Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2014 7) 151-158
~ ~ ~

УДК 661.72.886

# Химия азотнокислых эфиров целлюлозы

**С.М. Романова*, Л.А. Фатыхова**
*Казанский национальный исследовательский технологический университет*
*Россия, 420015, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68*

Received 21.10.2013, received in revised form 05.11.2013, accepted 24.12.2014

*Изучено взаимодействие нитрата целлюлозы с хлорангидридом уксусной кислоты. В результате физико-химических исследований были установлены наиболее вероятные пути протекания реакций.*

*Ключевые слова: нитрат целлюлозы, хлорангидрид, замещение нитратных групп, химическая модификация.*

## Введение

Нитрат целлюлозы (НЦ) относят к числу производных целлюлозы, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Он является основой пороховых зарядов, пленок, лаков и разнообразных материалов бытового назначения. Стереорегулярное строение макромолекулы НЦ, наличие полярных групп, обусловливающих интенсивное межмолекулярное взаимодействие, и высокая степень ориентации этого жесткоцепного полимера определяют высокие механические показатели материалов, получаемых на основе нитроцеллюлозы и ее производных [1, 2].

В последние годы уделяется внимание исследованиям по улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств нитратов целлюлозы традиционными для химии целлюлозы методами химической модификации.

Модификация полимеров представляет один из путей синтеза высокомолекулярных соединений с новыми структурными фрагментами. Это процесс, основанный на превращении одних полимеров в другие, в котором исходный полимер подвергается физическим или химическим воздействиям, в результате чего он превращается в полимер иного химического строения. Таким образом, модификация полимеров является весьма универсальным методом, позволяющим в широком диапазоне изменять в желаемом направлении физические и химические свойства полимеров.

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: romsvetlana80@mail.ru

В поисках путей интенсификации процессов модификации эфиров целлюлозы и улучшения качества целевых продуктов мы обратились к реакциям бескатализного эфирообразования и переэтерификации.

В данной работе проведены исследования взаимодействия хлорангидрида уксусной кислоты с НЦ с формулой элементарного звена $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$.

Цель данных исследований – доказать возможность химической модификации НЦ ацетилхлоридом без применения катализаторов и изучить физико-химические и эксплуатационные свойства полученных соединений.

## Методика эксперимента

*Получение полимеров.* К раствору 1 г НЦ в 25 мл пиридина в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, добавляли раствор ацетилхлорида в пиридине из расчета 1 моль хлорангидрида уксусной кислоты на каждую нитратную группу исходного полимера.

Реакции проводили при различных температурах и различном времени выдержки (табл. 1). Для получения сыпучего малоэлектризующегося водонерастворимого продукта полученный гомогенный раствор высаживали в дистиллированную воду той же температуры, при которой проводили реакцию, выпавший твердый осадок отфильтровывали на воронке Шотта № 2, промывали горячей водой и сушили до постоянной массы.

*Получение мономеров и олигомеров.* Из фильтрата, оставшегося после высаждения из него полимера, удаляли под вакуумом при остаточном давлении 20 мм рт. ст. растворитель и воду. Перегонку проводили до прекращения выделения жидкости при температуре 100 °С. По окончании процесса из перегонной колбы извлекали желто-коричневый маслянистый остаток, который промывали абсолютным спиртом до кристаллов желтоватого оттенка, затем высушивали в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы (табл. 2).

## Результаты и их обсуждение

В научной литературе опубликованы сведения о взаимодействии НЦ с хлорангидридами карбоновых кислот ароматического и алифатического рядов в присутствии катализаторов – кислот Льюиса ($SnCl_4$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_3$) [3–6]. Но использование в реакциях дорогостоящих катализаторов отягощает процесс и требует дополнительных затрат на их улов и регенерацию, поэтому в данной статье разработан метод химической модификации НЦ хлорангидридом уксусной кислоты без применения катализаторов в среде пиридина, который образует с уксусным хлорангидридом комплекс $[C_5H_5NCOC_2H_3]Cl$. Применение активного ацилирующего комплекса ускоряет процесс образования сложного эфира НЦ – ацетилнитрата целлюлозы, что позволяет проводить реакцию в условиях, не требующих высоких температур и длительного времени выдержки. Таким образом, пиридин в реакциях ацетилирования обладает каталитической активностью.

Реакции проводили при температуре 20, 30, 40, 60 °С и времени выдержки от 2 до 6 ч. В результате получили твердые продукты темно-коричневого цвета, без запаха. Из фильтрата, оставшегося после высаждения из него полимера, выделяли водорастворимые фрагменты НЦ желтого цвета.

