

УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.82

© 1990 г. А. А. Чичиров, А. В. Кузнецов, Ю. М. Каргин,
В. В. Клочков, Г. Н. Марченко, Г. Г. Гарифзянов

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Изучено равновесие в системе нитраты целлюлозы — азотная кислота — вода. Синтезированы образцы, относящиеся к равновесным условиям при 293 К, и определен их мономерный состав методом ЯМР ^{13}C высокого разрешения. Рассчитаны константы равновесия реакций замещения в элементарном звене целлюлозы. Построена диаграмма распределения мономерного состава относительно концентрации азотной кислоты в условиях равновесия.

Развитие ЯМР ^{13}C высокого разрешения для анализа мономерного состава частично замещенных нитратов целлюлозы (НЦ) дает возможность более детально рассмотреть ряд аспектов их синтеза и строения.

Авторы работ [1—3] относят реакцию нитрования целлюлозы (Ц) к равновесной, однако отмечают, что достижение равновесия сильно затруднено вследствие гетерогенного характера процесса и наличия в Ц областей с ограниченной доступностью. Это обстоятельство требует применения особых приемов для устранения влияния, в частности, стадий транспорта.

В настоящей работе предпринята попытка на основе данных ЯМР ^{13}C о мономерном составе НЦ [4, 5] количественно охарактеризовать равновесие в системе НЦ — азотная кислота — вода.

Образцы НЦ, полученные в условиях равновесия, для краткости в дальнейшем будут называться «равновесными».

Для получения равновесных НЦ были использованы две методики: 1 — литературная [1—3] и 2 — предложенная в настоящей работе. Согласно методике 1, равновесные образцы НЦ получали многократным жидкофазным нитрованием Ц в растворах азотной кислоты одного и того же состава [1, 2]. Для образцов с общей степенью замещения $\geq 1,8$ использовали промежуточное переосаждение из ацетонового раствора [3], позволяющее достичь большей степени равномерности. При концентрации кислоты 78—82% нитрование сопровождалось частичным или полным растворением образца. Растворенную часть НЦ высаждали из реакционной смеси избытком холодной воды.

По методике 2 равновесные НЦ получали многократным нитрованием Ц в газовой фазе над растворами азотной кислоты. По обеим методикам получены удовлетворительно согласующиеся результаты, однако для образцов с низкой степенью замещения «газофазная» методика 2 оказалась более удобной. Газофазной эту реакцию можно назвать только условно, поскольку фактически нитрование осуществляется кислотой, конденсирующейся на поверхности волокна.

Газофазное нитрование проводили в герметичном термостатируемом сосуде. Образцы помещали на металлической сетке на 3—4 см выше поверхности азотной кислоты. Давление нормальное, температура 293 К. Нитрованные образцы промывали в избытке холодной дистиллированной воды до нейтральной реакции. При переосаждении образца, готовили $\sim 1\text{--}2\%$ -ный ацетоновый раствор, который затем медленно выливали в избыток дистиллированной воды. Образовавшийся волокнистый осадок промывали в дистиллированной воде и высушивали под вакуумом при 353 К. Аналитически содержание азота в образцах НЦ определяли потенциометрическим титрованием раствором сульфата железа (II) в серной кислоте. Количество кислоты, удерживаемой образцом при газофазном нитровании, определяли весовым методом, а состав кислоты — кислотно-основным титрованием.

Как при жидкофазном, так и при газофазном нитровании равновесие предполагали достигнутым, как только прекращалось изменение степени замещения НЦ при последующем нитровании.

Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения снимали для растворов НЦ в ДМСО. По ним проведен расчет мономерного состава образцов. Условия записи спектров

Таблица 1

Степень замещения и мономерный состав * нитратов целлюлозы, полученных в условиях равновесия с азотной кислотой при 293 К

