $2\theta=12^\circ$. Это означает, что на первых стадиях в этой кислотной смеси процессы растворения не завершены и имеются в малом количестве нерастворенные участки целлюлозы. Наличие слабой кристалличности НЦ на конечной стадии нитрования объясняется не очень хорошей растворяющей способностью нитрующей смеси.

На рис. 2, б приведены дифрактограммы образцов после удаления нитрующей смеси. В начальной стадии нитрования на рентгенограммах образцов хорошо видны рефлексы от кристаллических участков целлюлозы I при $2\theta=14$ – 16 , 23 и 35° . С увеличением продолжительности нитрования рефлексы целлюлозы в осажденных образцах уменьшаются по интенсивности, исчезают, после этого начинают формироваться рефлексы НЦ.

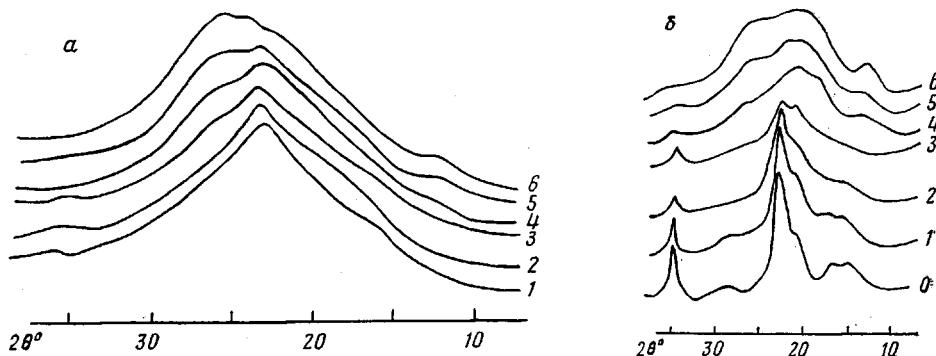


Рис. 2. Изменение дифракционной картины при нитровании древесной целлюлозы непосредственно в кислотной смеси б в зависимости от степени замещения γ (а) и после удаления нитрующих смесей (б). Кривая 0 — чистая целлюлоза $\gamma=0,3$ (1); 0,5 (2); 0,8 (3); 1,4 (4); 1,7 (5) и 2,2 (6)

Такое изменение рентгенодифрактограмм объясняется тем, что в начале имеется полимер (целлюлоза) (рис. 2, б, кривая 0), способный кристаллизоваться. В процессе реакции по мере замещения водорода гидроксильных групп на NO_2 , регулярность строения полимера нарушается, и соответственно способность кристаллизоваться резко снижается. На последних стадиях нитрования появляется способность к кристаллизации, обусловленная регулярностью строения НЦ (рис. 2, б, кривая 6).

Если целлюлозу растворить, а затем высадить из раствора, то обычно наблюдается переход целлюлозы из первой кристаллической модификации

Составы нитрующих смесей

Нитрующая смесь, №	Состав нитрующей смеси, мол. %			
	HNO_3	CH_2Cl_2	H_2SO_4	H_2O
1	57,4	42,6	—	—
2	84,4	15,6	—	—
3	100	—	—	—
4	60,9	—	39,1	—
5	38	—	40	22
6	22	—	32	46

во вторую. На рис. 3 (кривая 1) приведена дифрактограмма хлопковой целлюлозы II, полученной из раствора в кадоксене. Аналогичные переходы наблюдаются и при высаждении продуктов нитрования в начальных стадиях этерификации [5].

На рис. 3 (кривая 2) приведена дифрактограмма высажденного продукта в начальной стадии нитрования хлопковой целлюлозы в среде б. Видно, что в целлюлозе, находящейся в нитрующей смеси, происходит такой же переход целлюлозы I в целлюлозу II, как и в обычном растворителе. После высаждения, дифрактограммы, характерные для целлюлозы II, наблюдаются в тех случаях, когда процессы диффузии кислотной смеси в матрицу целлюлозы проходят быстро (благодаря хорошей растворяющей способности нитрующей смеси или хорошей «доступности» целлюлозы), и целлюлоза в начальной стадии сильно набухает, а глубина протекания химической реакции мала.

Нитрующая смесь выступает не только как химический агент, но является растворителем, растворяющая способность которого зависит от ее состава. Реакционная смесь в большинстве случаев представляет собой двухфазный раствор: одна фаза — высококонцентрированный раствор по-

лимера в кислоте, или, другими словами, раствор кислоты в полимере (набухшие частицы полимера, представляющие собой дисперсную фазу), другая фаза — кислотная смесь. Поэтому реакцию нитрования нельзя рассматривать как чисто гетерогенную. В большинстве реакционных смесей реакция нитрования скорее всего является гетерофазным, но гомогенным процессом [6] (гомогенно-гетерофазная реакция). Несмотря на то что в реакционной смеси имеются две фазы, реакция идет в фазе, представляющей собой высококонцентрированный раствор полимера. С улучшением качества кислотной смеси как растворителя реакция все больше смещается из гетерогенной в гомогенную область. В случае очень хорошего растворителя (трифторхлоруксусная кислота или нитрометан + HNO_3) реакция становится чисто гомогенной.

Растворяющая способность кислотной смеси может оказать существенное влияние на пригодность НЦ при дальнейшей переработке. С одной стороны, в кислотных смесях, являющихся хорошими растворителями,

нитрование должно проходить однородно во всех локальных участках полимера, т. е. продукты нитрования должны получаться однородными. С другой стороны, в хороших растворителях происходит сильное набухание полимера, которое приводит к уничтожению волокнистой и капиллярно-пористой структуры исходной целлюлозы. И после высаждения нитрата из нитрующей смеси получаются плотные ороговевшие частицы. Такие частицы в дальнейшем могут плохо пластифицироваться, что затруднит переработку НЦ в изделия на стадии формирования. Поэтому желательно подбирать систему кислотная смесь — целлюлоза так, чтобы при

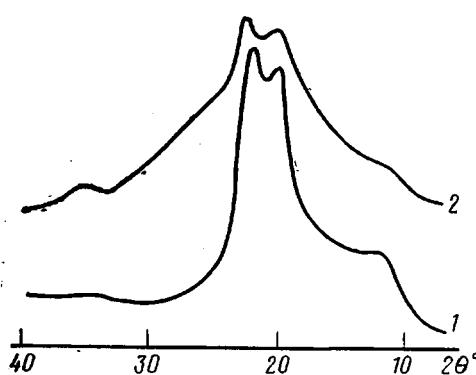


Рис. 3. Дифрактограммы хлопковой целлюлозы, полученной из раствора в кадоксено (1), и продукта нитрования хлопковой целлюлозы, высажденной в начальной стадии нитрования в среде 6 (2)

достаточно однородном процессе нитрования не происходило сильного набухания продуктов нитрования или на стадии высаждения (удаления кислотной смеси) пытаться создать рыхлую структуру НЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miles F. G. Cellulose Nitrate. London; Edinburgh, 1955. P. 435.
2. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.; Л., 1953. 678 с.
3. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М., 1974. 408 с.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Кн. 1. М., 1958. 431 с.
5. Петрапавловский Г. А., Васильева Г. Г., Волкова Л. А. // Журн. прикл. химии. 1964. Т. 37. № 9. С. 2008.
6. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969. 432 с.

Поступила в редакцию
15.09.88