

УДК 541.(64+127):547.458.82:546.226-325

© 1991 г. Б. А. Лурье, З. Т. Валишина, Б. С. Светлов

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  
НИТРОЦЕЛЛЮЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Установлены основные кинетические закономерности денитрации и деструкции нитроцеллюзы при ее гетерофазном превращении под действием  $H_2SO_4$ . Процесс идет преимущественно внутри волокна нитроцеллюзы. Деструкция протекает гораздо медленнее денитрации и с более слабой зависимостью скорости от кислотности среды. Температурные зависимости денитрации и деструкции близки. По закономерностям деструкции нитроцеллюзоза — типичное производное целлюзозы, а по денитрации — такой же нитроэфир, как и низкомолекулярные соединения. Рассмотрено развитие вторичных окислительно-восстановительных процессов при кислом гидролизе. Измерена кинетика газовыделения и изменения УФ-спектра жидкой фазы, который несет информацию о растворении нитроцеллюзозы и ее окисленных производных.

Кислотный гидролиз нитроцеллюзозы (НЦ) — один из основных побочных процессов, протекающих при ее получении, во многом определяющий качество готового продукта. Его кинетические закономерности, позволяющие количественно прогнозировать превращение, оставались до сих пор неизвестными. Особенностью процесса является его гетерофазность. Он может идти на поверхности волокна, внутри его и в объеме жидкой фазы (раствор НЦ). В настоящей работе исследована денитрация и деструкция НЦ, при действии 0,2–60%-ной  $H_2SO_4$ .

Сведения о кинетике денитрации получены при небольших степенях превращения (<1%), когда вторичные окислительно-восстановительные реакции еще не развиваются интенсивно. Скорость денитрации контролировали по накоплению  $NO_3^-$  в жидкой фазе, измеряя его по УФ-спектрам на основании предварительных параллельных фотометрических определений  $NO_3^-$  с помощью 3,5-ксиленола [1].

УФ-спектр жидкой фазы, наблюдаемый после пребывания в ней НЦ, существенно отличается от спектра  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  и нитроэфира значительным поглощением в длинноволновой области при  $\lambda > 250$  нм (рис. 1). Это поглощение в виде плеча на ниспадающей кривой является следствием растворения в кислоте окисленных продуктов, образующихся как еще при изготовлении НЦ, так и в ходе ее гидролиза. Независимое определение  $NO_3^-$  позволяет выделить их спектр и установить закономерности его изменения. При протекании процесса в воде и в разбавленной  $H_2SO_4$  внешний вид спектра почти не меняется и нарастает только его оптическая плотность  $D$ . Здесь величина  $A = D_{220}/D_{260} = 10$ . В относительно концентрированной кислоте ( $\geq 50\%$ )  $A = 5$ , так как поглощение в длинноволновой области спектра становится больше. Содержание  $NO_3^-$  в растворе находили по значениям  $D_{220}$ , используя  $D_{260}$  (где  $NO_3^-$  практически не поглощает) для количественной оценки вклада растворяющихся органических продуктов по величине  $A : C_{NO_3^-} = \frac{(D_i - D_0)_{220} - A(D_i - D_0)_{260}}{D_{260}}$ .

$$\varepsilon_{NO_3^-(220)} = 1$$

Из-за развития вторичных окислительно-восстановительных реакций с участием первично образующейся  $HNO_3$  в газовой фазе может появляться  $NO_2$ , а на спектре жидкости максимум при 280 нм, обусловленный накоплением карбонильных соединений [2]. По этой причине скорость увеличения оптической плотности может на определенном этапе возрастать в 2–3 раза, оставаясь далее постоянной. Для снижения роли окисления в концентрированные растворы кислоты вводили мочевину. Она препятствует накоплению  $NO_2$ , но не ликвидирует полностью образования окисленных производных целлюзозы.

