

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИНИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Модифицированию природной целлюлозы посвящено немало работ [1-7]. Особый интерес представляют композиционно однородные динитраты целлюлозы, полученные в ТФУК [1]. При всех их достоинствах: дешевизне, доступности, гидрофобности и др., недостатки (термодинамическая неустойчивость, низкая механическая прочность при понижении температуры, малая термостойкость при нагревании выше 100°C, плохая устойчивость к атмосферному воздействию) сужают границы практического применения динитратов целлюлозы. По этой причине используют их физическое (метод пластификации) и химическое модифицирование. При химическом модифицировании наиболее часто используют реакции нитрования, ацетилирования и карбоксиметилирования. Менее изучены реакции фосфорилирования. В качестве фосфорилирующих агентов могут применяться соединения фосфора, в частности эфиры фосфорной кислоты, которые стабильны в широком интервале температур, нелетучие, легко растворяются во многих органических растворителях, способны к образованию прочных ковалентных связей. Об алкилфосфатах известно, что в мягких условиях они с обычными спиртами не взаимодействуют, но такие реакции возможны при изменении условий синтеза. Так как гидроксил содержит соединение с соседними нитрогруппами, то не исключено их влияние на реакции переэтерификации.

Представляется интересным изучить влияние алкилфосфатов на динитраты целлюлозы в процессе модифицирования. В качестве исследуемого продукта был взят динитрат целлюлозы (ДНЦ), хорошо растворимый во многих органических растворителях. Навеска ДНЦ массой 4,164 г растворяется в 20 мл ацетона. После полного растворения ДНЦ добавляется 1,55 мл трибутилфосфата (ТБФ), где реагенты брались в соотношении 3:1 моля. Данная смесь подвергается термообработке в колбе с обратным холодильником при температуре 56°C в течение 3 часов. Затем продукт высушивается на воздухе до постоянной массы. Экстрактивной очисткой гептаном удаляется непрореагировавший трибутилфосфат. Наряду с мягкими, использовались и более жесткие условия проведения реакции: при температуре 115°C в течение 30-60 минут. Также варьировалось соотношение модификатора.

Полученный продукт экстрактивно очищали гептаном от непрореагировавших веществ и подробно изучили растворимость исходного динитрата целлюлозы и полученного продукта в различных органических растворителях. Данные по растворимости исходных веществ и полученных продуктов представлены в *таблице 1*.

Таблица 1.

## Растворимость веществ

вещество	растворитель				
	ацетон	этилацетат	ф/гликоль	диоксан	н-гептан
ДНЦ	растворим	растворим	растворим	растворим	нерастворим
ТБФ	растворим	растворим	растворим	растворим	нерастворим
1 (50°C, раствор)	растворим	растворим	растворим	растворим	нерастворим
2(115°C, расплав)	растворим	растворим	растворим	растворим	нерастворим

Можно заметить, что модифицированная и исходная динитрованная целлюлоза не отличаются по растворимости. Таким образом, этот метод не дает сведений о протекании модифицирования. Для более тонкого анализа свойств модифицированного продукта были изучены турбидиметрические и вискозиметрические свойства данных полимеров в различных растворителях.

Элементный анализ на Р и N (таблица 2) показал, что для модифицированной ДНЦ в мягких условиях содержание Р = 0,5-0,7%, N = 10,95%. Для высокотемпературного синтеза Р = 1-2%, N = 3-5%.

Таблица 2.

## Содержание азота и фосфора в исходных и модифицированных продуктах

вещество	условия синтеза	соотношение вещества и модификатора, моль	содержание азота, %			содержание фосфора, %		
			1*	2*	теоретическое, %	1*	2*	теоретическое, %
ДНЦ	исходная	-	11,00	11,00	11,11	-	-	-
№1	50°C, раствор	3:1	10,95	10,90	11,11	4,6	0,6	1,89
№2	50°C, раствор	3:2	10,90	10,95	11,11	9,4	0,8	1,28
№3	115°C, расплав	3:1	4,65	4,60	6,65	4,80	1,82	1,89
№4	115°C, расплав	3:2	4,50	4,45	5,68	9,50	1,20	1,28
№5	115°C, расплав	1:1	3,00	2,95	3,65	14,30	1,80	8,04
№6	115°C, расплав	1:5	4,55	4,40	4,62	20	1,60	5,11
ТНЦ	исходная		13,10	13,00	13,13	-	-	-
№7	115°C, расплав	3:1	5,28	5,27	6,03	5,06	2,04	3,875
№8	115°C, расплав	3:1	-	-	-	12,3	2,26	12,6

