

УДК 541.64:547.458.82

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА НЕОДНОРОДНОСТИ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО СОСТАВУ ЗВЕНЬЕВ

© 1995 г. В. И. Коваленко

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 06.04.94 г.

Разработан простой способ количественной оценки неоднородности НЦ по мономерному составу, основанный на расчетах мономерного состава предельно однородного (идеального) НЦ любой степени замещения. Мерой неоднородности НЦ по составу элементарных звеньев является сумма отклонений экспериментально измеренного мономерного состава НЦ от идеализированного для каждого вида замещения (незамещенных, моно-, ди- и тризамещенных глюкопиранозных звеньев) НЦ. Проанализированы все известные экспериментальные данные, полученные методом ЯМР ^{13}C высокого разрешения в растворе, и теоретические модели. Наиболее важным фактором, влияющим на неоднородность, является соотношение скоростей нитрования и транспорта нитрующего агента.

Эфиры целлюлозы со степенью замещения (СЗ) менее трех на один глюкопиранозный цикл представляют собой разнозвездные полимеры. В общем случае число типов звеньев равно восьми: незамещенное, три монозамещенных (2, 3, 6 – по месту присоединения заместителя), три дизамещенных (соответственно 23, 26, 36) и тризамещенное (236). Очевидно, что одной и той же степени замещения может удовлетворять большое разнообразие сочетаний из восьми типов звеньев, что должно отражаться на свойствах данного эфира целлюлозы.

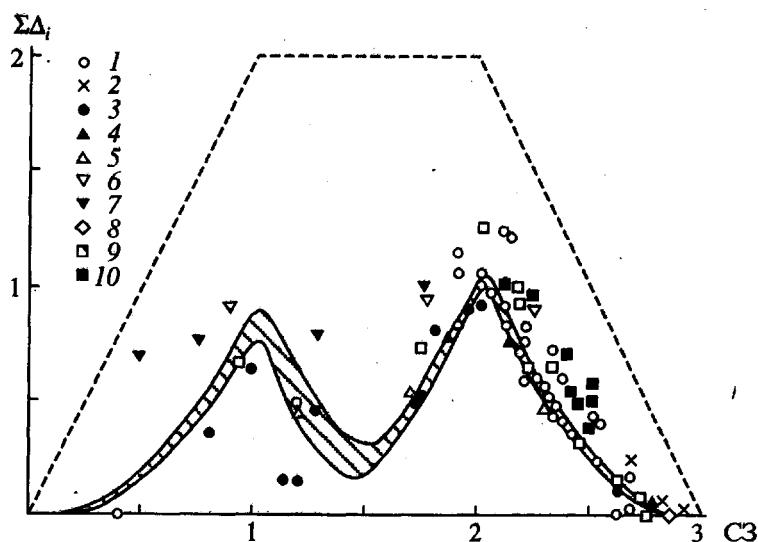
Метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в растворе позволяет надежно измерять соотношение всех типов замещения в эфирах целлюлозы [1, 2], в том числе нитратов целлюлозы (НЦ) [3 - 12]. Структурную неоднородность НЦ удобно рассматривать, используя три уровня по масштабу молекулярной организации [13]: по составу глюкопиранозных циклов разных типов замещения; по распределению разных звеньев по макромолекуле; по взаимному расположению цепей в матрице НЦ материала. Что касается первого уровня, то в связи с накоплением информации о составе звеньев разных типов замещения НЦ возникает вопрос об оценке их структурной однородности, причем необходимы общие, по возможности простые критерии, позволяющие сопоставлять данные разных авторов. К сожалению, ни один из известных способов [5, 14] не удовлетворяет этим требованиям из-за необходимости анализа сразу нескольких параметров. Отсутствие возможности сравнивать различные по методам получения образцы НЦ затрудняет поиск корреляционных зависимостей структура–свойство, столь важных для эфиров целлюлозы, в частности для НЦ.

В настоящей работе предлагается простой способ оценки неоднородности НЦ по составу

звеньев с разными типами замещения, который может быть использован для любого эфира целлюлозы. Суть его заключается в следующем. Принимается, что предельно однородным является НЦ, состав которого однозначно описывается, исходя только из сведений о его степени замещения. Например, при СЗ = 1.0 это мононитрат целлюлозы, при СЗ = 2.0 – динитрат и при СЗ = 3.0 – тринитрат целлюлозы. (В этом приближении не учитывается место замещения, т.е. под мононитратом целлюлозы объединяются 2-моно-, 3-моно- и 6-монозамещенные звенья, динитрат объединяет 23-, 26-, 36-дизамещенные звенья.) Для НЦ любой промежуточной степени замещения “идеальным” будет состав из звеньев двух видов. Например, при СЗ = 0.7 предельно однородный НЦ состоит из 70% мононитратных и 30% незамещенных глюкопиранозидных циклов; при СЗ = 1.5 НЦ будет иметь по 50% моно- и динитратных звеньев; при СЗ = 2.2 НЦ содержит соответственно 20% три- и 80% динитратных звеньев. Таким образом, получается легко рассчитываемый набор “идеальных” НЦ любой СЗ, с которым сравниваются экспериментально определенные парциальные составы различных видов замещения НЦ. Для этого вычисляется сумма отклонений $\sum \Delta_i$ (по модулю) содержания мономерных звеньев каждого вида замещения НЦ с данной СЗ от “идеального” предельно однородного НЦ той же СЗ