УФ-спектр жидкости несет информацию о растворимости НЦ. Нитроэфирные группировки поглощают преимущественно в коротковолновой области спектра:  $\varepsilon_{\text{нэ}(230)} = 210$ ,  $\varepsilon_{\text{нэ}(280)} = 9$  л/моль·см [3]. Количественный состав и коэффициенты экстинк-

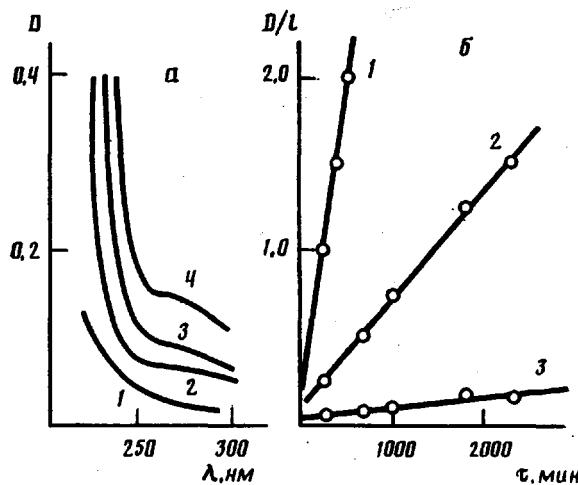


Рис. 1. Изменение УФ-спектра водной фазы при гидролизе 6 г пироксилина № 1 (13,5% N) в 180 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 60° (а) и кинетика нарастания оптической плотности раствора кислоты при  $\lambda=220$  (1), 230 (2) и 260 нм (3) (б). а: 1 – исходный спектр снят после 40 мин пребывания НЦ в кислоте при 20°. 2–4 – спектры, наблюдаемые через 115 (2), 390 (3) и 1850 мин (4) превращения ( $l=1$  см)

ции в окисленных производных НЦ точно неизвестны. Но ими можно задаться (например,  $\varepsilon_{\text{ок.гр}}(230)=100$ ,  $\varepsilon_{\text{ок.гр}}(280)=200$  л/моль·см), опираясь на известные спектры окисленных целлюлоз [4, 5] и низкомолекулярных карбонильных соединений, образующихся при кислом и щелочном [6] гидролизе нитроэфиров. Щелочное омыление – один из основных источников примеси при изготовлении НЦ и нитроэфиров. Поглощение появляющихся при этом карбонильных соединений необычно велико вследствие их конденсации [7] с образованием непредельных группировок.

Выделяемый спектр органических продуктов ( $D_{\text{орг.пр}}=D-D_{\text{NO}_3^-}$ ) дает возможность оценить концентрацию нитроэфира и окисленных соединений в жидкой фазе, решая систему из двух линейных уравнений  $D_{\text{орг.пр}}(C_{\text{из}} \cdot \varepsilon_{\text{из}} + C_{\text{ок.гр}} \cdot \varepsilon_{\text{ок.гр}})l$  соответственно для 230 и 280 нм, где  $\varepsilon_{\text{из}}$  и  $\varepsilon_{\text{ок.гр}}$  сильно различаются. Точность таких оценок невелика из-за неопределенности в значениях  $\varepsilon_{\text{ок.гр}}$ . Но верхний предел растворимости виден четко по измеряемой величине  $D_{\text{орг.пр}}$ .

Опыты по денитрации НЦ проводили в колбе емкостью 500 мл в присутствии воздуха, перемешивая содержимое стеклянной мешалкой. Навеску НЦ меняли от 0,5 до 6 г. Начальное количество кислоты 150–250 мл. Объем пробы жидкости для анализа (5–15 мл) зависел от реализующейся степени превращения. Отобранный пробу очищали от взвеси НЦ на центрифуге при 6000 об/мин в течение 5–7 мин. Затем ее фильтровали под вакуумом через тefлоновую мембрану с размером пор 0,2–0,3 мкм. Общая продолжительность подготовки раствора к анализу ~0,5 ч.

