

Лабильные продукты взаимодействия целлюлозы с оксидными соединениями азота

Е.В.Герт

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета

220080 Минск, ул. Ленинградская 14, Белоруссия, факс (0172) 26–4696

Представлены сведения об условиях и кинетике образования, способах идентификации и выделения, химических и физических свойствах, кристаллической структуре тринитрата целлюлозы. Обсуждены также условия формирования в системе целлюлоза – N_2O_4 сорбционного соединения Кнехта и других неустойчивых продуктов кристаллического строения. Показана первостепенная роль лабильных производных в проявлении целлюлозой полиморфизма при регенерации из этих соединений. Рассмотрены причины возможной в данных системах аморфизации целлюлозы. Приведены примеры рационального комбинирования нескольких функций реакционной среды и присутствующего в ней лабильного азотсодержащего соединения при получении на основе полисахаридов иных практически важных материалов (сульфо- и ацетозифоров, структурно и химически модифицированных порошковых форм целлюлозы).

Библиография — 160 ссылок.

Оглавление

I. Введение	78
II. Анализ представлений о получении и выделении азотистокислого эфира целлюлозы	79
III. Исследования процесса и продуктов гетерогенного О-нитрозирования целлюлозы	82
IV. Гетерофазные структурные превращения целлюлозы с участием лабильных азотсодержащих производных	87
V. Примеры прикладного значения лабильных азотсодержащих производных полисахаридов	93

I. Введение

Возможности химического и физического преобразования целлюлозы (Ц) с помощью оксидных соединений азота (N_2O_4 , NO_2 , N_2O_3 , HNO_3 и др.) весьма разнообразны. Хорошо известно использование этих соединений в процессах окисления,^{1,2} нитрования,^{3,4} деструкции,^{5,6} отбелки,^{7,8} структурной модификации,^{9–12} растворения Ц в апротонных электронодонорных органических средах,^{13–15} переработки в различные производные,^{16–18} волокна,^{13,19–21} мембраны,^{22–24} композиционные материалы^{20,25}. По «показателю универсальности» оксидные соединения азота (прежде всего N_2O_4) превосходят все известные, активно взаимодействующие с Ц реагенты. Характер превращений Ц под действием этих соединений зависит от условий реагирования.

Издавна предметом дискуссий служило предполагаемое образование в данных системах лабильных производных Ц, их влияние на ход превращений и свойства конечных продуктов. Ключевым химическим соединением такого типа является нитрит Ц. С его присутствием связывали понижение стабильности пироксилина.^{3,26} Поддерживалась² и

отвергалась^{1,27} известная схема²⁸ окисления Ц в монокарб-оксилцеллюлозу, где нитриту Ц отведена роль промежуточного продукта реакции. По сей день по-разному объясняют растворение Ц в апротонных органических средах, содержащих N_2O_4 . Одни исследователи^{13,16–18} предполагают образование нитрита Ц, другие¹⁵ — молекулярных комплексов. Отсутствие сведений о нитрите Ц как индивидуальном веществе, а также надежных методик его регистрации в сложной реакционной среде до недавнего времени придавало этому производному Ц «гипотетическую окраску».

Характерным для данных систем неустойчивым продуктом сорбционной природы является аддитивное соединение Ц с HNO_3 , установленное в начале века Кнехтом²⁹ и названное впоследствии соединением Кнехта (СК).^{30,31} Полагали, что образование СК предшествует нитрованию Ц.³ Многие десятилетия СК оставалось «в тени» и до сих пор для него окончательно не установлены ни химический состав и строение, ни кристаллическая структура. Тем не менее недавно появились сообщения^{32–34} о возможности эффективного практического применения СК.

В обзорах^{13–15} нитрит Ц и альтернативные ему молекулярные комплексы рассматривались лишь в контексте вероятной причастности к растворению Ц. Их образование предполагали на основании ряда косвенных экспериментальных признаков. Только в 80-е годы лабильные продукты взаимодействия Ц с N_2O_4 стали объектами специальных разносторонних исследований, а к настоящему времени в этой области накоплен довольно обширный экспериментальный материал. Обнаруженная в данной системе высокая стехиометрия взаимодействия предопределила возможность эффективного использования рентгеновской дифракции при регистрации нитрита Ц, СК и других неустойчивых соедине-

Е.В.Герт. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИ физико-химических проблем БГУ. Телефон (0172) 68–7079. Область научных интересов: физикохимия целлюлозы и ее производных.

Дата поступления 8 ноября 1995 г.

ний по их кристаллическим фазам в сложной реакционной смеси. Выяснилась первостепенная роль лабильных производных Ц и в наблюдаемом многообразии гетерофазных структурных превращений Ц, не приводящих в конечном счете к изменению ее химического состава. Применение новых методик позволило преодолеть «недоступность» тринитрита Ц.

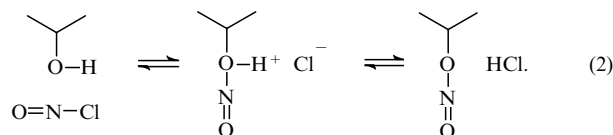
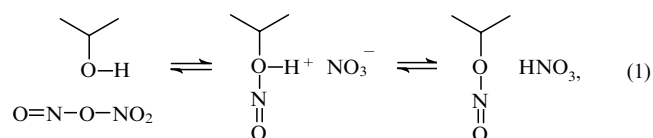
Для широкого круга специалистов в области химии и физики Ц должны представлять интерес сведения об условиях и кинетике образования, методиках идентификации и выделения, кристаллической структуре, свойствах, прикладном значении лабильных азотсодержащих соединений Ц. Настоящий обзор — первая попытка систематизации и обобщения этой разрозненной информации.

II. Анализ представлений о получении и выделении азотистокислого эфира целлюлозы

Первое упоминание о нитрите Ц содержится в работе³⁵. Ее авторы обнаружили нитрозоэфирные группы в продукте взаимодействия Ц со смесью оксидов азота и уксусной кислоты (УК). Образование нитрита Ц предполагалось при ее нитровании составами, содержащими оксиды азота, в связи с поиском путей повышения стабильности нитроцеллюлозы.²⁶

Исследования реакции получения монокарбоксилцеллюлозы показали, что в УФ- и видимой области спектра Ц, обработанной газообразными оксидами азота, наблюдается поглощение (серия полос 330; 341,5; 355; 365 нм), которое может быть обусловлено либо HNO_2 , либо нитритом Ц. Детальная экспериментальная проверка обеих версий указала на принадлежность этих полос спектра нитриту Ц.²⁸ Появилась схема, описывающая реакцию окисления Ц оксидами азота через образование промежуточного продукта — нитрита Ц.