[HNO ₃], вес. %	Результаты химического анализа		Мономерный состав и γ ₀								
	[N], %	γ ₀	Ц	МНЦ	2,6-ДНЦ	3,6-ДНЦ	ТНЦ	γ ₁	γ ₂	γ ₃	γ ₄
96,7	13,75	2,85									
92,5	13,40	2,72	—	0,033	0,220	0,095	0,652	1,00	0,872	0,747	2,62
90,8	13,02	2,60	—	0,110	0,330	0,130	0,430	1,00	0,760	0,560	2,32
89,7	12,56	2,44	—	(0,01)	0,255	0,350	0,155	0,230	(0,99)	0,580	0,358
88,4	12,12	2,31	—	0,370	0,317	0,160	0,133	(0,98)	0,450	0,293	1,723
87,0	11,52	2,13	—	0,658	0,047	0,800	0,093	0,040	(0,02)	0,953	0,113
85,0	10,87	1,935	—	0,069	0,065	0,065	0,065	(0,017)	0,809	0,086	0,082
84,5	10,35	1,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
84,0	10,06	1,72	(0,02)	—	—	—	—	—	—	—	—
79,5	7,67	1,182	—	—	—	—	—	—	—	—	—
79,2	7,20	1,083	—	—	—	—	—	—	—	—	—
77,0	6,65	0,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* При содержании мономерной формы на уровне, близком к порогу обнаружения (0,01), ее доля приводится в скобках.

как в работе [5]. Отличия состояли в том, что при записи спектров в настоящей работе величина накопления сигнала достигала 15·10⁴. Это позволило повысить точность определения мономерного состава.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по мономерному составу и степени замещения образцов, находившихся в равновесии с кислотой определенного состава. Значения степеней замещения, полученные химическим методом и рассчитанные из данных ЯМР ¹³C, практически совпадают.

Для расчета констант равновесия отношение активностей молекулярных форм HNO₃ и H₂O в растворе определяли из отношений их парциальных давлений [2, 6] над раствором.

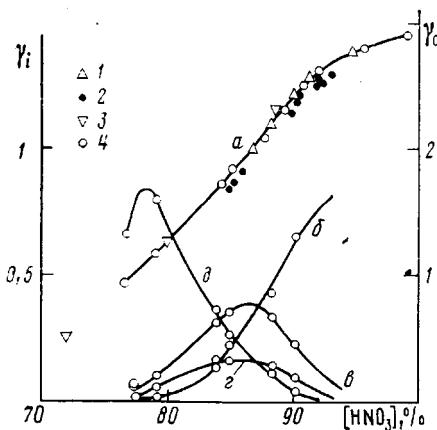
На рисунке представлена зависимость общей степени замещения γ₀ в образцах НЦ от концентрации азотной кислоты, находящейся в контакте с НЦ. Здесь же приведены данные по γ₀ равновесных образцов, ранее описанных в литературе. Видно, что γ₀ полученных образцов хорошо согласуются с литературными. Кроме того, отсутствие изменения γ₀ при последующих контактах с кислотой дает основания считать, что полученные образцы НЦ находятся в равновесии с кислотой указанного состава.

Спектры ЯМР ¹³C равновесных образцов в целом подобны ранее описанным спектрам образцов НЦ, полученных в кислотных нитрующих смесях [4, 5]. Как и в ранее описанных спектрах, проявляются сигналы только пяти из восьми возможных мономерных фрагментов: целлюлоза, 6-мононитроцеллюлоза (МНЦ), 2,6- и 3,6-динитроцеллюлоза (2,6-ДНЦ и 3,6-ДНЦ), 2,3,6-тринитроцеллюлоза (ТНЦ) (табл. 1).

Различие между равновесными и неравновесными образцами заключается в количественном соотношении между долями мономерных фрагментов.

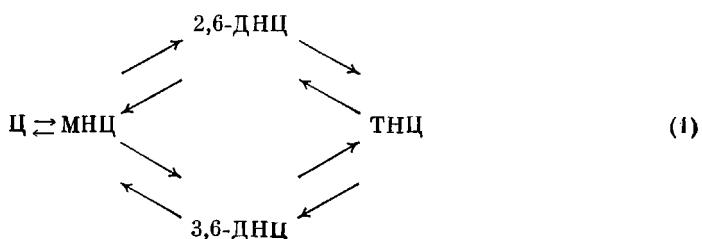
Рассматривая систему НЦ – HNO₃ – H₂O за сравнительно короткий период времени контакта (достаточный, чтобы установилось равновесное значение γ₀), полагаем, что процессами деполимеризации и окисления НЦ можно пренебречь. При этом в равновесном состоянии система НЦ – HNO₃ – H₂O представляет собой набухшую полимерную матрицу, пространство между макромолекулами в которой заполнено молекулами HNO₃ и H₂O, что обеспечивает доступность всех групп ОН. При контакте с избытком охлажденной воды происходит фиксация равновесной химической структуры НЦ. Предполагается, что при быстрой замене среды мономерный состав НЦ не изменяется.