Количество кислоты в колбе из-за отбора проб на анализ постепенно уменьшается. Это учитывается при нахождении истинного количества азотной кислоты  $a$ , выделяющейся к рассматриваемому моменту времени

$$a = \frac{(c_i \cdot V_{i(\text{общ})}) + \sum_{m_0} c_{i-1} \cdot V_{i-1}) \cdot M}{m_0} \left( \frac{\text{моль } \text{NO}_3^-}{\text{осново-моль } \text{НЦ}} \right),$$

где  $c_i$  – концентрация  $\text{NO}_3^-$  в последней пробе,  $V_{i(\text{общ})}$  – объем жидкости в колбе к моменту ее отбора,  $c_{i-1}$  – концентрация  $\text{NO}_3^-$  в предшествующих пробах,  $V_{i-1}$  – объем каждой из ранее отобранных проб,  $m_0$  – исходная навеска НЦ,  $M$  – молекулярная масса звена макромолекулы НЦ. Удельную скорость денитрации рассчитывали по начальной скорости процесса как моль  $\text{NO}_3^-$ /осново-моль НЦ·с.

Кинетику вторичных окисительно-восстановительных превращений измеряли по газовыделению в замкнутом объеме в отсутствие воздуха с помощью стеклянного манометра [8]. Навеска НЦ в этих опытах ~0,15 г, количество кислоты 5 мл. Образующиеся газы анализировали хроматографически в конце опыта.

Деструкцию НЦ исследовали в отдельной серии опытов. Их проводили в герметичных пробирках, перемешивая содержимое встряхиванием. При одноразовом взятии пробы на анализ навеска НЦ составляла 0,6 г, количество кислоты – 12 мл, при многократном – до 5 г на 120 мл раствора. Отобранный пробу НЦ отфильтровывали от кислоты, несколько раз промывали водой до нейтральной реакции и сушили 15–20 ч на воздухе, а затем под вакуумом ( $p=133$  Па) при 20° до постоянного веса образца.

Деструкцию измеряли вискозиметрически [9] по истечению ацетоновых растворов на вискозиметре Уббелоде (рабочий объем 3 мл, диаметр капилляра 0,5 мм). Поправку в определяемое значение удельной вязкости, учитывающую уменьшение

содержания азота в образце [11] в ходе гидролиза, не вводили из-за низких степеней превращения. Степень полимеризации (СП) рассчитывали [10] как  $SP_v = 100 \cdot [1]$ . Количество разрывов в макромолекуле находили, исходя из того, что процесс идет по закону случая [12]:  $r = (SP_0/SP_t) - 1$ . Удельную скорость деструкции определяли как

$$w_{уд} = \frac{r}{SP_{0,n} \cdot t} \left( \frac{\text{число разрывов}}{\text{осново-моль НЦ·с}} \right),$$

где  $SP_n = SP_v/n$  ( $n$  – коэффициент полидисперсности) [13]. По результатам контрольных определений  $SP_n$  методами скоростной седиментации и ГПХ величина  $n$  для исследованных образцов коллоксилина и пироксилина № 2 равна ~2, а для пироксилина № 1 – 3.

В большинстве случаев в выбранных условиях эксперимента  $HNO_3$  при гидролизе НЦ накапливается с постоянной скоростью. Небольшое ускорение процесса наблюдали только для коллоксилина при степенях превращения >0,3% и температурах >60°, когда  $C_{H_2SO_4} \geq 30\%$ . Измеряемая скорость пропорциональна навеске НЦ, практически не зависит от СП и  $S_{уд}$  образца (табл. 1), содержания азота в нем, степени перемешивания (60–900 об/мин), природы исходной целлюлозы (хлопковая или древесная) и способа ее нитрования (серно-азотной смесью или  $HNO_3$  в среде  $CH_2Cl_2$ ).