$$\Delta_i = |a_i^0 - a_i^e|,$$

где a_i^0 – доля звеньев данного вида для предельно однородного НЦ, a_i^e – экспериментально определенная доля звеньев того же вида. Рассчитываются также гипотетические предельно неоднородные НЦ, под которыми подразумеваются НЦ,



Суммы отклонений $\sum \Delta_i$ экспериментально измеренных мономерных составов НЦ, полученных нитрованием (1 - 8) и денитрованием (9, 10). 1 - в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ [3, 5 - 7, 9 - 12], 2 - смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [11], 3 - в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [7 - 9], 4 - в смеси $\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [6], 5 - в парах HNO_3 [7 - 9], 6 - в смесях $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$ [7], 7 - в смесях $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_4$ [15], 8 - в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ [4], 9 - в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [4, 7, 9], 10 - в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ [12]. Расчетные суммы отклонений $\sum \Delta_i$: сплошные кривые - согласно [16], верхняя кривая - при соотношении констант равновесия $K_6 : K_2 : K_3 = 10 : 1 : 1$, нижняя - при соотношении констант скорости $k_6 : k_2 : k_3 = 10 : 1 : 1$. Штриховая линия - расчетные суммы отклонений $\sum \Delta_i$ для предельно неоднородных образцов.

состоящие только из звеньев двух типов: три и незамещенных. Их состав также легко вычисляется исходя только из СЗ: $a_i'' = \gamma/3$, $a_n'' = 1 - a_i''$. Здесь $\gamma = \text{СЗ}$, a_i'' - доля тринитратных звеньев предельно неоднородного НЦ, a_n'' - соответствующая доля незамещенных звеньев. Суммы отклонений мономерного состава предельно неоднородных от "идеальных" НЦ (нанесены на рисунке штриховой линией) образуют "трапецию неоднородности", основание которой характеризует предельно однородные НЦ с $\sum \Delta_i = 0$, остальные три стороны ограничивают область существования различных по неоднородности мономерных составов НЦ.

Нами проанализированы все известные экспериментальные данные [3 - 12, 15], вычислены суммы отклонений и нанесены на график (рисунок). Еще в 1939 г. Сперлин [16] теоретически рассчитал доли всех видов замещения НЦ в зависимости от степени замещения; это было сделано в допущении неизменности кинетических параметров реакции нитрования, причем рассматривались как константы скорости, так и константы равновесия. В дальнейшем было показано [3, 6], что имеется неплохое согласие между рассчитанными и экспериментальными данными. Мы вычислили отклонения рассчитанных [16] мономерных составов НЦ от "идеальных" (рисунок): верхняя "двугорбая" кривая относится к расчету по константам равновесия, нижняя - по константам скорости. Полученные [6] кривые укладываются

в заштрихованный интервал. Хорошо видно, что большинство экспериментальных точек удовлетворительно ложится на расчетные кривые. Кроме того, имеются точки, лежащие ближе к "идеальному" составу, и точки, удаленные как от составов "идеальных", так и от рассчитанных Сперлиным. Наиболее неоднородные НЦ (точки, лежащие выше расчетных кривых) получены нитрованием древесной целлюлозы в виде бумажных частиц в смесях азотной кислоты и оксидов азота [7, 15]. Большая серия неоднородных НЦ получена нитрованием линта в виде бумаги в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ [5] и денитрованием азотной кислотой НЦ на основе хлопковой целлюлозы [4], причем чем глубже процесс денитрования исходного тринитрата целлюлозы (ТНЦ), тем выше неоднородность НЦ. Образец НЦ с СЗ = 0.92, который по однородности лежит на расчетной кривой (рисунок), получен денитрованием НЦ с СЗ = 1.41. Интересна серия образцов НЦ, денитрованных от ТНЦ одной и той же смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ с отбором проб во времени [12]. Все они имеют высокую неоднородность, за исключением образца с СЗ = 2.1, денитрованного в течение 7 сут (рисунок); именно для него авторы фиксируют разрушение морфологической структуры. Очевидно, это ведет к повышению доступности реакционных центров НЦ для денитрации, и однородность этого образца приближается к расчетной кривой. Среди исследованных нами образцов единственным, имеющим неоднородность, лежащую выше расчетных кривых,

оказался НЦ на основе древесной целлюлозы в виде частиц бумаги [6]. Вероятно, для всех наиболее неоднородных НЦ общим признаком является существенная разница между скоростью собственно нитрования (денитрования) и скоростью транспорта нитрующего (денитрующего) агента к реакционным центрам (пропитка, диффузия).