1\* - продукт до фракционирования; 2\* - продукт после фракционирования

Препаративная методика фракционирования чистого фосфорилированного продукта нами была использована впервые, и вероятно не является вполне совершенной, т. к. она основана на избирательном растворении вещества. Данная методика дает достаточно чистый продукт, но при экстрагировании возможно растворение части продукта, на что указывает уменьшение массы продукта по сравнению с исходной. Как типичный полимер, фосфорилированный динитрат целлюлозы полидисперсен по молекулярной массе, и выделение чистого продукта является задачей, связанной с разделением полимера на фракции.

На рис. 1-4 представлены вискозиметрические характеристики исходных динитратов целлюлозы и модифицированных в мягких условиях в различных растворителях. Как видно, ацетон максимально взаимодействует с полимером, а формальггликоль приближен к Q-растворителю. Аналогичная последовательность кривых наблюдается и в модифицированной динитрованной целлюлозы за исключением того, что нулевая характеристическая вязкость не соответствует нулевой концентрации, хотя как в 1, так и во 2 случае они пересекают ось абсцисс в одной точке. Вместе с долей химического взаимодействия, физическое тоже может участвовать в образовании целлюлозно-фосфатного комплекса, обладающего своей определенной конформацией, которая и обуславливает нулевую вязкость 0,1-0,2 г/дл растворов. Вискозиметрическая зависимость модифицированной ДНЦ в жестких условиях имеет сложный характер, резко отличающийся от исходной. Объяснить этот факт может как химическое модифицирование, так и образование физического комплекса.

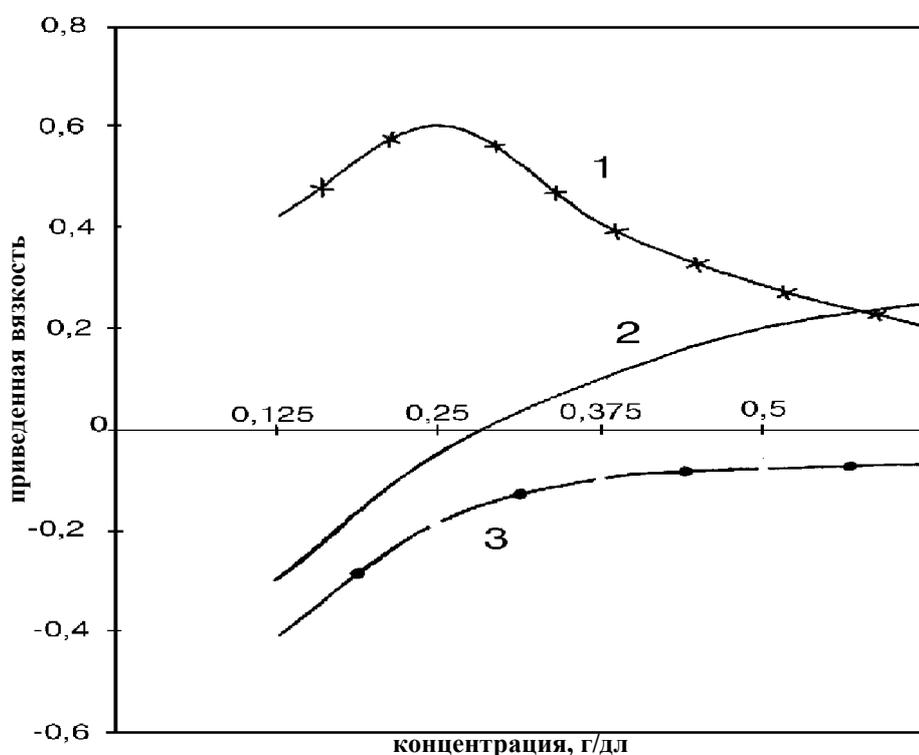


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора динитрата целлюлозы в ацетоне от концентрации (1 - исходная; 2 - модифицированная в мягких условиях; 3 - продукт высокотемпературного синтеза)