Влияние концентрации кислоты на скорость денитрации изучено на образце НЦ 1 (табл. 1) при 90° для разбавленных кислот (0,2–5%) и при 60° – для более концентрированных. Скорость процесса пропорциональна кислотности среды  $H_o$  (рис. 2). Но коэффициент пропорциональности между  $\lg w$  и  $H_o$  в отличие от гомогенного гидролиза более простых нитроэфиров в водных кислотах [3] меньше. В довольно кислых средах при  $H_o < 0$   $\lg w/H_o = 0,8$ . При  $H_o > 0$  скорость начинает меняться гораздо слабее:  $\lg w/H_o = 0,4$  из-за увеличения вклада параллельной реакции нейтрального гидролиза. При  $c_{H_2SO_4} < 0,2\%$  кислотный катализ уже не ощущим.

Влияние температуры на кинетику денитрации исследовали в 50%-ной  $H_2SO_4$  при 30–70° на образце НЦ 1

$$w_{уд} = 10^{9,3} \exp \left( - \frac{94800}{RT} \right) \left( \frac{\text{моль } NO_3^-}{\text{осново-моль НЦ·с}} \right)$$

и в 40%-ной  $H_2SO_4$ , при 40–60° на образце НЦ 6

$$w_{уд} = 10^{8,5} \exp \left( - \frac{91700}{RT} \right),$$

(величина  $E$  приведена в Дж/моль). Все экспериментальные результаты по действию  $H_2SO_4$  хорошо описываются единой температурной зависимостью скорости, если оперировать ее приведенным значением к соответствующей кислотности водной  $H_2SO_4$  (рис. 3):

$$w_{уд}/h_0^{0,8} = 10^{8,4 \pm 0,2} \exp \left( - \frac{104000 \pm 1500}{RT} \right) \left( \frac{\text{моль } NO_3^-}{\text{осново-моль НЦ·с}} \right)$$

Таблица 1

Некоторые характеристики исходных образцов НЦ и скорость их денитрации в 30%-ной  $H_2SO_4$  при 60°

| Образец, № | Марка исходной целлюлозы | Образец НЦ     | Содержание азота N, % | Степень полимеризации | Удельная поверхность $S_{уд}$ | $w_{уд}$ , моль $NO_3^-$ / осново-моль НЦ·с |
|------------|--------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|---|
| 1          | ЦА                       | Пироксилин № 1 | 13,48                 | 320                   | 4,0                           | 23; 22,7 *                                  |
| 2          | ЦА                       | »              | 13,37                 | 340                   | 5,4                           |   |
| 3          | РБ                       | »              | 13,29                 | 470                   | 10,7                          | 17  |
| 4          | РБ                       | »              | 13,41                 | 520                   | 5,3                           | 14; 18 *                                    |
| 5          | ЦА                       | »              | 13,3                  |                       | 6,9                           | 28  |
| 6          | ХЦ                       | Пироксилин № 2 | 12,34                 | 300                   | 2,4                           |   |
| 7          | ХЦ                       | Коллоксилин    | 12,08                 | 660                   | 1,5                           | 25  |
| 8          | ХЦ                       | »              | 11,9                  | 30                    | 2,3                           | 25; 27 *                                    |

\* Анализ  $NO_3^-$  выполняли с помощью 3,5-ксиленола.

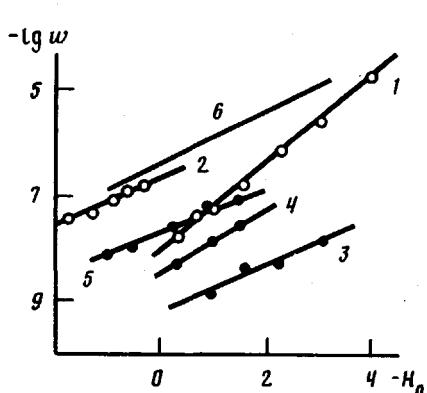


Рис. 2

Рис. 2. Влияние кислотности водной фазы на скорость денитрации ( $\text{с}^{-1}$ ) пироксилина № 1 (13,5% N) при 60 (1) и 90° (2) и скорость деструкции образца с N=13,37% при 60 (3), 80 (4) и 95° (5). 6 – аналогичная зависимость для процесса деструкции целлюлозы в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [17] пересчитана с 50 на 60° по величине  $E=117$  кДж/моль