Таблица 1. Результаты взаимодействия НЦ с хлорангидридом уксусной кислоты при различных условиях выдержки

| Номер опыта | Температура, °С | Время, ч | Выход продукта, % | Характеристическая вязкость, см³/г | Степень замещения нитратных групп в модификате | Элементный анализ, % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Найдено | | | Брутто-формула | Вычислено | | |
| | | | | | | C | H | N | | C | H | N |
| 1 | | НЦ | | 3,03 | 2,5 | 26,23 | 2,73 | 12,75 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$ | 26,33 | 2,78 | 12,89 |
| 2 | 2 | 1 | 70,41 | 2,96 | 2,49 | 24,46 | 2,75 | 12,68 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,48}(ONO_2)_{2,49}(OC_2H_3)_{0,03}$ | 26,98 | 2,86 | 12,77 |
| 3 | | 2 | 67,39 | 2,84 | 2,48 | 26,62 | 2,84 | 12,66 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,48}(ONO_2)_{2,48}(OC_2H_3)_{0,04}$ | 26,57 | 2,77 | 12,64 |
| 4 | | 4 | 61,12 | 2,78 | 2,48 | 26,74 | 2,88 | 12,67 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,47}(ONO_2)_{2,48}(OC_2H_3)_{0,05}$ | 26,63 | 2,77 | 12,63 |
| 5 | | 6 | 56,85 | 2,65 | 2,47 | 26,89 | 2,92 | 12,66 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,45}(ONO_2)_{2,47}(OC_2H_3)_{0,08}$ | 26,86 | 2,79 | 12,56 |
| 6 | 20 | 1 | 51,32 | 1,45 | 1,24 | 40,41 | 5,02 | 7,03 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,57}(ONO_2)_{1,24}(OC_2H_3)_{1,19}$ | 40,43 | 4,48 | 6,98 |
| 7 | | 2 | 49,13 | 1,25 | 1,12 | 42,24 | 4,76 | 6,38 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,53}(ONO_2)_{1,12}(OC_2H_3)_{1,35}$ | 42,18 | 4,68 | 6,33 |
| 8 | | 4 | 46,87 | 1,09 | 1,04 | 44,04 | 4,85 | 5,82 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,37}(ONO_2)_{1,04}(OC_2H_3)_{1,59}$ | 44,01 | 4,81 | 5,79 |
| 9 | | 6 | 41,66 | 0,89 | 0,93 | 45,38 | 5,02 | 5,26 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,39}(ONO_2)_{0,93}(OC_2H_3)_{1,68}$ | 44,98 | 4,89 | 5,24 |
| 10 | 30 | 1 | 38,47 | 0,76 | 0,80 | 46,91 | 5,22 | 4,59 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,43}(ONO_2)_{0,80}(OC_2H_3)_{1,77}$ | 47,11 | 5,30 | 4,47 |
| 11 | | 2 | 38,01 | 0,65 | 0,74 | 47,77 | 5,32 | 4,26 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,42}(ONO_2)_{0,74}(OC_2H_3)_{1,84}$ | 47,67 | 5,19 | 4,26 |
| 12 | | 4 | 37,16 | 0,53 | 0,73 | 48,84 | 5,39 | 4,12 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,22}(ONO_2)_{0,73}(OC_2H_3)_{2,05}$ | 48,62 | 5,79 | 4,19 |
| 13 | | 6 | 36,89 | 0,47 | 0,71 | 49,07 | 5,44 | 3,95 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,26}(ONO_2)_{0,71}(OC_2H_3)_{2,15}$ | 49,09 | 5,47 | 4,03 |
| 14 | 40 | 1 | 36,19 | 0,40 | 0,51 | 52,60 | 5,79 | 2,87 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,04}(ONO_2)_{0,51}(OC_2H_3)_{2,45}$ | 52,72 | 5,66 | 2,89 |
| 15 | | 2 | 34,19 | 0,36 | 0,49 | 52,88 | 5,82 | 2,76 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,04}(ONO_2)_{0,49}(OC_2H_3)_{2,47}$ | 53,01 | 5,79 | 2,67 |
| 16 | | 4 | 34,92 | 0,26 | 0,45 | 53,11 | 5,85 | 2,66 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,05}(ONO_2)_{0,47}(OC_2H_3)_{2,48}$ | 52,49 | 5,87 | 2,55 |
| 17 | | 6 | 33,06 | 0,21 | 0,47 | 53,35 | 5,88 | 2,55 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,06}(ONO_2)_{0,45}(OC_2H_3)_{2,49}$ | 53,97 | 5,99 | 2,46 |
| 18 | 60 | 1 | 30,91 | 0,16 | 0,50 | 52,62 | 5,79 | 2,83 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,07}(ONO_2)_{0,50}(OC_2H_3)_{2,43}$ | 52,58 | 5,98 | 2,87 |
| 19 | | 2 | 27,46 | 0,13 | 0,49 | 52,84 | 5,82 | 2,77 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,05}(ONO_2)_{0,49}(OC_2H_3)_{2,46}$ | 52,69 | 5,99 | 2,69 |
| 20 | | 4 | 23,64 | 0,12 | 0,48 | 52,93 | 5,83 | 2,71 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,06}(ONO_2)_{0,48}(OC_2H_3)_{2,46}$ | 52,82 | 5,97 | 2,66 |
| 21 | | 6 | 22,39 | 0,10 | 0,48 | 52,89 | 5,83 | 2,71 | $C_6H_7O_2(OH)_{0,07}(ONO_2)_{0,48}(OC_2H_3)_{2,45}$ | 53,15 | 5,98 | 2,68 |