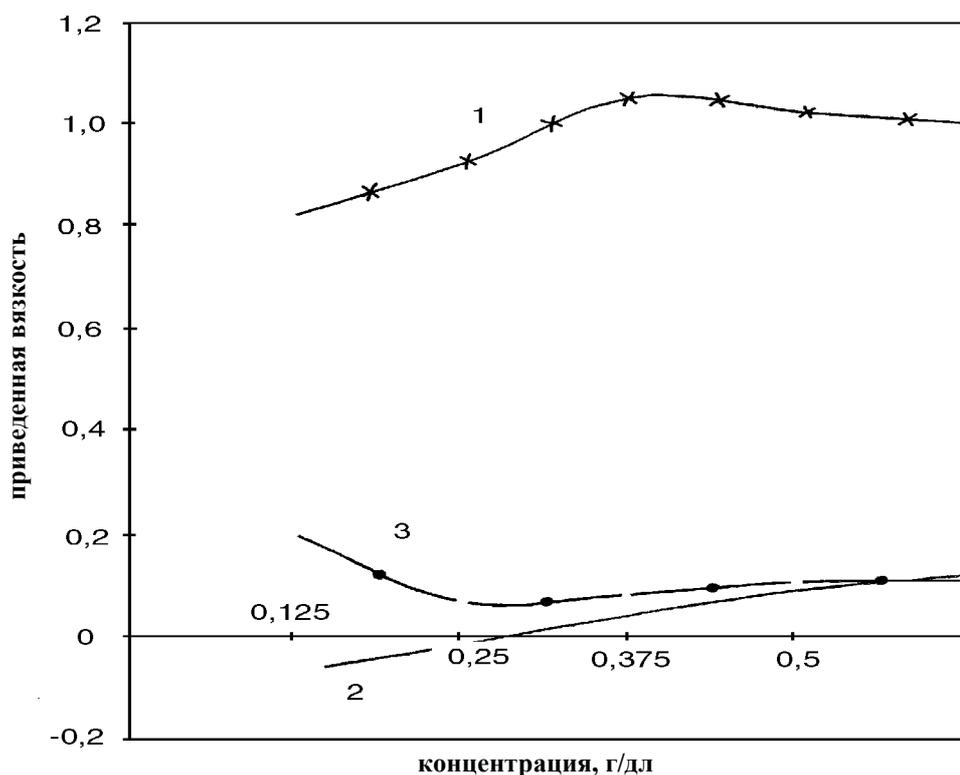


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости раствора динитрата целлюлозы в формальгликоле от концентрации (1 - исходная; 2 - модифицированная в мягких условиях; 3 - продукт высокотемпературного синтеза)