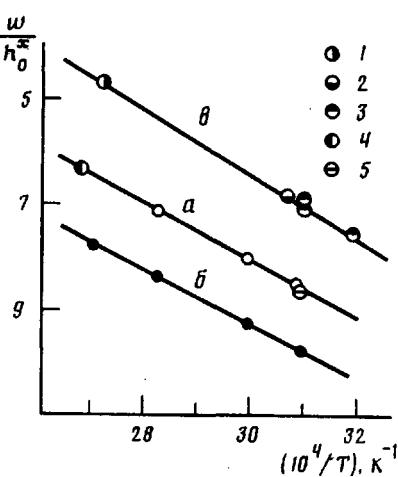


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость скорости денитрации (а) и деструкции (б) НЦ в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в сравнении со скоростью деструкции целлюлозы (б). 1 – данные работы [22], 2 – [21], 3 – [17], 4 – [16] и 5 – [15]

Этому же выражению отвечает превращение в разбавленных кислотах, если из наблюдаемой скорости вычесть скорость нейтрального гидролиза НЦ [14], и подчиняются данные других авторов по гидролизу высокоазотной НЦ ( $N=14\%$ ) в 4,7 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50° [15] и коллоксилина в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 100° [16].

Деструкцию изучали на образце НЦ 2 при 50–95° в диапазоне  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1-50\%$ . Падение вязкости ацетоновых растворов НЦ в ходе ее гидролиза происходит с постоянной скоростью. Соответственно меняется СП образца и возрастает число разрывов макромолекулы. Скорость деструкции на рассматриваемом этапе превращения практически постоянна. Ее зависимость от концентрации кислоты (рис. 2) оказывается более слабой, чем для процесса денитрации:  $\lg w/H_0=0,5$ . Такое же отношение  $\lg w/H_0$  характерно для гидролиза целлюлозы в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [17], но реакция с ней идет на 3 порядка быстрее. При 95° катализ деструкции кислотой не ощущается при  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1\%$ . С понижением температуры это происходит при меньших концентрациях. Температурная зависимость приведенной скорости деструкции НЦ (рис. 3) следует уравнению

$$w/H_0^{0,5} = 10^{6,53 \pm 0,29} \exp\left(-\frac{100000 \pm 2000}{RT}\right) \left(\frac{\text{разрыв}}{\text{осново-моль НЦ·с}}\right)$$

Вид УФ-спектра жидкой фазы несколько меняется в зависимости от природы исследуемого образца НЦ, содержания в нем окисленных примесей и кислотности среды. С увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поглощение в длинноволновой области спектра возрастает,  $D_{280}/D_{230}$  становится больше. Количество органических продуктов, растворяющихся в 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в десятки раз выше, чем в воде. Подобная же картина отмечается и с повышением степени превращения в ходе гидролиза. Это свидетельствует о том, что денитрация сопровождается частичным окислением. Температурная зависимость скорости накопления окисленных продуктов в жидкой фазе не описывается в координатах уравнения Аррениуса одной прямой линией (рис. 4). При температурах ниже 50° она искривляется в сторону больших значений скоростей. За счет этого при комнатной температуре поглощение от  $\text{NO}_3^-$  и от растворяющихся органических продуктов при 280 нм становятся соизмеримыми. Но скорость денитрации даже в этих условиях остается существенно большей, так как  $\varepsilon_{\text{NO}_3^-} \ll \varepsilon_{\text{ок.гр.}}$ .