Таблица 2. Характеристики полученных мономеров (водорастворимых фрагментов НЦ)

| Номер опыта | Темпе-ратура, °С | Время, ч | Выход, % | Характе-ристическая вязкость, см3/г | Степень замещения | Элементный анализ, % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Найдено | | | Брутто-формула | Вычислено | | |
| | | | | | | С | Н | N | | С | Н | N |
| 1 | 20 | 6 | 30,86 | 0,38 | 0,74 | 40,18 | 4,23 | 5,33 | $C_5H_6(OH)_{1,64}(ONO_2)_{0,74}COOH_{0,62}$ | 39,05 | 4,48 | 5,62 |
| 2 | 30 | 6 | 27,62 | 0,32 | 0,71 | 38,18 | 5,23 | 5,17 | $C_5H_6(OH)_{1,75}(ONO_2)_{0,71}COOH_{0,54}$ | 39,06 | 4,50 | 5,39 |
| 3 | 40 | 4 | 19,33 | 0,15 | 0,54 | 39,84 | 4,59 | 4,12 | $C_5H_6(OH)_{2,03}(ONO_2)_{0,54}COOH_{0,43}$ | 40,35 | 4,74 | 4,24 |
| 4 | 40 | 6 | 16,12 | 0,06 | 0,50 | 40,12 | 5,03 | 3,79 | $C_5H_6(OH)_{2,14}(ONO_2)_{0,50}COOH_{0,36}$ | 40,51 | 4,78 | 3,94 |
| 5 | 60 | 6 | 14,76 | 0,02 | 0,45 | 41,57 | 4,74 | 3,48 | $C_5H_6(OH)_{2,26}(ONO_2)_{0,45}COOH_{0,29}$ | 40,77 | 4,84 | 3,57 |

Полимер ацетилнитрат целлюлозы с формулой элементарного звена ($C_6H_7O_2(OH)_{0,05}(ONO_2)_{0,47}(OC_2H_3)_{2,48}$), синтезированный при температуре 40 °С и времени выдержки 4 ч, имеет степень замещения ацильных радикалов 2,48.

Последующее повышение температуры приводило к значительному осмолению продуктов реакции, что свидетельствовало о деструкции нитроцеллюлозной цепи.

Для подтверждения молекулярной структуры полученных полимеров применяли методы: ИК-спектроскопии, ЯМР $^1$Н – спектроскопии, гельпроникающей хроматографии (для определения молекулярно-массовых характеристик: относительные величины среднечисленной, средневесовой, средней молекулярных масс, коэффициент полидисперсности), термической поляризационной микроскопии и элементный анализ.

В ИК-спектрах полученных продуктов идентифицируются полосы валентных колебаний функциональных групп, характерных не только для исходной НЦ, но и для уксусного хлорангидрида, что доказывает протекание реакции взаимодействия: ν, см$^{-1}$: 701, 752, 860 (–С–$ONO_2$); 1061 (–С–О–); 1073 (глюкопиранозное кольцо); 1284, 1650 (–$ONO_2$); 1385 –1355 (–$CH_3$); 1420 – 1450 (–$CH_2$–$ONO_2$); 1707 – 1727 (–С=О); 1715 –1757 (–СООН); 2930, 2980 – связь СН в метиленовой группировке; 3500-3800 (О–Н).