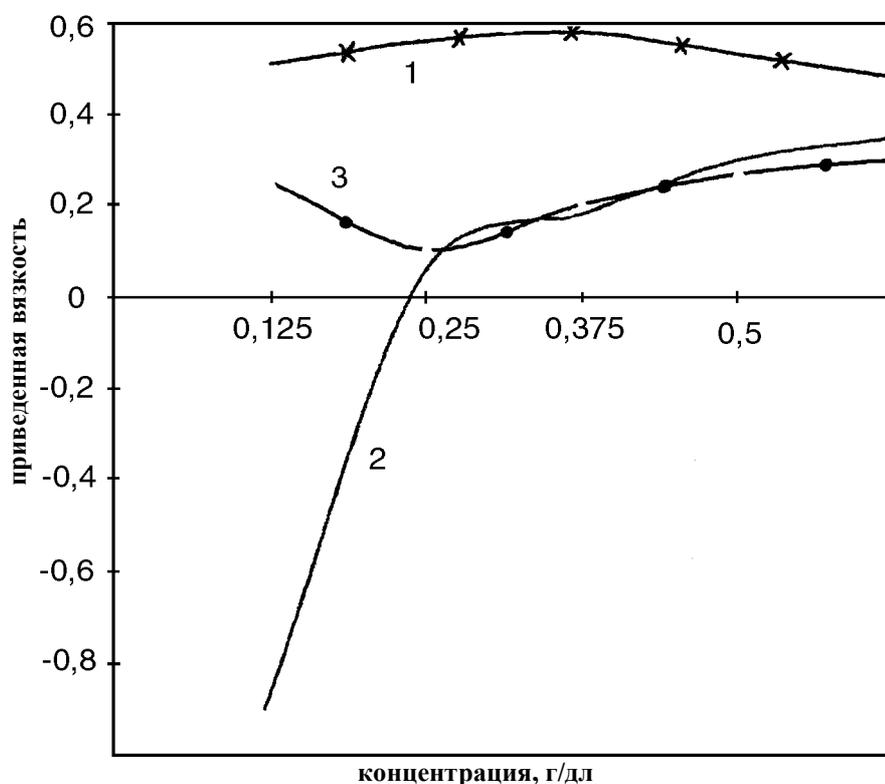


Рис.3. Зависимость приведенной вязкости раствора динитрата целлюлозы в диоксане от концентрации (1 - исходная; 2 - модифицированная в мягких условиях; 3 - продукт высокотемпературного синтеза)

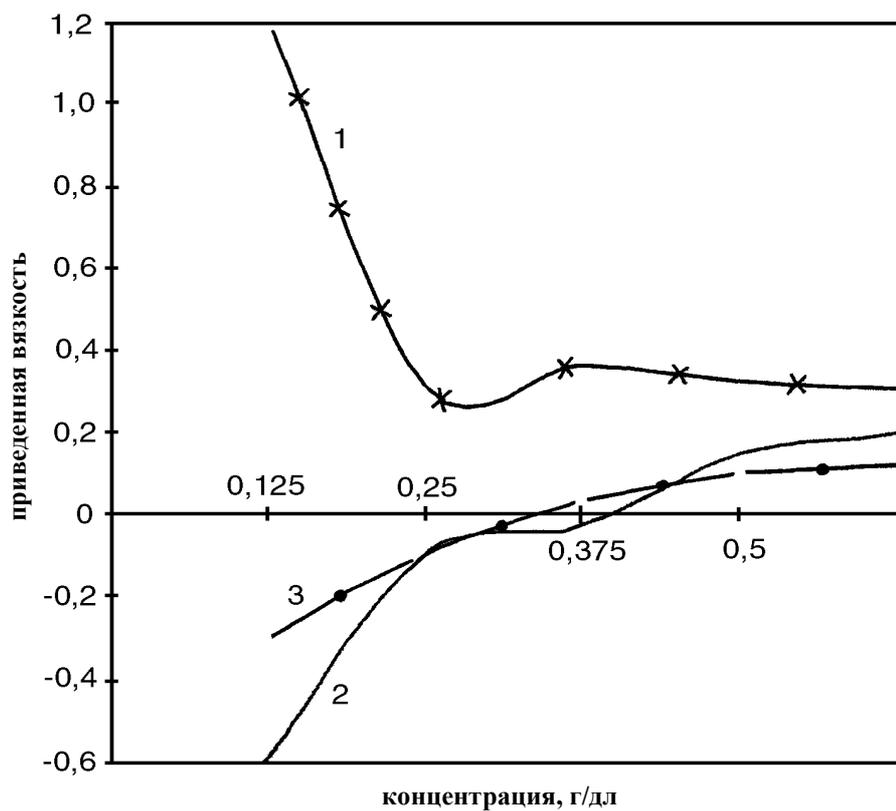


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости раствора динитрата целлюлозы в этилацетате от концентрации (1 - исходная; 2 - модифицированная в мягких условиях; 3 - продукт высокотемпературного синтеза)