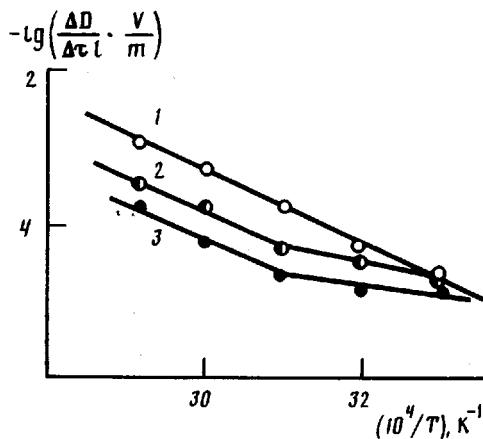


Рис. 4. Температурная зависимость скорости нарастания приведенной оптической плотности водной фазы при химическом превращении пироксилина № 1 (13,5% N) в 50%-ной  $H_2SO_4$ : 1 — поглощение  $NO_3^-$  при 230 нм, 2 — поглощение всех остальных растворяющихся продуктов при этой же длине волн, 3 — общее поглощение при 280 нм

Развитию интенсивных окислительных превращений с образованием газов предшествует индукционный период  $\tau_{\text{инд}}$ , когда газовыделения практически нет. Изменение  $\tau_{\text{инд}}$  с температурой в 50%-ной  $H_2SO_4$  (табл. 2) описывается уравнением:  $\lg \tau = \frac{4450}{T} - 10,77$ , когда  $\tau$  измеряется в минутах. Величина  $E$  процесса, ответственного за продолжительность индукционного периода, составляет 95 кДж/моль. Для газообразования характерен выход на стационарный режим, где скорость постоянна. Изменение ее (по количеству  $\sum N$  в газах) с температурой описывается выражением

$$w_{\text{уд}} = 10^{11,52 \pm 0,74} \exp\left(-\frac{104300 \pm 4800}{RT}\right) \left(\frac{\text{моль } \Sigma N}{\text{осново-моль НЦ} \cdot \text{с}}\right)$$

Состав газов при  $60^\circ$  к моменту выделения  $10 \text{ см}^3/\text{г}$  следующий:  $NO - 57$ ,  $N_2O - 8$ ,  $N_2 - 14$ ,  $CO - 3$  и  $CO_2 - 13\%$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что химическое превращение НЦ в водной  $H_2SO_4$  идет преимущественно внутри ее волокна. Измеряемая скорость гораздо выше той, которую давал бы растворенный в кислоте нитроэфир [3] при максимально возможном его содержании, соответствующем оптической плотности минеральной фазы. Роль реакции на поверхности волокна ничтожна, так как  $S_{\text{уд}}$  образца не влияет на скопление газов.

Таблица 2

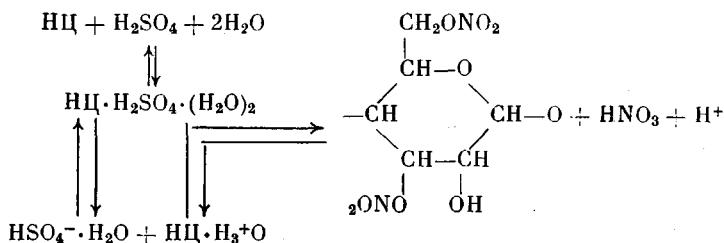
Газовыделение при химическом превращении НЦ (образец 1) в 50%-ной  $H_2SO_4$   
и кинетика денитрации ее в этих условиях

| $T^\circ$ | Продолжительность опыта $\tau$ , мин | Газовыделение             |  |                                  | Гидролиз   |   |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------|--|----------------------------------|--|---|
|           |                                      | $\tau_{\text{инд}}$ , мин | $w \cdot 10^6$ , моль/осново-моль НЦ·с | $\Sigma N$ , моль/осново-моль НЦ | $w \cdot 10^6$ , моль $NO_3^-$ /осново-моль НЦ·с | количество $HN_3^*$ , моль/осново-моль НЦ |
| 50        | 2750                                 | 1000                      | 0,22                                   | 0,2                              | 0,11   | 0,17 (0,063)                              |
| 60        | 740                                  | 415                       | 0,5                                    | 0,12                             | 0,34   | 0,15 (0,085)                              |
|           |                                      | 870                       |  | 0,16                             |  | 0,18                                      |
| 70        | 340                                  | 120                       | 1,72                                   | 0,12                             | 0,68   | 0,14 (0,05)                               |
| 80        | 128                                  | 50                        | 5,74                                   | 0,3                              | 1,78   | 0,14 (0,053)                              |
| 90        | 47                                   | 18                        | 14,2                                   | 0,29                             | 4,37   | 0,12 (0,047)                              |

\* В скобках — в конце индукционного периода.