Практическую значимость нитрита Ц выявили многочисленные работы^{13–18, 36–53} по использованию нитрозилсодержащих соединений (N_2O_4 , NOCl , $\text{NO}[\text{SO}_4\text{H}]$ и др.) в сочетании с апротонными органическими растворителями для перевода Ц в раствор. Фаулер с сотр.³⁶ обнаружил, что в неполярных растворителях N_2O_4 оказывает на Ц сильное окисляющее действие, а в полярных имеет место повышенное набухание или растворение полимера без заметного окисления. Наиболее подходящими органическими компонентами с точки зрения приготовления и переработки растворов оказались диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), этилацетат (ЭА).^{15, 27} Образование нитрозилнитратной формы N_2O_4 ($\text{NO}^+ \text{NO}_3^-$) в среде полярных растворителей и присутствие этого изомера даже в свободном от HNO_3 жидком N_2O_4 доказано авторами исследований^{54–56}. Типичным для данных систем является взаимодействие сильного акцептора NO^+ с атомом кислорода гидроксильной группы Ц, выступающим в качестве донора.^{16, 42, 44, 46} Такое взаимодействие приводит к образованию нитрита Ц и HNO_3 , растворяющихся в реакционной среде. Органический растворитель связывает HNO_3 , смещая тем самым равновесие в сторону образования нитрита Ц. При молярном отношении $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{Ц} = 3$ обеспечивается полное растворение. При комбинировании NOCl с ДМФ это отношение равно 8.^{13, 16} Нитрозилхлорид (в отличие от N_2O_4) сам по себе химически взаимодействует с ДМФ.¹⁵ Предложена следующая схема электрофильного замещения, охватывающего все гидроксильные группы Ц:¹⁶



Подобной точки зрения придерживались и авторы работы²⁸, предполагавшие образование нитрита Ц из ее адсорбционного соединения с нитрозилнитратной формой N_2O_4 .

Отмечается высокая чувствительность растворов тринитрита Ц в нитрозирующих составах к воде и спиртам.^{38, 39, 44–47} Регенерацию Ц катализирует присутствующая в системе кислота, что соответствует реверсии реакций (1) и (2). Химический состав вещества, выделенного путем гидролиза или алкоголиза практически не отличается от состава исходной Ц.^{13, 16, 44, 46} Присутствующая в растворе кислота вызывает деполимеризацию макромолекул, если раствор выдерживается при комнатной температуре.¹⁶ Выдерживание растворов на холоду (5°C) от 6 ч до 12 сут не вызывает заметного снижения степени полимеризации (СП) регенерированной из них Ц. Деполимеризация имеет место и в процессе нитрозирования.^{52, 53} Степень деполимеризации сильно зависит от влажности Ц, взбалтывание растворов способствует деполимеризации.⁵²

С образованием нитрита Ц и его активностью в реакциях перезертификации связывают возможность синтеза в растворах других равномерно замещенных производных Ц.^{16–18, 41–43, 50} Водорастворимый нитрат Ц был получен Швейгером¹⁶ в результате 50-минутного нагревания раствора нитрита Ц в N_2O_4 –ДМФ при 90°C . Его степень замещения (СЗ) составляла всего 0.5. Для протекания реакции оказывается достаточно HNO_3 , накопившейся в системе за счет нитрозирования Ц. Эти результаты объясняли наблюдения Клермонта с сотр.^{41–43}, проводившего аналогичные опыты и полагавшего, что образующийся низкозамещенный, сильнодеструктурированный продукт является смешанным нитрит-нитратом Ц. При комнатной температуре нитрование Ц в данной системе не протекает. Даже после 20-часового выдерживания раствора с добавкой HNO_3 (молярное отношение $\text{HNO}_3 : \text{Ц} = 9$) в осажденном продукте фиксируется следовое содержание нитрогрупп (СЗ = 0.04).⁴⁷

Низкомолекулярные алкилнитриты, в том числе полученные действием N_2O_4 на одноатомные спирты, могут быть выделены при разбавлении реакционной среды водой, в которой они не растворимы.^{44, 57} Нитриты полиолов значительно уступают по стабильности нитритам одноатомных спиртов,⁵⁸ что можно объяснить анхимерным содействием реакции гидролиза вицинальных нитрозоэфирных групп. Например, нитриты поливинилового спирта и глицерина не удается выделить при разбавлении водой из-за их низкой гидролитической устойчивости в кислых средах. Устойчивость нитрита Ц еще ниже ввиду развитой капиллярно-пористой системы волокна, увеличивающей площадь реагирующей поверхности. Швейгер^{16, 44} осаждал нитрит Ц ледяной водой из растворов, содержащих добавку сильного органического основания (пиридин, хинолин, триэтиламин). Роль последнего заключалась в ингибировании кислотного катализа отщепления нитрозоэфирных групп. Выделенный белый осадок промывали ледяной водой, омыляли в кислой среде и определяли содержание HNO_2 в жидкости над осажденным полимером. Полученный таким образом влажный нитрит Ц может длительное время храниться на холоду без разложения. Все попытки высушить его приводили к разложению. Авторы статей^{46, 48} осаждали и анализировали нитрит Ц по этой же схеме, используя в качестве осадителя смесь диэтилового эфира (ДЭ) с метилхлоридом. Содержание азота в осадках соответствовало СЗ по нитрозоэфирным группам 2.50–2.95,⁴⁶ что наряду с легкостью их

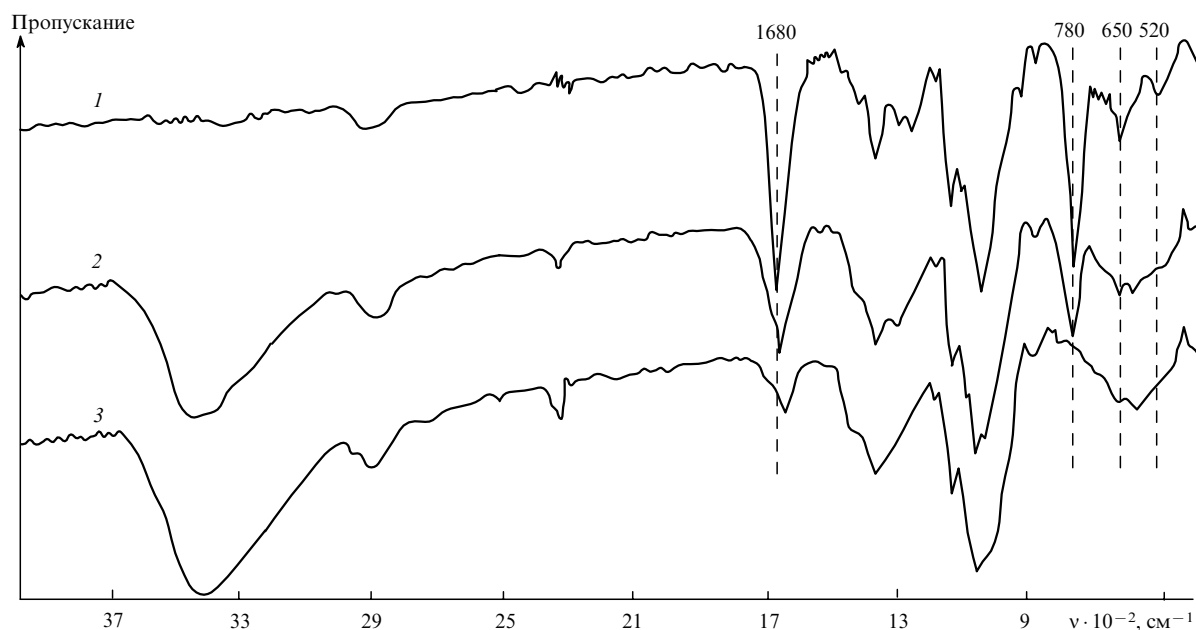


Рис. 1. ИК-Спектры исходной пленки нитрита Ц (1), после 30 мин выдерживания на воздухе (2) и после 2 мин контакта с этанолом (3).