С учетом возможности определения мономерного состава НЦ реакцию взаимодействия многоатомного спирта (целлюлоза) и HNO₃, можно представить как серию обратимых последовательных и одной параллельной



Зависимость общей степени замещения γ_0 и доли мономерных форм γ_i НЦ от концентрации азотной кислоты в условиях равновесия. Экспериментальные данные работ [1] (1), [2] (2), [3] (3) и настоящей работы (4). Линии отвечают значениям γ_0 (а), ТНЦ (б), 2,6-ДНЦ (в), 3,6-ДНЦ (г) и МНЦ (д), рассчитанные по уравнениям (2)–(6)

реакции относительно элементарного целлюлозного звена



Выражения для констант равновесия можно записать

$${}^{\text{п}}\text{K}_6 = \frac{[\text{МНЦ}] \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{[\text{Ц}] \cdot a(\text{HNO}_3)} \quad (2)$$

$${}^{2,6}\text{K}_6 = \frac{[2,6\text{-ДНЦ}] \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{[\text{МНЦ}] \cdot a(\text{HNO}_3)} \quad (3)$$

$${}^{3,6}\text{K}_6 = \frac{[3,6\text{-ДНЦ}] \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{[\text{МНЦ}] \cdot a(\text{HNO}_3)} \quad (4)$$

$$\text{тнц}\text{K}_6 = \frac{[\text{ТНЦ}] \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{[2,6\text{-ДНЦ}] \cdot a(\text{HNO}_3)} \quad (5)$$

$$\text{тнц}\text{K}_6 = \frac{[\text{ТНЦ}] \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{[3,6\text{-ДНЦ}] \cdot a(\text{HNO}_3)}, \quad (6)$$

где в квадратных скобках указаны доли соответствующих мономерных фрагментов, $a(\text{H}_2\text{O})$ и $a(\text{HNO}_3)$ – активности воды и азотной кислоты соответственно. Расчет констант равновесия по формулам (2)–(6) был выполнен с использованием экспериментальных данных по мономерному составу равновесных образцов (табл. 1) и значений активности H_2O и HNO_3 , взятых из работы [6]. Результаты приведены в табл. 2. С использованием рассчитанных значений констант равновесия построена диаграмма зависимости γ_i и γ_0 НЦ от концентрации HNO_3 (рисунок). Величина γ_0 связана с долей соответствующих мономерных фрагментов следующим образом:

$$[\text{Ц}] + [\text{МНЦ}] + [2,6\text{-ДНЦ}] + [3,6\text{-ДНЦ}] + [\text{ТНЦ}] = 1 \quad (7)$$

$$3[\text{ТНЦ}] + 2[2,6\text{-ДНЦ}] + 2[3,6\text{-ДНЦ}] + [\text{МНЦ}] = \gamma_0 \quad (8)$$

На рисунке отчетливо проявляются области существования мономерных форм НЦ. Так, в диапазоне концентраций 75–80% HNO_3 преобладает (с максимумом накопления при $\sim 78\%$ HNO_3) МНЦ. В 80–90% HNO_3 наиболее устойчивы ДНЦ, выше 90% – ТНЦ.

Таблица 2

Расчетные значения констант равновесия реакции нитрования целлюлозы азотной кислотой при 293 К

[HNO ₃], вес.%	$\frac{a(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{HNO}_3)}$ из работы [6]	γ_0	$\frac{\pi}{6}K$	$\frac{\pi}{2,6}K$	$\frac{\pi}{3,6}K$	$\frac{\pi}{\text{THЦ}}K$	$\frac{\pi}{\text{THЦ}}K$
90,8	0,0417	2,62	—	0,280	0,120	0,120	0,290
88,4	0,0832	2,32	—	0,250	0,100	0,110	0,280
85,0	0,2090	1,955	—	0,290	0,130	0,190	0,310
84,0	0,2510	1,723	—	0,220	0,110	0,110	0,210
79,2	0,6380	1,126	10,9	0,070	0,080	—	—
77,0	1,0000	0,98	3,45	0,105	0,099	0,262	0,246
Средние значения		$\sim 7,0$	0,20	0,10	0,16	0,27	