рость. Наблюдаемая  $w_{ud}$  денитрации НЦ существенно меньше характерной для гомогенного гидролиза нитроэфиров в кислоте [3]. Это согласуется с известными сведениями по влиянию среды при переходе от воды к нитроэфиру [18]. Линейная зависимость скорости процесса от кислотности водной фазы указывает на то, что превращение идет через протонированную форму субстрата. То, что отношение  $\lg w/H_0 < 1$ , может быть связано с непропорциональным переходом кислоты и воды из минеральной в органическую фазу при разных  $H_0$ , с особенностями диссоциации кислоты и протонирования эфира в ней, а также с активным участием воды в кинетически ведущей стадии гетеролиза.

При протекании реакции в среде нитроэфира скорость зависит от его строения, увеличиваясь с ростом индуктивного воздействия соседних заместителей [18]. По этой причине для НЦ следует ожидать понижения скорости при уменьшении содержания нитратных групп. Если химическую структуру НЦ характеризовать по аналогии с другими нитроэфирами величиной  $\sigma_{cp}^*$ , то разница в скоростях превращения между коллоксилином ( $\sigma_{cp}^*=0,63$ ) и пиroxилином № 1 ( $\sigma_{cp}^*=0,72$ ) должна быть небольшой (~2 раза). В действительности же скорости практически одинаковы. Это может быть следствием компенсации изменения константы скорости обратным изменением растворимости кислоты (ее концентрации) в волокне, а также следствием небольшой разницы в содержании наиболее реакционноспособного соединения — тринитрата целлюлозы в исследуемых образцах НЦ, несмотря на различия в суммарном содержании азота.

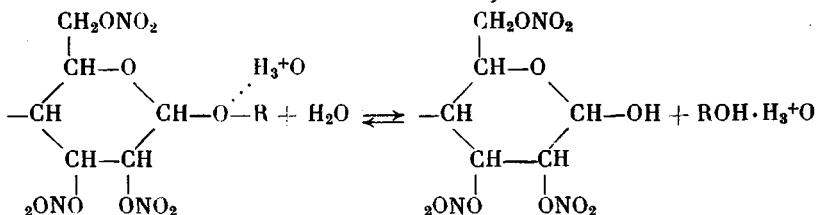


Накапливающаяся при гидролизе  $\text{HNO}_3$  в присутствии легко окисляющихся функциональных групп НЦ обладает ограниченной стойкостью. Распад ее ускоряется с появлением  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}$ . Под их влиянием сильно увеличивается скорость окисления за счет действия  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}^+$  [19]. Поэтому на определенном этапе кислого гидролиза наступает ускорение выделения газов в виде продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) и окисления органических соединений ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Окислительная функция  $\text{HNO}_3$  видна еще до начала газообразования по накоплению окисленных производных целлюлозы. Стационарность режима газовыделения обусловлена, по-видимому, равновесным содержанием нитрозирующих агентов, зависящим от температуры и концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость выделения  $\sum \text{N} = 2\text{N}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + \text{NO}$  в виде газов оказывается в 2–3 раза больше скорости гидролиза НЦ. Больше ожидаемой получается и степень превращения, когда ее величина начинает превышать 0,2 моль  $\sum \text{N}/\text{осново-моль НЦ}$  (табл. 2). Это может свидетельствовать о реализации еще одного параллельного пути разрушения нитроэфира через его гетеролитическое нитрозирование [18].