гидролиза или алкоголиза свидетельствовало о протекании процесса О-нитрозирования.

Более строгая идентификация продукта, выделенного Швейгером^{16, 44}, проведена в работе⁵⁹. Анализ осадка на содержание азота в нитратной и нитритной формах показал подавляющее преобладание последней (2.85 против 0.01 в пересчете на СЗ). Впервые представлены ИК- и УФ-спектры препарата индивидуального высокозамещенного нитрита Ц, приготовленного по следующей методике. Отжатый от избытка воды волокнистый осадок растворяли в охлажденном до 5°C ЭА. Из полученного раствора удаляли воду последовательными вымораживаниями и обработкой хлоридом кальция. Пленки образцов для спектроскопического исследования отливали на пластинах KRS-5 или кварца в вакуумном эксикаторе над P₂O₅. В ИК-спектре пленки (рис. 1) полоса валентных колебаний ОН-групп Ц (3100–3500 см⁻¹) практически не проявляется, вследствие высокой СЗ, равной 2.85. Две узкие интенсивные полосы при 780 и 1680 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связей О–N и N=O в органических нитритах.⁶⁰ Малоинтенсивные полосы при 520 и 650 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационным колебаниям О=N–О-группы.

Непременным условием получения такого спектра является сведение к минимуму контакта образца с влагой окружающей среды во всех подготовительных операциях. На воздухе с относительной влажностью 65–70% при 20°C препарат разлагается, что отчетливо фиксируется по возрастанию интенсивности поглощения в области валентных колебаний ОН-групп Ц и синхронного ослабления спектральных полос азотистокислого эфира. Ослабление полосы при 1680 см⁻¹ сопровождается ее смещением в низкочастотную область. Спектр, записанный после кратковременной водной или этанольной обработки пленки, соответствует химически неизменной Ц.

Результаты спектральных экспериментов подтверждены Гриншпаном¹⁵, который, придерживаясь методики Швейгера,¹⁶ осаждал нитрит Ц из системы N₂O₄–ацетонитрил. По этим данным в ИК-спектре пленки высокозамещенного продукта (СЗ = 2.80) выделены полосы 1660 и 780 см⁻¹ и отмечено значительное поглощение в области 3100–3500 см⁻¹. Появление последнего, равно как и смещение максимума валентных колебаний связей N=O с 1680 к 1660 см⁻¹, вероятнее всего, обусловлено частичным разло-

жением образца в процессе эксперимента. Таким образом, к специфическим признакам ИК-спектра нитрита Ц следует отнести присутствие полос поглощения при 780 см⁻¹ и в области 1650–1680 см⁻¹. Этот признак общий для всех эфиров азотистой кислоты.^{57, 60}

Образование в данных системах нитрита Ц, а не ее комплексов с оксидами азота,^{15, 27, 36, 61} подтверждают также результаты анализа растворов на содержание HNO₃ — второго продукта реакции этерификации. Количество HNO₃ было определено по массе нитрата пиридиния, выпадающего в осадок при добавлении к раствору целлюлозы в N₂O₄–ЭА избытка пиридина. Для выделения нитрата пиридиния из системы N₂O₄–ДМФ дополнительно использовали абсолютный ДЭ, неспособный осаждать полимер. По экспериментальным данным в растворах присутствует ~3 моля HNO₃ на глюкопиранозное звено (ГПЗ) целлюлозы, т.е. столько, сколько должно получаться при полной этерификации Ц.

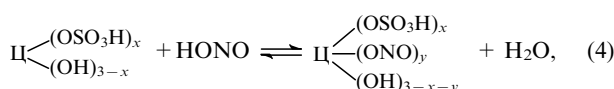
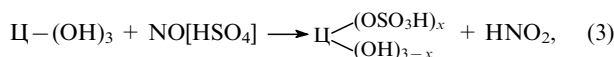
В работе¹⁴ предположено, что для протекания реакции О-нитрозирования Ц присутствие сильного органического основания обязательно, ибо только с участием аминов удастся выделить из раствора нитрит Ц.^{16, 44, 46, 48} Развивая эту гипотезу, Гриншпан¹⁵ отводит аминам роль катализатора в процессе этерификации Ц азотистой кислотой, образующейся при взаимодействии оксидов азота растворяющей смеси с водой осадительных ванн. Предполагается, что помимо чисто каталитического эффекта присутствие аминов препятствует разложению HNO₂. При этом не обсуждается причина высокого содержания нитрозоэфирных групп (СЗ = 2.50–2.95) в осадках, выделенных без использования воды.^{46, 48}

Каталитическую функцию аминов подтверждает, согласно данным работы¹⁵, способ, описанный в авторском свидетельстве⁶². В соответствии с этим способом нитрит Ц можно осадить из растворов в момент образования, используя охлажденную водно-пиридиновую смесь. Отмечается, что наиболее стабильным оказывается нитрит Ц, выделенный из растворов, включающих органический компонент с меньшим сродством к протону (ЭА или акрилонитрил, а не ДМФ или ДМСО). Это обстоятельство расценивается как аргумент в пользу растворения Ц без этерификации в нитрит. Указывается, что в случае этерификации устойчивее оказался бы продукт выделенный из среды ДМФ или ДМСО. Оче-

видно, однако, что в присутствии аминов сродство растворителя к протону утрачивает свое значение, и в более гидрофобных средах (типа ЭА) должен проявляться эффект «защиты» нитрита Ц от воды.

В работе¹⁵ допускается возможность О-нитрозирования Ц и в отсутствие аминов, при растворении ее в нитрозилсодержащих системах с «двойной» этерифицирующей способностью: $\text{NO}[\text{HSO}_4]$ –ДМФ, $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ –ДМСО. По мнению автора, в таких системах анионные части солеподобных соединений одновременно выполняют функции этерифицирующих агентов, кислотных катализаторов О-нитрозирования, стабилизаторов образующихся HNO_2 и нитрита Ц.

Приводятся следующие уравнения реакций:



Нитрозоэфирные группы в составе образующегося смешанного эфира Ц весьма устойчивы.^{45, 46, 48} Значительное их количество ($\text{CZ} = 1.21$) фиксируется наряду с сульфатными группами ($\text{CZ} = 1.19$) в осадке, выделенном при 20°C ацетоном без использования аминов.⁴⁵ В то же время содержание нитрозоэфирных групп в осадках, полученных аналогичным путем из растворяющих систем N_2O_4 –ДМФ и NOCl –ДМФ очень мало, что, по мнению Гриншпана,¹⁵ подтверждает отсутствие превращений, подобных (3)–(5), и неизменность химического состава Ц, растворенной в этих средах. Однако и в случае нитрозирующей активности последних нельзя ожидать высокой концентрации нитрозоэфирных групп в продуктах, осажденных ацетоном — растворителем высокозамещенного нитрита Ц.^{15, 57} Способность кетонных групп к енолизации в кислых средах вызывает денитрозирование и, как следствие, осаждение полимера. Комбинируя N_2O_4 с ацето-

ном, из-за енолизации не удается получить стабильный раствор.