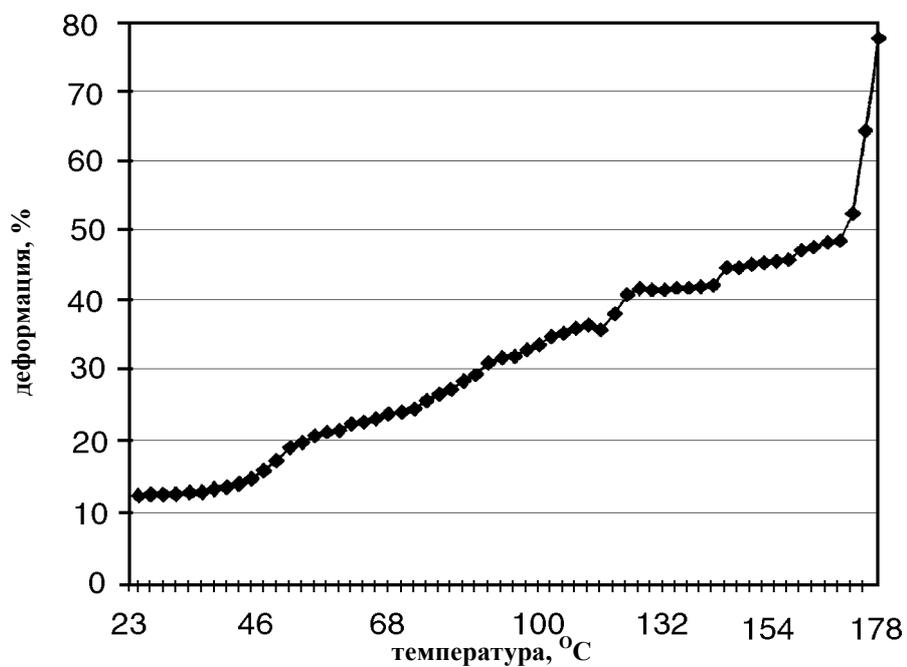


Рис. 5. Термомеханическая кривая исходного динитрата целлюлозы

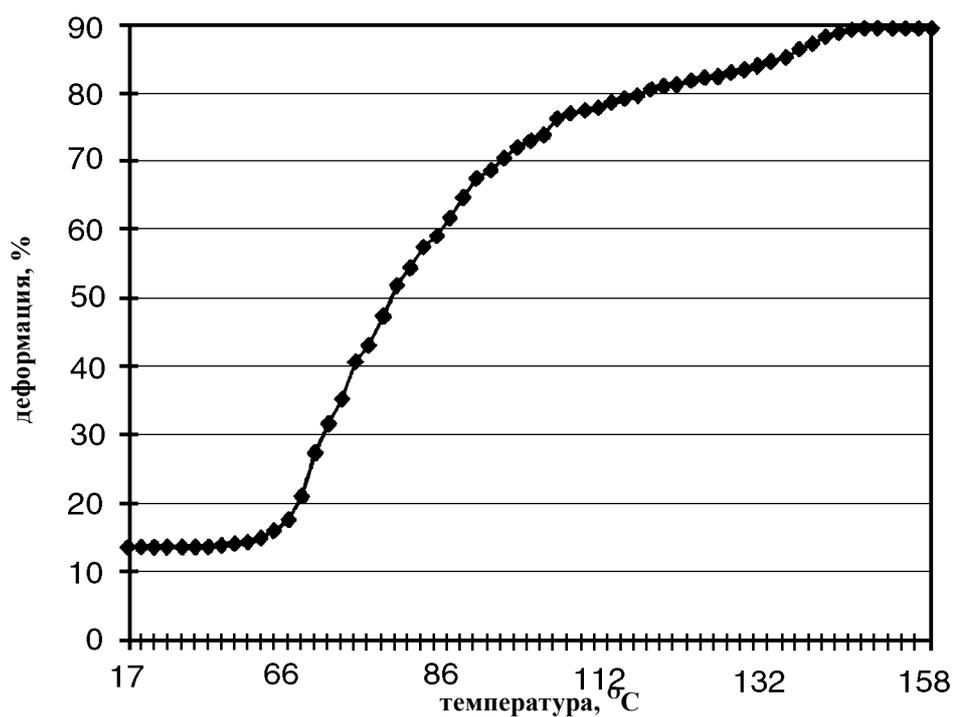


Рис. 6. Термомеханическая кривая динитрата целлюлозы, модифицированной трибутилфосфатом в соотношении 3:1