Деструкция НЦ при кислом гидролизе идет значительно медленнее денитрации. Этот вид химического превращения НЦ обусловлен ее свойствами как производного целлюлозы. Зависимость скорости от кислотности среды существенно более слабая, чем при денитрации. Вероятно, в кинетически определяющей стадии гетеролиза протонированной ацетальной

<sup>1</sup>  $\sigma_{cp}^* = \sum \sigma_N^*/Z$ ,  $\sigma_N^* = \sum (0,36^k \sigma_i^*)$ , где  $\sigma_i^*$  — величина  $\sigma^*$  каждой электроотрицательной функциональной группы;  $k$  — коэффициент, показывающий, у какого углеродного атома относительно реакционного центра находится заместитель; 0,36 — коэффициент затухания индуктивного эффекта;  $z$  — число нитратных групп в молекуле;  $\sigma_N^*$  — сумма индуктивных эффектов на каждую нитратную группу.

связи участвует вода.



Гораздо меньшая скорость деструкции НЦ по сравнению с целлюлозой (рис. 3) может быть связана с ингибирующим влиянием электроотрицательных заместителей на реакцию протонирования ацетальной связи. Подобный же эффект наблюдается и на триацетате целлюлозы [20].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miles D. L., Espejo C. // Analyst. 1977. V. 102. № 1. P. 104.
2. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л., 1985.
3. Лурье Б. А., Люгова Л. В. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 2. С. 407.
4. Treiber E. // Kolloid Z. 1953. В. 130. № 1. S. 39.
5. Schurs I., Kaempgen D. // Papier. 1963. В. 17. № 2. S. 556.
6. Capellos C., Fisco W. J. // Intern. J. Chem. Kinet. 1984. V. 16. № 9. P. 1009.
7. Каррер П. Курс органической химии. Л., 1960. С. 206, 222.
8. Гольбиндер А. И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. М., 1963.
9. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы. М., 1978.
10. Newman S., Loeb L. // J. Polymer Sci. 1953. V. 10. № 5. P. 463.
11. Lindsley C. H., Frank M. B. // Industr. and Engng Chem. 1953. V. 45. № 11. P. 2491.
12. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959.
13. Schors J., Haas J. // Cellulose Chem. Technol. 1970. В. 4. № 2. Р. 633.
14. Лурье Б. А., Валишина З. Т. // Тез. докл. 10-го Всесоюз. совещ. по химии реакций в твердом теле. Т. 1. Черноголовка, 1989. С. 59.
15. Desmaroux J. // Compt. rend. 1938. V. 206. P. 1483.
16. Панов В. П., Спичак В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 412.
17. Higgins H. G., Goldsmith V. // J. Polymer Sci. 1958. V. 32. № 1. P. 57.
18. Лурье Б. А., Светлов Б. С. // Тез. докл. V Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. «Кинетика химических реакций». Черноголовка, 1977. С. 59.
19. Ross D. S., Gu C. // Intern. J. Chem. Kinet. 1986. V. 18. № 11. P. 1277.
20. Цыганкова Н. Г., Капуцкий Ф. Н., Гринишан Д. Д. // Химия древесины. 1983. № 1. С. 70.
21. Staudinger H., Sorkin M. // Вег. 1937. В. 70. № 7. S. 1565.
22. Коваленок З. П. Отчет Усть-Каменогорского Гос. пед. ин-та. 1975. № Б 515111. 32 л.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
05.02.90

B. A. Lur'ye, Z. T. Valishina, B. S. Svetlov

#### KINETICS AND MECHANISM OF THE CHEMICAL TRANSFORMATION OF CELLULOSE NITRATE IN AQUEOUS SULFURIC ACID

#### Summary

The main kinetic regularities of denitration and degradation of CN in the course of its heterophase transformation under the action of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  have been studied. The reaction proceeds presumably inside the CN fiber. Degradation proceeds much slower than denitration and with the weaker dependence of the rate on the medium acidity. The temperature dependences for two processes are close. The regularities of degradation of CN characterize it as typical cellulose derivative, while those of denitration are the same as for the low-molecular nitroester. The development of secondary redox processes in the course of acidic hydrolysis is described. The kinetics of the gas release and of the change of the UV spectrum of the liquid phase giving the information about the CN and its oxidized derivatives dissolution has been measured.