Наибольшая часть экспериментальных точек лежит в заштрихованный интервал кривых, рассчитанных, исходя из представлений о термодинамическом и кинетическом контроле процесса нитрования. Среди этих образцов находятся НЦ на основе хлопковой, древесной целлюлоз (в том числе бумажных частиц), полученные нитрованием в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, в парах азотной кислоты, денитрованием НЦ растворами азотной кислоты. Очевидно, что для них скорость транспорта нитрующего агента близка или меньше скорости нитрования, причем наблюдается хорошее соответствие с расчетными моделями [16]. Отметим, что различия между расчетными кривыми нивелируются, начиная с СЗ, равной двум и выше, поэтому для данного интервала теряется смысл дискуссий о кинетическом или термодинамическом контроле этерификации целлюлозы [2, 7], тогда как диффузионный контроль, судя по проведенному анализу, является определяющим.

Особенно интересны образцы НЦ, неоднородность которых мала. Основная их часть получена многократным нитрованием [8, 9]. Похоже, этот способ нитрования, существенно облегчающий доступ к гидроксильным группам, подчиняется несколько иным закономерностям, отличающимся от рассчитанных Сперлингом. Данные ЯМР для однородного НЦ с СЗ = 0.4 [3] с $\sum \Delta_i = 0$ получены на образце, не полностью растворившемся в DMSO-d_6 , отсюда его однородность оказалась завышенной.

В заключение подчеркнем, что предложенный способ облегчает установление корреляции однородности НЦ с их свойствами. Проведенные нами исследования обнаруживают, например, связь однородности НЦ с его растворимостью и пластифицируемостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усманов Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 691.
2. Reuben J. // Industrial Polysaccharides: Genetic Engineering, Structure / Property Relations and Applications / Ed. by Yalpani M. Amsterdam: Elsevier, 1987. P. 305.
3. Wu T.K. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 74.
4. Clark D.T., Stephenson P.J., Heatley F. // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1112.
5. Clark D.T., Stephenson P.J. // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1295.
6. 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.
7. Чичиров А.А., Кузнецов А.В., Клочков В.В., Каргин Ю.М., Марченко Г.Н., Гарифзянов Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 286.
8. Чичиров А.А., Кузнецов А.В., Каргин Ю.М., Клочков В.В., Марченко Г.Н., Гарифзянов Г.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 502.
9. Клочков В.В., Чичиров А.А., Кузнецов А.В., Каргин Ю.М., Аганов А.В., Конькин А.Л., Гарифзянов Г.Г., Марченко Г.Н. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 6. С. 1382.
10. Saunders C.W., Taylor L.T. // Appl. Spectr. 1991. V. 45. № 4. P. 604.
11. Сергеев Е.Н., Азанчеев Н.М., Сопин В.Ф., Коваленко В.И., Белова Е.М., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 299.
12. Fowler A.H.K., Munro H.S., Clark D.T. // Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications / Ed. by Kennedy J.F., Phillips G.O., Wedlock D.J., Williams P.A. Chichester: Ellis Horwood Ltd. 1985. P. 345.
13. Коваленко В.И. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных". Чолпон-Ата, 1991. С. 198.
14. Чичиров А.А., Кузнецов А.В., Каргин Ю.М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных". Чолпон-Ата, 1991. С. 171.
15. Каргин Ю.М. Частное сообщение.
16. Sperling H.M. // J. Am. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 8. P. 2222.

Quantitative Estimation of Composition Heterogeneity of Cellulose Nitrates

V. I. Kovalenko

Kazan State Technological University
ul. K. Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

Abstract – A simple procedure providing a quantitative estimation of composition heterogeneity in cellulose nitrates (CNs) with respect to the content of monomer units in the polymer chain was advanced. This procedure was based on calculations of the contents of monomer units in ideally homogeneous CN with any degree of substitution. As a measure of composition heterogeneity of CN with respect to the fractional content of monomer units, the sum of deviations of experimental values from those calculated for idealized CNs of each type of substitution (initial unsubstituted CN, and that composed of mono-, di-, and trisubstituted glucopyranose units) was used. All known experimental evidence obtained by high-resolution ^{13}C NMR measurements in solution and the corresponding theoretical models were examined. Composition heterogeneity was shown to be primarily controlled by the ratio between the rates of the nitrating and transport of nitration agent.