Большинство исследователей^{37, 40, 41, 44, 46, 51, 52, 63, 64} связывают растворение Ц с этерифицирующей способностью нитрозилсодержащих соединений (прежде всего N_2O_4) в отсутствие аминов. Другие точки зрения на этот процесс высказаны в работах^{15, 27, 36, 61}, в которых обсуждаются предполагаемые состав и строение молекулярных комплексов, обеспечивающих, по мнению авторов, переход Ц в раствор. Результаты анализа растворов методами УФ-,^{15, 57, 59} ИК-,^{15, 24, 59, 65} ПМР- (см.^{15, 51}), ^{13}C ЯМР-спектроскопии,^{15, 49} калориметрии^{15, 63} трактуются противоречиво сторонниками и противниками нитритной схемы растворения Ц. В ИК-спектрах системы Ц– N_2O_4 –ДМСО (рис. 2) присутствуют такие очевидные признаки этерификации Ц, как вырождение интенсивного поглощения в области 3100–3500 cm^{-1} и появление полос, характерных для введенных в цепь нитрозоэфирных заместителей (1650 и 780 cm^{-1}).^{24, 57, 65} Растворение «модельного» нитрита Ц в ДМСО вызывает смещение максимума валентных колебаний связей $\text{N}=\text{O}$ от 1680 к 1660 cm^{-1} , а положение полосы при 780 cm^{-1} сохраняется. Аналогичное явление наблюдали и у низкомолекулярных нитритов в полярных растворителях.⁶⁶ Положение полосы поглощения амилнитрита при 1650 cm^{-1} после растворения в CCl_4 не изменялось, но смешалось к 1630 cm^{-1} после растворения в CHCl_3 .

Анализ ИК-спектров, полученных в работах^{24, 57, 65} (рис. 2), показывает, что спектр системы Ц– N_2O_4 –ДМСО с определенным приближением можно рассматривать как суперпозицию спектров растворов нитрита Ц в ДМСО и HNO_3 в ДМСО. При этом максимумы поглощения растворенных нитрита Ц (1660 cm^{-1}) и HNO_3 (1640 cm^{-1}) не разрешаются. Для системы Ц– N_2O_4 –ДМСО они усреднены около 1650 cm^{-1} .

Использование вместо Ц ее растворимого в ДМСО аналога — крахмала — позволяет проследить за характером изменения поглощения под действием N_2O_4 в области валентных колебаний ОН-групп полисахарида (рис. 3). Добавка к раствору крахмала N_2O_4 (до 3 молей на ГПЗ)

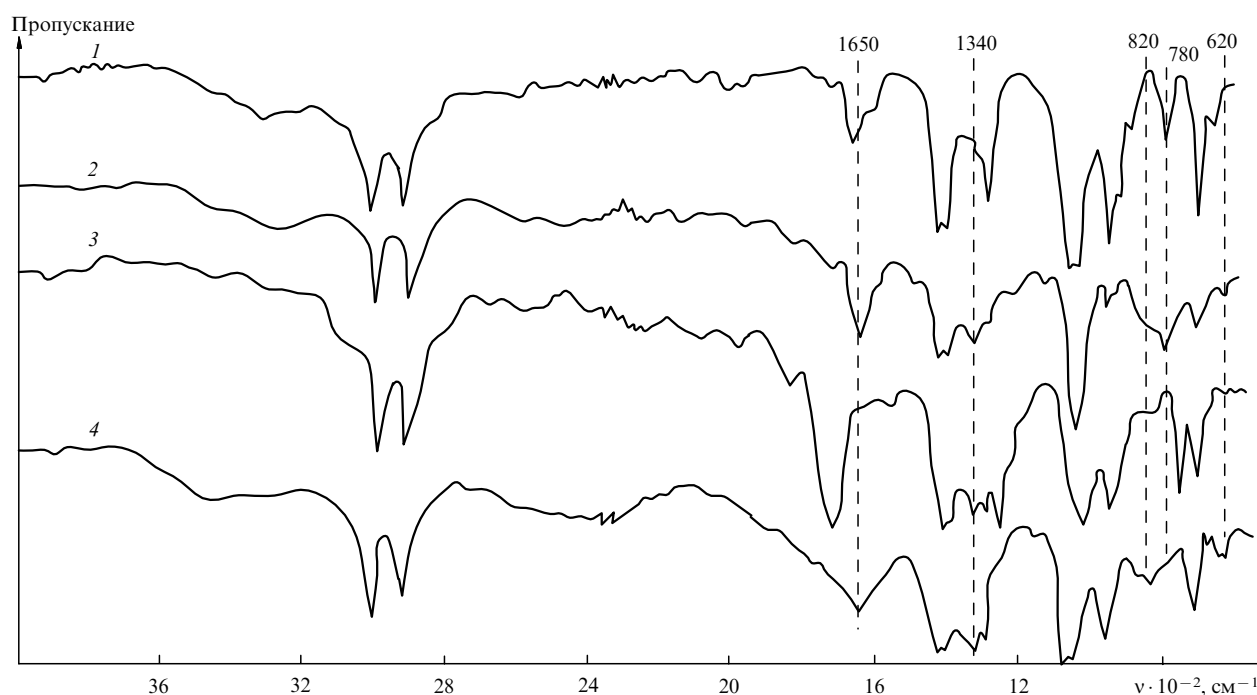


Рис. 2. ИК-Спектры 15%-ного раствора нитрита Ц ($\text{CZ} = 2.85$) в ДМСО (1), гомогенной системы Ц– N_2O_4 –ДМСО (10:17:73 мас.%) (2), растворяющей смеси N_2O_4 –ДМСО (3), раствора HNO_3 (11.6 мас.%) в ДМСО (4).