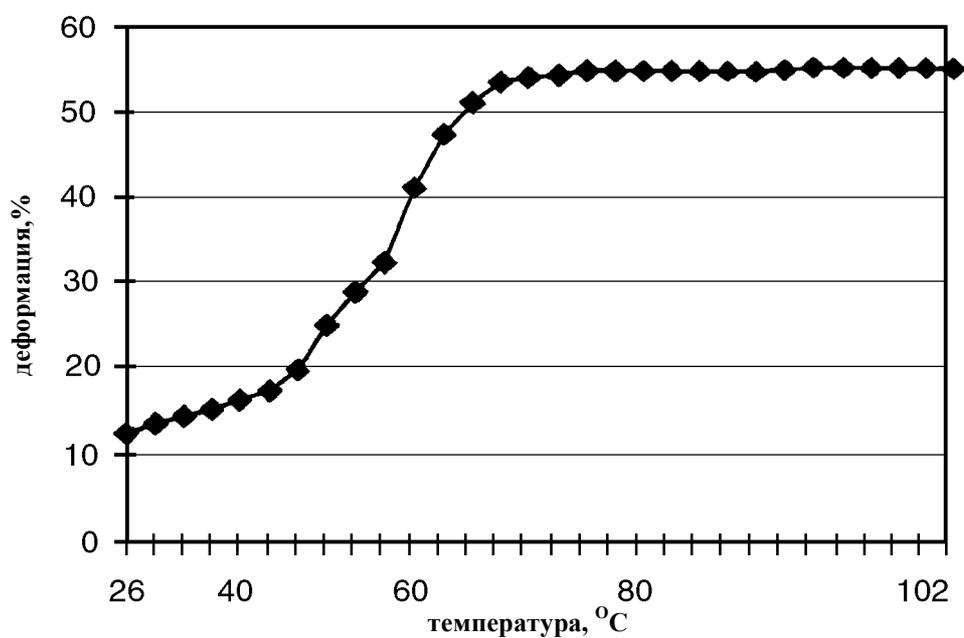


Рис. 7. Термомеханическая кривая динитрата целлюлозы, модифицированного трибутилфосфатом в соотношении 1:1

Сравнение термомеханических кривых исходного динитрата целлюлозы и модифицированного в жестких условиях, показывает изменение физико-механических свойств от жесткоцепного полимера, практически не проявляющего четко выраженных температур фазовых переходов в пределах термической стабильности ( $t=130^{\circ}\text{C}$ ) до эластифицированного полимера (рис. 5-7), для которого наблюдается температурный переход, соответствующий области стеклования в достаточно узком температурном интервале ( $t_{\text{СТ}} = 62-112^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{СТ}} = 42-68^{\circ}\text{C}$ ), и наличие области высокоэластического состояния (от  $t_{\text{СТ}}$  до  $134^{\circ}\text{C}$ ). Величина относительной деформации для области высокоэластического состояния модифицированного образца, составляющая 85% и 60%, является показателем повышения подвижности цепей макромолекулы из-за уменьшения межмолекулярного взаимодействия при введении боковых алкилфосфатных группировок.

Фосфорилированный (модифицированный) продукт образует гомогенную массу, значительно отличающуюся по внешнему виду от исходной. Размягчение происходит при температуре  $90 - 100^{\circ}\text{C}$ . Вещество имеет более высокий предел термической устойчивости.

В результате модифицирования обнаружено, что наряду с физическим процессом образования растворимых комплексов, в некоторых случаях наблюдаются химические преобразования, заключающиеся в фосфорилировании по свободной ОН группе и замещении нитрогрупп.

#### *Библиографический список*

1. Касько Н.С., Панченко О.А., Першина Л.А. Способ получения нитратов целлюлозы. А.с. №1617915, 1991.
2. Касько Н.С., Панченко О.А. Синтез химически однородных 2,3-динитратов целлюлозы. // Химия растительного сырья, 1997, №2, с. 46.
3. Роговин Э.А., Шорыгин А. Химия целлюлозы и ее спутников. М.: Наука, 1953.
4. Хрипунов А.К., Плиско К.А., Лайус. Влияние условий растворения целлюлозы в ТФУК на изменение степени полимеризации и свойства пленок. // ВМС. Краткие сообщения, №8, 1975.
5. Гельман Н.Э., Шанина Т.М. Количественный анализ элемент органических соединений. // Журн. аналит. химии, т. 17, вып. 8. 1962. с. 998.
6. Simecek J. Stanoveni organikych nitratu Siranem Zelezhatum. Chem Prumyst, 1957, sv.7, №6, s.285-289.
7. Закощиков А.П. Нитроцеллюлоза. М.: Мин. обороны. 1950.