Спектры ЯМР $^1$Н свидетельствуют о замещении функциональных групп на ацильный радикал. Если исходный НЦ имеет сигналы, соответствующие протонам глюкопиранозного кольца (м. д.): 4,1 ($^{1,5}$Н), 4.8 ($^6$Н), 5,15 ($^{2,4}$Н), 5,75 ($^3$Н), то в спектре ЯМР $^1$Н продуктов реакции помимо сигналов, соответствующих протонам исходного азотнокислого эфира целлюлозы, присутствуют сигналы 0,8012 – 0,8525 м. д. (–$CH_3$).

Для определения средней молекулярной массы смешанных сложных эфиров целлюлозы и других молекулярно-массовых характеристик использовали метод гельпроникающей хроматографии (табл. 3).

Анализ полученных данных свидетельствует о значительной деполимеризации макромолекулы полимера, сопровождающей все проведенные реакции. Об этом говорит уменьшение значений среднечисленной и средневесовой молекулярных масс. Средневесовая молекулярная масса исходного нитрата целлюлозы – 128281 Да, что существенно превышает значение средневесовой молекулярной массы синтезированного образца. На фоне протекания деполимеризационных процессов происходит повышение однородности молекулярно-массового состава. Если коэффициент полидисперсности образца исходного НЦ – 8,16, то коэффициент полидисперсности полученного модификата в 2,5 раза меньше.

Таблица 3. Характеристики молекулярно-массовой неоднородности исходного нитрата целлюлозы и полимера, полученного на его основе

| Соединение | η, Да | $M_\omega$, Да | $M_z$, Да | $M_\omega$ / $M_n$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$ | 15725 | 128281 | 1030000 | 8,16 |
| $C_6H_7O_2(OH)_{0,05}(ONO_2)_{0,47}(OC_2H_3)_{2,48}$ ($\tau_{реакц.}$=4ч, $t_{реакц}$ =40 °С) | 1322 | 4219 | 13782 | 3,19 |

