

Введение Нитраты целлюлозы широко применяются в оборонной, химической и других отраслях промышленности для производства порохов, различных видов топлив, лаков, красок, пленок. В последние годы истекли сроки хранения десятков тонн порохов, содержащихся в снятых с вооружения боеприпасах, и проблема их утилизации стала неотложной. В настоящее время взрывчатые вещества и пороха сжигают, но это причиняет большой вред окружающей среде. Именно поэтому в последние годы большое внимание уделяется утилизации нитратцеллюлозных порохов путем их физической и химической переработки. Нитратцеллюлозные пороха перерабатывают в лаки, клеи, эмали, линолеум, влагостойкие и антикоррозийные покрытия и др. Получению новых производных нитратов целлюлозы посвящено немало работ [1-6]. Особый интерес представляют реакции получения галоидпроизводных нитратов целлюлозы, так как атомы галогенов, являясь подвижными, могут замещаться в дальнейшем под действием различных нуклеофилов и открывать путь к синтезу новых производных. Целью данной работы являлось изучение взаимодействия нитрата целлюлозы с тионилхлоридом, который согласно литературным данным [7] используется как сильный хлорирующий агент по гидроксильным группам в среде катализатора диметилформамида, и сопоставление полученных результатов с данными квантово-химических расчетов. Для этого был проведен лабораторный эксперимент и квантово-химические расчеты с использованием программы Gaussian 03 [8,9]. Расчеты зарядов по Малликену выполнены с применением двух методов: метода функционала плотности (DFT) в DNP базисе с помощью BLYP гибридной функции и полуэмпирического метода квантовой химии AM1. Электрофильные или нуклеофильные свойства молекулы определяются по знаку LUMO (значение энергии нижней вакантной орбитали). Если значение энергии LUMO отрицательное, то реагент является электрофилом, если положительное – нуклеофилом. Если же абсолютное значение энергии LUMO стремиться к нулю, то данный реагент можно отнести как к нуклеофилу, так и к электрофилу. Для НЦ это значение $-0,113$ eV. Максимально отрицательные заряды на атоме кислорода в молекуле НЦ свидетельствуют о наиболее вероятном направлении прохождения электрофильной атаки, максимально положительные заряды на атомах углерода и азота, соответственно нуклеофильной атаки. Так как тионилхлорид нуклеофильный агент, рассмотрены положительные заряды на атомах в нитрате целлюлозы. В результате взаимодействия НЦ с веществами нуклеофильного характера согласно квантово-химическим расчетам наиболее вероятна атака нуклеофилом в положении C2, приводящая к замещению нитратных групп. Затем атаке нуклеофилом должны подвергаться углеродные атомы C1 и C4, приводящей к деполимеризации макромолекул НЦ и раскрытию глюкопиранозного кольца. Следующим атаке подвергается углерод положений C3, приводящей к замещению гидроксильной группы. В настоящей работе в качестве исходного

полимера, подлежащего химической модификации в работе, использовали НЦ со степенью замещения нитратных групп 2,54 с эмпирической формулой $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$ (содержание азота $N=12,87\%$). Химическое превращение НЦ осуществлялось в среде диметилформамида, который хорошо растворяет нитрат целлюлозы и является наиболее активным катализатором реакции хлорирования при использовании в качестве хлорирующего агента тионилхлорид. При его взаимодействии с тионилхлоридом образуется эффективный реагент – диметилформамидный хлорид [10]. Реакцию проводили при температуре 50 оС, так как ниже данной температуры реакция не протекает и различном времени выдержки (от 1 до 7 часов). В результате реакции выделены твердые продукты в виде мелкодисперсного порошка белого цвета хорошо растворимые в ацетоне, этаноле, этилацетате и др. На основании физико-химических методов анализа и экспериментально определенных значений содержания углерода, водорода, азота, и хлора, были рассчитаны эмпирические формулы модификатов. Для изучения молекулярной структуры и свойств химически модифицированных продуктов применяли методы ИК-спектроскопии, ЯМР 1H-спектроскопии, термической поляризационной микроскопии, вискозиметрический анализ. ИК-спектры синтезированных соединений содержат полосы поглощения, характерные для нитратов целлюлозы (см-1): 840, 1250, 1660 - нитратной группы; ряд полос в интервале 1060-1160 глюкопиранозного кольца; 1070 - простой эфирной связи; 2930, 2980 - связи СН в метиленовой группировке, в области 3500-3800 см-1 для всех продуктов полоса поглощения гидроксила. Кроме того спектры модификатов содержат полосы поглощения, характеризующие валентные и деформационные колебания функциональных групп содержащихся в модифицирующем агенте (см-1): 656, 712 соответствующие колебаниям связи С-Cl. Полученные данные свидетельствуют о частичном химическом замещении гидроксильных групп на хлор [11]. Спектры ЯМР 1H продуктов согласуются с предлагаемой формулой производного НЦ, содержащего атомы галогена. Если исходный НЦ имеет сигналы, соответствующие протонам глюкопиранозного кольца (м. д.): 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), то в спектре ЯМР 1H продуктов реакции помимо сигналов, соответствующих протонам исходного азотнокислого эфира целлюлозы, присутствует сигнал 6,25 и 6,09, принадлежащий протону H-CCl [12]. При взаимодействии НЦ ($C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$) с тионилхлоридом при температуре 50 оС в полимере происходило уменьшение количества гидроксильных групп (с 0,46 до 0,28), так как увеличивалась степень замещения на галоген. У модификата, полученного в ходе одночасовой реакции степень замещения хлора составила 0,085 ($C_6H_7O_2(OH)_{0,425}(ONO_2)_{2,49}(Cl)_{0,085}$), при максимальной выдержке 7 часов – 0,26 ($C_6H_7O_2(OH)_{0,28}(ONO_2)_{2,46}(Cl)_{0,26}$). Для того, чтобы судить о молекулярной массе полимера достаточно сравнить характеристическую вязкость у исходной НЦ и модификата НЦ. Данные

вискозиметрического анализа показали, что вязкость модификатов НЦ, растворенных в ацетоне, снижается по сравнению с исходной НЦ. Следовательно, можно сделать вывод о частичной деполимеризации цепи макромолекул полимера с присоединением радикалов хлора по концам полимерной цепи (причем интенсивность процесса находится в зависимости от продолжительности). Чем больше время выдержки, тем ниже вязкость ацетоновых растворов модификатов. По данным элементного анализа содержание хлора в образце с шестичасовой и максимальной семичасовой выдержкой отличается незначительно (3,21 и 3,44 % соответственно). Возможно, это обусловлено стерическими препятствиями и пространственной недоступностью гидроксильных групп. На основании данных исследования молекулярных характеристик и элементного анализа были предложены основные направления химического превращения НЦ, а именно: замещение гидроксильных групп на радикал $-Cl$; деполимеризация цепи макромолекул полимера; гидролиз нитратных групп; раскрытие глюкопиранозного цикла. В целом данные квантово-химических расчетов совпадают с данными эксперимента, с тем отличием, что реакция первоначально идет по гидроксильным группам, а не нитратным. К тому же, как было сказано выше, согласно литературным данным, реакция хлорирования идет по гидроксильным группам. Представленные в работе результаты свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ тионилхлоридом и получении галогенпроизводных. При целенаправленном изменении условий реакции, возможно, получить полимеры с различными характеристиками для использования в составе эмалей, лаков и других конверсионных полимерных композиций, а также в виде полупродукта для синтеза новых производных НЦ.