Вместо доли мономерных фрагментов при описании равновесий можно использовать парциальные степени замещения. В этом случае соотношения для констант равновесия будут записаны как

$$K(6) = \frac{\gamma_6 \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{(1 - \gamma_6) \cdot a(\text{HNO}_3)} \quad (9)$$

$$K(2) = \frac{\gamma_2 \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{(1 - \gamma_2) \cdot a(\text{HNO}_3)} \quad (10)$$

$$K(3) = \frac{\gamma_3 \cdot a(\text{H}_2\text{O})}{(1 - \gamma_3) \cdot a(\text{HNO}_3)}, \quad (11)$$

где γ_6 , γ_2 и γ_3 — парциальные степени замещения у 6-го, 2-го и 3-го углеродных атомов глюкопиранозного звена соответственно. По данным парциальных степеней замещения (табл. 1) и отношению активностей азотной кислоты и воды средние значения составляют $K(6)=12,6$, $K(2)=0,26$, $K(3)=0,12$.

При расчете констант равновесия по формулам (2)–(6) вместо отношения активностей можно использовать отношение парциальных давлений HNO₃ и H₂O над растворами. Такие расчеты проведены и соответствующие константы также выдерживают постоянство во всей исследованной области γ_0 и концентраций HNO₃.

Для сравнительной оценки термодинамической устойчивости различных мономерных фрагментов удобно использовать отношения констант равновесия, что позволяет исключить активности HNO₃ и H₂O. Из приведенных данных видно, что значения отношения констант сохраняются с удовлетворительной точностью постоянными при изменении состава среды в допустимых пределах и общей степени замещения γ_0 .

$$\frac{\frac{\pi}{6}K}{\frac{\pi}{2,6}K} = \frac{[\text{МНЦ}]^2}{[\text{Ц}][2,6\text{-ДНЦ}]} = 146, \quad \frac{\frac{\pi}{6}K}{\frac{\pi}{3,6}K} = \frac{[\text{МНЦ}]^2}{[\text{Ц}][3,6\text{-ДНЦ}]} = 340$$

$$\frac{\frac{\pi}{2,6}K}{\frac{\pi}{3,6}K} = \frac{[2,6\text{-ДНЦ}]}{[3,6\text{-ДНЦ}]} = 2,3 \pm 0,3, \quad \frac{\frac{\pi}{3,6}K}{\frac{\pi}{\text{THЦ}}K} = \frac{[3,6\text{-ДНЦ}]^2}{[\text{МНЦ}][\text{THЦ}]} = 0,43 \pm 0,09$$

$$\frac{\frac{\pi}{2,6}K}{\frac{\pi}{\text{THЦ}}K} = \frac{[2,6\text{-ДНЦ}]^2}{[\text{МНЦ}][\text{THЦ}]} = 2,2 \pm 0,15$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miles F. D. Cellulose Nitrate. Ch. 2. L., 1955.
2. Chedin J., Tribot A., Feneant S. // Compt. Rend. 1948. V. 226. № 25. P. 2068.
3. Trommel J. // Chemie et industrie. 1961. V. 86. № 3. P. 246.
4. Wu T. K. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 74.

5. Клочков В. В., Чичиров А. А., Чернов П. П., Аганов А. В., Каргин Ю. М., Ильясов А. В., Гарифзянов Г. Г., Марченко Г. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1163.
6. Chedin J., Tribot A., Vandoni R. // Compt. Rend. 1948. V. 226. № 21. P. 1722.

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

Поступила в редакцию
14.10.88

A. A. Chichirov, A. V. Kuznetsov, Yu. M. Kargin, V. V. Klochkov,
G. N. Marchenko, G. G. Garifzyanov

EQUILIBRIUM IN THE CELLULOSE NITRATES — NITRIC
ACID SYSTEM

S u m m a r y

Equilibrium in the cellulose nitrates — nitric acid — water system has been studied. The samples being in the equilibrium state at 293 K were synthesized, and their monomer composition was determined by the high-resolution ^{13}C NMR method. The constants of the equilibrium of reactions of substitution in the repeating unit of cellulose were calculated. The diagram of the monomer composition distribution relatively to the nitric acid concentration in conditions of the equilibrium was derived.