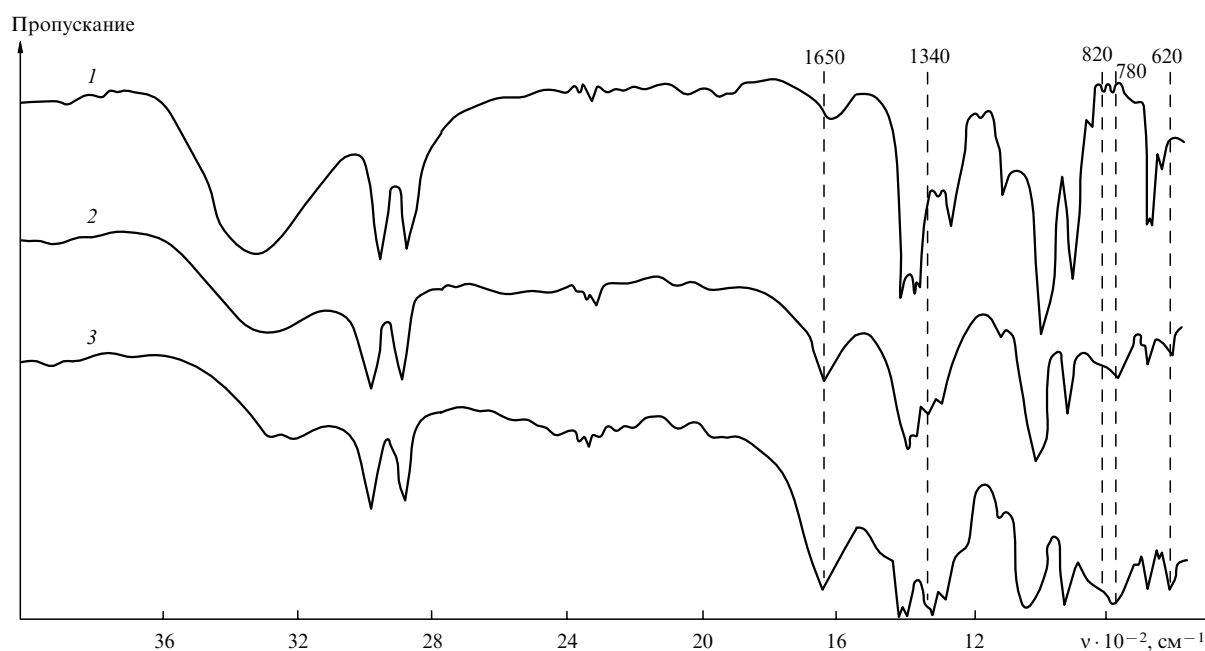


Рис. 3. ИК-Спектры 8%-ного раствора крахмала в ДМСО (1) и того же раствора с добавкой двух (2) и трех (3) молей N_2O_4 на ГПЗ.

вызывает сильное ослабление интенсивности полосы поглощения ОН-групп. Одновременное смещение этой полосы в низкочастотную область спектра (от 3310 к 3240 см^{-1}) логично объяснить неравнозначностью реагирования ОН-групп в зависимости от энергии водородных связей, как и при синтезе нитритов других полиолов.⁵⁸ Некоторое количество наиболее прочно связанных гидроксильных групп остается свободным. Увеличение концентрации N_2O_4 в растворе приводит также к закономерному усилению спектральных признаков нитрита крахмала (полос 1650 , 780 см^{-1}) и HNO_3 (2600 – 2100 , 1340 , 820 , 620 см^{-1}). При получении ИК-спектров растворов необходимо учитывать высокую чувствительность препарата в виде тонкого жидкого слоя к действию атмосферной влаги. Спектральным отражением быстро протекающего процесса разложения нитрита Ц является прежде всего возрастание интенсивности полосы поглощения ОН-групп Ц.

По мнению Гриншпана,¹⁵ ИК-спектры системы Ц– N_2O_4 –ДМСО не противостоят гипотезе растворения Ц за счет образования тройного комплекса Ц–органический растворитель– NO_2 . Причины сильного ослабления интенсивности поглощения в области 3100 – 3500 см^{-1} не обсуждаются. Предполагается, что полосы при 1650 см^{-1} (согласно,¹⁵ при 1640 см^{-1}) и 1340 см^{-1} (см. рис. 2) обусловлены молекулами NO_2 , связанными в комплекс с ДМСО. Данная трактовка не опирается на какие-либо известные эталонные ориентиры, подобные спектрам низкомолекулярных нитритов. Для систем, включающих оксиды азота различной степени окисления, продукты их гетеролитической диссоциации, азотную и азотистую кислоты, спорный характер такого отнесения полос спектра очевиден. Так же спорно и объяснение появления полосы при 780 см^{-1} образованием сорбционного нехимического соединения Ц с безводной HNO_2 . Последняя возникает в системе «...при гомогенном разрыве С–Н-связи в спиртовых группах Ц, осуществляемом с помощью радикальных молекул NO_2 ».¹⁵ С образованием прочного сорбционного комплекса Ц– HNO_2 связывается и происхождение полос при 1420 , 1300 и 940 см^{-1} . Однако интенсивность именно этих полос в спектре раствора крахмала в ДМСО значительно выше, чем в спектре того же раствора, содержащего N_2O_4 (см. рис. 3). Объяснение ряда наблюдений в работе¹⁵, вытекающее из

известной схожести некоторых спектральных признаков HNO_2 и органических нитритов, повторяет, по сути дела, гипотезу, ранее проверенную и отвергнутую в работе²⁸.

Авторы исследований^{17, 45–50}, наиболее активно изучавшие состояние Ц в нитрозилсодержащих растворяющих системах, допускают (в работах^{49, 50}) возможность равновесия между нитрозозфиром Ц и ее аддитивным соединением с N_2O_4 по побочной валентности. Это заключение сделано из анализа ^{13}C ЯМР-спектров системы Ц– N_2O_4 –ДМФ,⁴⁹ свидетельствующего о протекании, по меньшей мере, частичной этерификации. Отмечается,^{49, 50} что введение аминов способствует смещению равновесия к полной этерификации и выделению продукта, близкого по составу к тринитриту Ц.

III. Исследования процесса и продуктов гетерогенного О-нитрозиования целлюлозы

Разностороннее изучение нитрита Ц стало возможным после того, как был найден способ его получения без примесей в сухом кристаллическом состоянии. Предложено использовать для О-нитрозиования Ц нерастворяющие нитрит Ц смеси N_2O_4 с апротонными органическими жидкостями.^{57, 64, 67–71} Как и в случае получения растворов, «движущей силой» процесса является повышенное сродство реакционной среды к HNO_3 . Применение ДМФ, ДМСО, ДМАА, ЭА возможно лишь в присутствии избытка N_2O_4 ($> 30\text{ об.}\%$), исключающего растворение продукта реакции. Наиболее подходящим органическим компонентом оказался абсолютный ДЭ, не растворяющий нитрит Ц. Диэтиловый эфир обладает достаточно большим сродством к HNO_3 (см.^{72, 73}) (табл. 1) и N_2O_4 (см.^{74, 75}), он удобен не только как

Таблица 1. Значения донорных чисел (DN) использованных органических растворителей и их энтальпий взаимодействия ($-\Delta H$) с HNO_3

Растворитель	DN	$-\Delta H$, кДж · моль $^{-1}$
Пиридин	33.1	99.2
ДМСО	29.8	52.5
ДМФ	26.6	60.2
ДЭ	19.2	29.8
ЭА	17.1	19.7

среда для проведения реакции, но и как средство для последующего удаления из конечного продукта сорбированных азотсодержащих веществ. Высокая упругость пара ДЭ обеспечивает легкость и полноту высушивания отмытого им нитрита Ц.