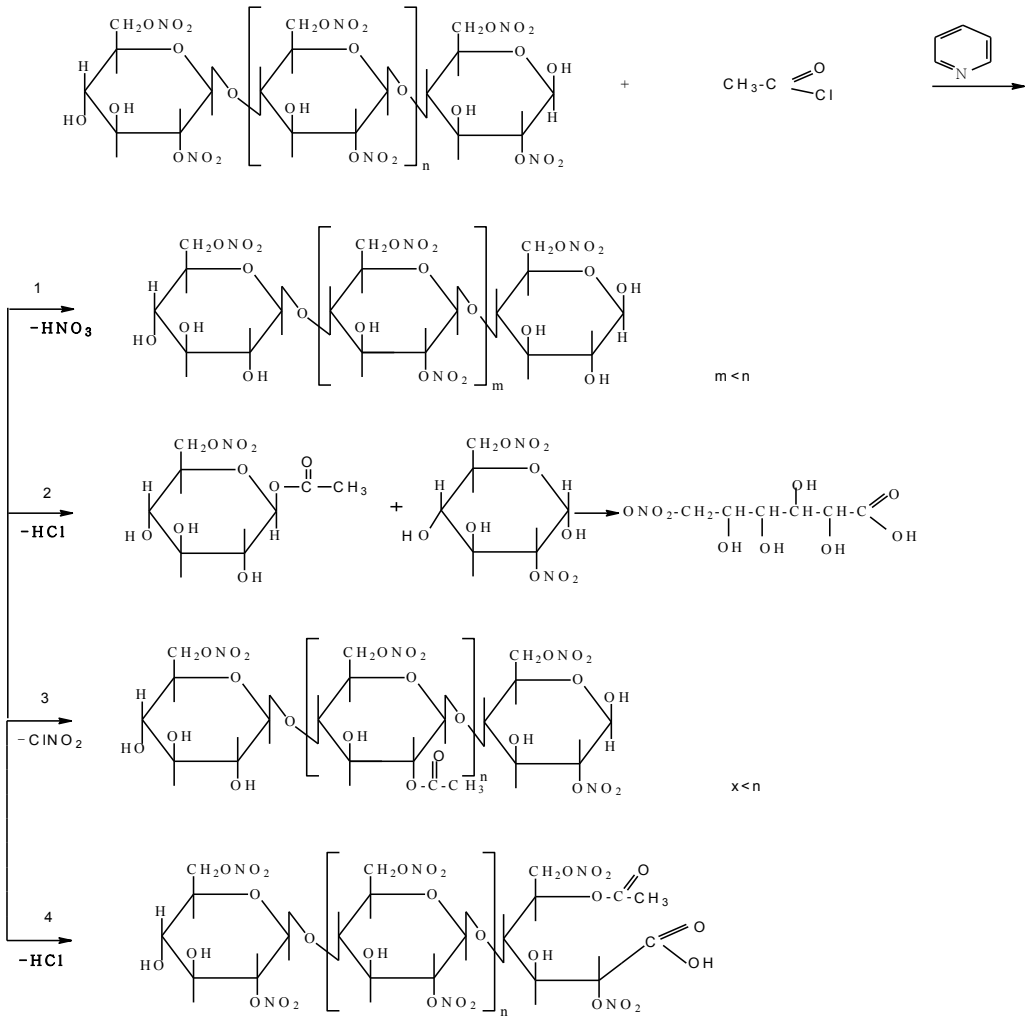


Рис. 1. Схема химического взаимодействия НЦ и уксусного хлорангидрида в среде пиридина: 1 – гидролиз нитратных групп; 2 – разрыв β-гликозидной связи с присоединением ацильных радикалов по концам полимерной цепи в положения $C_1$ и $C_4$ и деполимеризация цепи макромолекулы полимера с образованием водорастворимых продуктов; 3 – замещение функциональных групп на ацильный радикал; 4 – раскрытие глюкопиранозного цикла с образованием карбоксильной функции

Путем физико-химических методов исследования и элементного анализа удалось установить, что водорастворимые продукты реакции, выделенные из фильтрата, представляют собой продукты деполимеризации полимерной цепи макромолекулы НЦ.

На основании данных исследований молекулярных характеристик была предложена вероятная схема преимущественных направлений химического превращения НЦ, представленная на рис. 1.

На основании данных проведенных экспериментов предложены преимущественные направления протекающих процессов: частичный гидролиз нитратных групп; замещение функциональных групп на ацильный радикал, раскрытие глюкопиранозного кольца НЦ и деполимеризация полимерной цепи с получением соединений меньшей молекулярной массы.

В работе было изучено влияние времени и температуры взаимодействия на строение продуктов реакции. Как показали результаты исследования, с увеличением продолжительности реакции степень замещения функциональных групп на ацильный радикал возрастает. При низких температурах взаимодействия практически не происходит, а при температурах выше 40 °С происходит частичная деструкция полимерной цепи макромолекулы НЦ. Из характеристик полученных ацетилнитратов целлюлозы, прописанных в экспериментальной части, также видно, что с увеличением продолжительности и температуры процесса выход полимерных продуктов реакций снижается. Таким образом, в интервале температур 38–41 °С процесс образования ацетилнитратов целлюлозы протекает наиболее интенсивно.

## Выводы

Представленные в статье результаты физико-химических анализов полученных продуктов свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ хлорангидридом уксусной кислоты в гомогенной среде пиридина. Полученные модификаты после дополнительных исследований можно рекомендовать для применения в составе эмалей, лаков и для производства других товаров народно-хозяйственного назначения.

## Список литературы

1. Пинхасов И. Г. Патент РФ № 2215720. 2003.

2. Логинов Н. П. Механохимический способ модификации нитратов целлюлозы в устаревших порохах различными реагентами // Материалы докладов Всероссийской научно-технической конференции. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2002. С. 150-152.

3. Поляков А. И. // Высокомолекулярные соединения. 1972. № 14. С. 1278-1282.

4. Романова С. М., Мухетдинова А. М., Фридланд С. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иваново, 2012. Т. 55. № 3. С. 68-73.

5. Романова С. М., Мадякина А. М., Фатыхова Л. А., Фридланд С. В. // Журнал общей химии. 2013. Т 83. № 1. С. 65-69.

6. Сарыбаева Р. И. // Журнал прикладной химии. 1983. Т. 25. № 11. С. 2560-2564.

7. Романова С. М., Фридланд С. В., Нургатин В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иваново, 2003. Т. 46. № 8. С. 134-138.

8. Сарыбаева Р. И. // Высокомолекулярные соединения. 1983. Т. 25. № 9. С. 1844-1849.

9. Сарыбаева Р. И., Щелокова Л. С. Патент РФ № 523109. 1976.

# Chemistry of Nitrate Cellulose Ethers

**Svetlana M. Romanova and Liliia A. Fatykhova**
*Kazan National Research Technological University,*
*68 K. Marks Str., Kazan,*
*Republic of Tatarstan, 420015, Russia*

*The interaction of cellulose nitrate with chloride acetic acid is studied. As a result of physico-chemical studies the most probable paths of the reactions were established.*

*Keywords: cellulose nitrate, chloride, nitrate groups substitution, chemical modification.*