При исследовании нитрозирующей активности системы N_2O_4 – ДЭ установлено,^{68,70} что с повышением концентрации N_2O_4 в смеси до ~23 об.% приращение скорости реакции невелико, затем следует ускорение, переходящее от концентрации N_2O_4 ~37 об.% в очень резкое (рис. 4). Именно эти значения концентрации N_2O_4 соответствуют стехиометрическому мольному составу (1 : 2 и 1 : 1) его комплексов с ДЭ.⁷⁵ Вследствие распада комплексов в системе содержится некоторое количество свободного N_2O_4 , проникающего в объем волокна значительно легче комплексов. Комплекс состава 1 : 1 менее устойчив⁷⁵ и более диссоциирован. При увеличении концентрации N_2O_4 сверх стехиометрической процесс нитроизирования резко ускоряется. Повышение температуры способствует снижению стабильности комплексов, «высвобождению» N_2O_4 и его диссоциации.⁷⁵ Скорость реакции при этом возрастает в большей мере, чем можно ожидать, исходя только из температурного коэффициента диффузии.^{68,70} С учетом высокой летучести компонентов нитрозирующей смеси рекомендовано^{67,68,70} получать тринитрит Ц при повышенном содержании N_2O_4 (~50 об.%) в ДЭ, но при пониженных (~0°C) температурах. Отмывку конечного продукта от сорбированных компонентов реакционной среды следует проводить охлажденным абсолютным ДЭ с контролем ее полноты по иодкрахмальному индикатору. Высушивать препарат целесообразно путем вакуумирования на холоду.

Нитроизирование Ц протекает и в отсутствие электронодонорного органического компонента.^{68,69} Избыток N_2O_4 способен связывать и отводить из зоны реакции выделяющуюся HNO_3 , так как растворяет ее с образованием довольно устойчивых соединений.⁷⁶ Быстрое интракристаллитное проникновение свободного N_2O_4 в фазу Ц обуславливает очень высокую скорость реагирования.⁶⁹ Однако в этом случае возникают серьезные методические осложнения, связанные с протеканием конкурентных процессов.⁶⁹

Сочетание ДЭ с $NOCl$ не позволяет получить высокозамещенный нитрит Ц.^{57,68} Донорная способность ДЭ недостаточна для связывания побочно выделяющегося хлористого водорода — более сильной кислоты, чем HNO_3 . В качестве реакционной среды здесь приемлема смесь хлороформа с

пиридином. Хлороформ, в отличие от ДЭ, способен растворять и отводить из зоны реакции второй ее продукт — кристаллический хлоргидрат пиридина.

Удалять из прореагировавшего материала сорбированные компоненты реакционной среды можно и водой при 0–5°C в присутствии оснований, таких, например, как пиридин или $NaHCO_3$ (рН ~ 8.5).^{57,69} Получается влажный волокнистый нитрит Ц, устойчивый на холоду, подобный препаратам, выделенным из растворов.^{44,59}

Анализ продуктов гетерогенного реагирования на содержание нитритной и нитратной форм азота по известным, а также предложенным авторами работ^{57,59,68} химическим методикам показал хорошее соответствие результатов, свидетельствующих о подавляющем преобладании нитроэфирных групп и возможности достижения высокой СЗ, вплоть до полной. Используя весовой анализ сухого препарата (СЗ = 2.97), приготовленного с помощью ДЭ на основе хроматографической бумаги (97% α-Ц), авторы статьи⁵⁷ помимо заключения о чистоте продукта проверили предположение^{15,36,61} о формировании в данных системах молекулярных комплексов Ц с HNO_2 или оксидами азота различной степени окисления. После операций нитроизирования, отмывки, сушки, регенерации образец сохранял форму листа, наиболее удобную для исследований. По результатам взвешивания вычислена молекулярная масса (М) элементарного звена полученного азотсодержащего соединения

$$M = 162 \frac{m_1}{m_2},$$

где m_1 и m_2 — массы продукта взаимодействия и регенерированной из него водой Ц соответственно. Найденное значение $M = 249.48$ сравнивали с молекулярными массами предполагаемых соединений (табл. 2). Расчет последних проведен,

Таблица 2. Рассчитанные значения М предполагаемых соединений различного состава.

Соединение	М	Абсолютное отклонение	Относительное отклонение, %
$C_6H_7O_2(OH)_{0.03}(ONO)_{2.97}$	248.13	+ 1.35	0.5
$C_6H_7O_2(OH)_3 \cdot 2.97HNO_2$	301.59	– 52.11	20.9
$C_6H_7O_2(OH)_3 \cdot 2.97N_2O_4$	435.24	– 185.76	74.5
$C_6H_7O_2(OH)_3 \cdot 2.97[N_2O_4 \cdot (C_2H_5)_2O]$	655.02	– 405.54	162.5
$C_6H_7O_2(OH)_3 \cdot 1.485N_2O_3$	274.86	– 25.38	10.2

Примечание. Абсолютное и относительное отклонения приведены по отношению к экспериментально найденному значению М, равному 249.48.

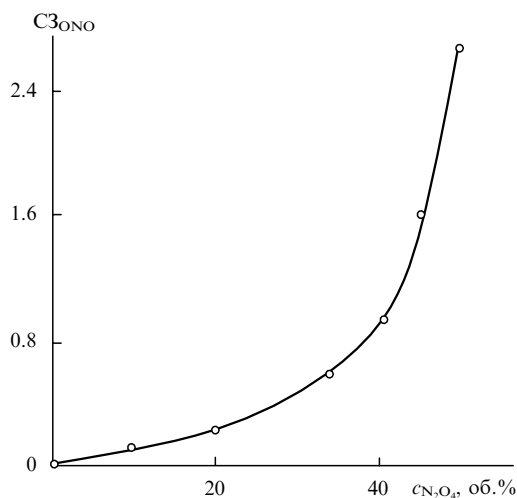


Рис. 4. Зависимость степени нитроизирования Ц от концентрации N_2O_4 в ДЭ (время реакции 18 мин, жидкостной модуль 50 мл · г⁻¹, 0°C).

исходя из СЗ по HNO_2 . Минимальное отклонение экспериментальной величины от расчетной соответствует нитриту Ц (СЗ = 2.97). Для остальных вариантов это отклонение намного превышает возможные ошибки весового метода. Образование в данных системах нитрита Ц, а не изомерного ему С-нитрозосоединения доказывает разложение полученных препаратов под воздействием $LiAlH_4$ или CaH_2 в безводном ДЭ на аммиак и химически неизменную Ц.⁵⁷ Известно, что С-нитрозосоединения легко восстанавливаются до аминопроизводных.

Спектры полученных препаратов в видимой и УФ-областях идентичны спектру нитрита Ц, выделенного из раствора⁵⁹ и спектрам других органических нитритов (рис. 5). Характерное для этих соединений поглощение из 4–5 полос в области 330–380 нм (см.⁶⁶) исчезает при действии на препарат воды или спирта. Аналогичное соответствие наблюдается между ИК-спектрами продуктов гетерогенного взаимодействия и высокозамещенного нитрита Ц, осажденного из раствора.^{15,59} Приведенный на рис. 2 спектр раствора

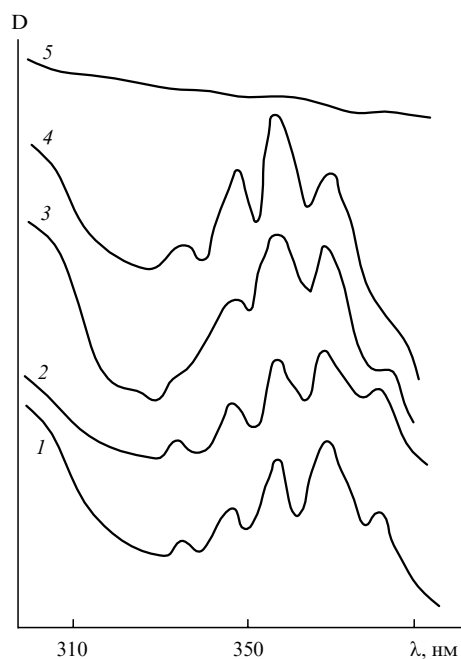


Рис. 5. Спектры в УФ- и видимой областях нитрита трет-бутилового спирта (1), тринитрата глицерина (2), нитрита поливинилового спирта (3), нитрита Ц (CЗ = 2.85) (4), нитрита Ц (CЗ = 2.85) после взаимодействия со спиртом (5).

нитрита Ц в ДМСО соответствует препарату, приготовленному с помощью ДЭ.

При изучении кристаллической структуры тринитрата Ц^{68–70, 77–80} использованы специальные приемы,^{68, 69, 79} обеспечивающие защиту образца от разложения на протяжении рентгеновской съемки. Ориентированные препараты (CЗ = 2.93–2.97) приготовлены на основе очищенных и отбеленных волокон льна (97% α-Ц), успешно использовавшихся ранее^{81, 82} в рентгеноструктурном анализе нитратов Ц.

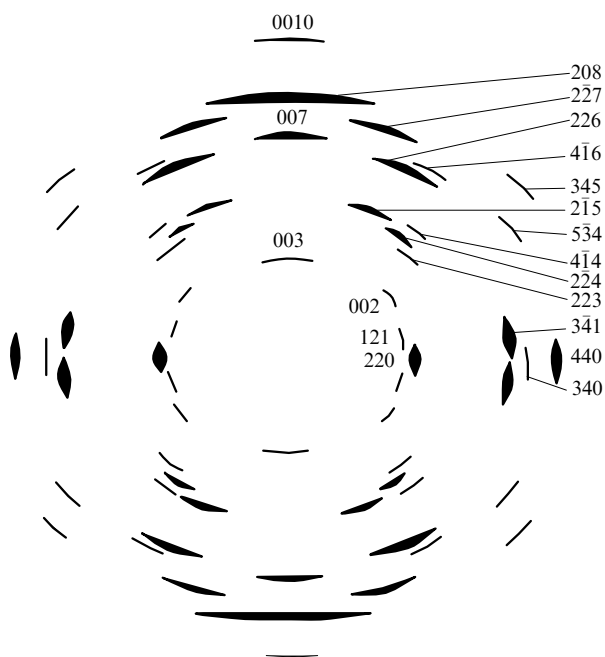


Рис. 6. Индексация рефлексов текстуррентгенограммы тринитрата Ц (CЗ = 2.97).

Таблица 3. Наблюдаемые рефлексы и межплоскостные расстояния (d) кристаллитов тринитрата целлюлозы (Cu Kα-излучение, фильтр — Ni).

hkl	$d, \text{\AA}$		$I (\text{см.}^a)$
	эксперимент	расчет	
220	7.10	7.19	о. с
340	3.90	3.93	о. сл
440	3.55	3.59	с
121	8.03	8.07	сл
341	4.28	4.23	о. с
022	7.55	7.57	о. сл
003	8.51	8.48	сл
223	5.40	5.49	сл
224	4.93	4.97	ср
414	4.43	4.43	сл
534	3.49	3.47	о. сл
215	4.66	4.63	ср
345	3.13	3.11	о. сл
226	3.74	3.75	с
416	3.50	3.50	сл
007	3.65	3.60	ср
227	3.31	3.33	ср
208	3.09	3.09	ср
010	2.55	2.55	о. сл

^a Приняты следующие обозначения интенсивности рефлексов: о. с — очень сильный; с — сильный; ср — средний; сл — слабый; о. сл — очень слабый.

Текстуррентгенограмма тринитрата Ц (рис. 6, табл. 3) содержит 19 независимых отражений, хорошо индицируемых в моноклинной элементарной ячейке с параметрами: $a = 25.3$, $b = 18.9$, $c = 25.5 \text{ \AA}$ (ось волокна), $\gamma = 95.8$ град.^{70, 79} Через ячейку проходят восемь цепных молекул. Теоретическая плотность кристаллитов, рассчитанная исходя из таких параметров ячейки, составляет $1.36 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Экспериментальное значение плотности ($1.39 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), установленное пикнометрическим методом с использованием абсолютного ДЭ, удовлетворительно соответствует расчетному. При определении плотности операции нитрозирования Ц смесью N_2O_4 –ДЭ и отмывки конечного продукта ДЭ выполнены непосредственно в пикнометре.^{70, 79}

В строении кристаллитов тринитрата Ц и «родственного» ему тринитрата Ц^{81–83} имеется очевидная аналогия. Оба соединения выделяются среди изученных в кристаллографическом отношении производных Ц конформацией цепи в виде спирали с пятизвенным шагом и соответственно «аномальным» периодом идентичности, равным $\sim 25.5 \text{ \AA}$. В кристаллитах остальных триэфиров Ц, равно как и у самой Ц, независимо от полиморфной модификации, этот параметр определяется протяженностью целлобиозного фрагмента ($\sim 10.3 \text{ \AA}$).

Отмечаются также отличительные особенности в формировании кристаллических фаз неполностью замещенной нитрованной и нитрозированной Ц.⁶⁹ Разное содержание азота в образцах высокозамещенного нитрата Ц обуславливает некоторое различие параметров элементарной ячейки.^{4, 82} Соответственно угловое распределение рефлексов на рентгенограммах препаратов с высокой, но несколько отличной CЗ может не совпадать. В случае нитрата Ц зависимость углов дифракции от CЗ, характера нитрозирующего агента (N_2O_4 или NOCl) и других факторов почти не ощутима.⁶⁹ На дифрактограммах препаратов, отличающихся помимо CЗ (2.52–2.85) видом исходной нативной Ц, условиями нитрозирования и выделения из реакционной среды, угловое положение рефлексов одинаковое, такое же, как у тринитрата Ц (рис. 7). Перечисленные факторы влияют главным образом на интенсивность и остроту рефлексов.

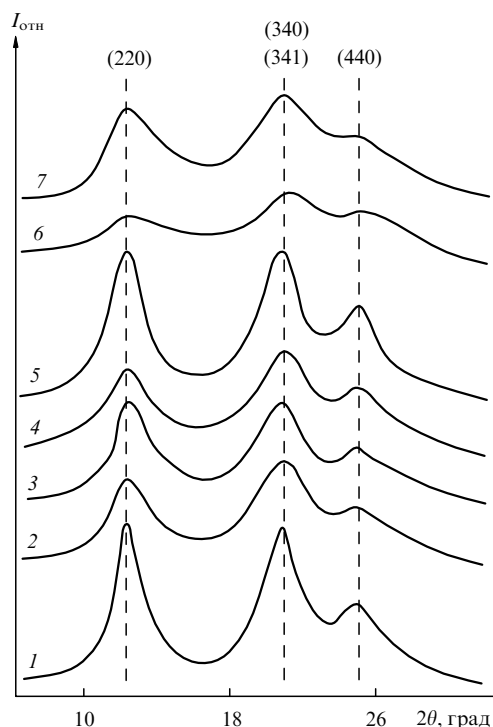


Рис. 7. Дифрактограммы изотропных образцов нитрита Ц. Образец: 1 — $CZ = 2.85$, получен из хлопковой Ц в N_2O_4 –ДЭ, выделен ДЭ, высушен в вакууме; 2 — $CZ = 2.78$, получен из древесной Ц в N_2O_4 –ЭА, выделен ДЭ, не сушился; 3 — $CZ = 2.81$, получен из хлопковой Ц в N_2O_4 –ДМФ, выделен водно-пиридиновой смесью, не сушился; 4 — то же, что 3, но выделен раствором $NaHCO_3$; 5 — $CZ = 2.80$, получен из льняной Ц в N_2O_4 –каприловая кислота, не сушился; 6 — $CZ = 2.52$, получен из хлопковой Ц в N_2O_4 –ДМФ, выделен последовательно CCl_4 и CH_2Cl_2 , высушен в вакууме; 7 — $CZ = 2.75$, получен из хлопковой Ц в $NOCl$ – $CHCl_3$ –пиридин, выделен раствором пиридина в $CHCl_3$, не сушился.

При равенстве CZ и условий получения нитрит древесной Ц закономерно уступает по кристалличности нитритам хлопковой или льняной Ц, так как кристаллическая структура его целлюлозного предшественника менее совершенна. Кристалличность нитрита Ц, полученного в среде инертного к нему ДЭ, всегда выше, чем у полученного в среде ДМФ или ЭА, не растворяющих данный продукт только благодаря избытку N_2O_4 в системе. Возрастание кристалличности равнозамещенных продуктов нитроизирования Ц в среде алифатических карбоновых кислот происходит по мере удлинения углеводородного радикала кислоты. Выделение нитрита Ц из реакционной среды индифферентными по отношению к N_2O_4 и HNO_3 безводными CCl_4 или CH_2Cl_2 сопровождается снижением CZ и кристалличности. Эти жидкости, в отличие от ДЭ, не выполняют стабилизирующей функции, а являются лишь «транспортным средством» при удалении из фазы полимера избытка реагентов. Хорошо выраженная индивидуальность дифрактограммы нитрита Ц позволяет использовать рентгенодифракционный метод для регистрации кристаллической фазы этого соединения в сложной реакционной смеси, когда другие методы неприемлемы.^{77, 78}

Исследование кинетики гетерофазного О-нитроизирования Ц в органических средах проведено с учетом влияния на процесс специфических для данных систем факторов.^{68, 70, 84, 85} Наряду с высококристаллической Ц, использовался приготовленный на ее основе декристаллизованный образец с более доступной структурой. Он получен гетерогенной регенерацией из нитрита Ц в безводных условиях.⁸⁴ Изучалось реагирование в среде ДМФ, ЭА, ДЭ, уксусной и

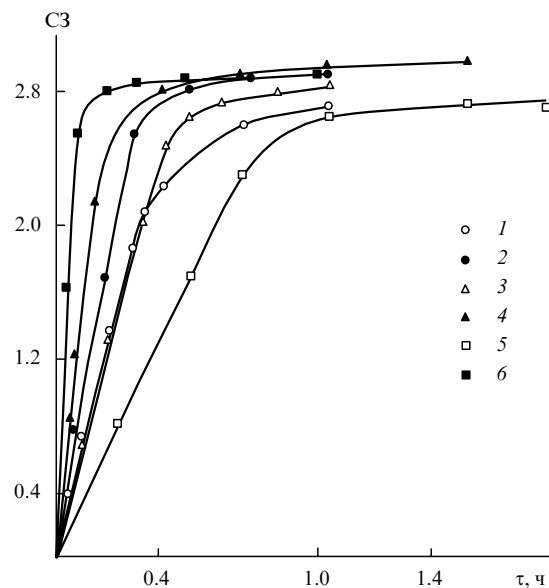


Рис. 8. Кинетика гетерофазного нитроизирования Ц в различных условиях.

1 — N_2O_4 –ЭК (20 : 80), 26.5°C; 2 — N_2O_4 –УК (20 : 80), 26.5°C; 3 — N_2O_4 –ДМФ (50 : 50), 0°C; 4 — N_2O_4 –ДЭ (50 : 50), 0°C; 5, 6 — аморфизованная Ц, N_2O_4 –ДЭ (10 : 90), соответственно 0 и 26.5°C.

энантовой кислот (соответственно УК и ЭК). Кинетические кривые (рис. 8) получены при установленном минимальном значении жидкостного модуля — 50 мл·г⁻¹, увеличение которого практически не влияет на степень этерификации.

Протяженный прямолинейный участок кривых, отражающий постоянство скорости, с которой значительная масса Ц (от 40 до 90%) превращается в нитрит, описывается уравнением нулевого порядка

$$\alpha = k_0 t,$$

где α — степень превращения к моменту времени t ; k_0 — константа скорости.

В гетерогенных реакциях такой ход зависимости связывают с постоянством реакционной поверхности при конверсии большей части исходного вещества.⁸⁶ Учитывая преобладание в волокнах Ц капиллярного механизма переноса реагента над диффузионным,⁸⁷ постоянство поперечного сечения потока реагента можно представить как перемещение реакционной зоны с неизменной скоростью по сети капилляров. В этом случае следует считать, что реакция протекает послойно с превращением основной массы Ц на внешней поверхности. Сокращение последней обуславливает изгиб кинетической кривой при переходе к внутренним, труднодоступным областям, где главную роль играет истинно диффузионный перенос.

Учитывая методологию известных работ^{88, 89} по изучению топочимических реакций Ц, количественное выражение экспериментальных данных (табл. 4) проведено с помощью уравнения Ерофеева–Колмогорова

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n),$$

где K и n — константы. Определенные по наклону анаморфоз значения порядка реакции n указывают во всех случаях на ее химическое лимитирование. Значения энергии активации E также слишком высоки для диффузионной кинетики.⁹⁰ Однако непостоянства состава реакционной среды и состояния реагирующей поверхности, характерные для данных систем, ставят под сомнение заключение о лимитирующей стадии, сделанное на основании анализа топокинетических уравнений. Влияние природы растворителя и температуры на

Таблица 4. Условия и кинетические параметры реакции О-нитрозиrowания Ц.

$c_{N_2O_4}$ об. %	$T, ^\circ C$	$A, \%$ (см. ^a)	$k_0, \text{ч}^{-1}$	$k, \text{ч}^{-1}$ (см. ^b)	n	$E,$ кДж · моль ⁻¹ (см. ^c)
<i>Органическая среда — ДЭ</i>						
50	0	80	3.70	7.50	1.21	
40	0	75	1.07	2.26	1.36	
33	0	70	0.67	1.05	1.00	
20	0	70	0.26	0.41	1.25	} 64; 69
20	11.5	76	0.71	1.34	1.17	
20	15.0	75	1.10	2.21	1.30	
20	25.5	77	3.00	5.54	1.21	
10	0	40	0.05	0.07	1.02	} 79; 77
10	11.0	59	0.20	0.26	1.03	
10	25.5	67	0.88	1.34	1.14	
10	0 ^d	82 ^d	1.15 ^d	2.17 ^d	1.25 ^d	} 54 ^d ; 58 ^d
10	25 ^d	90 ^d	8.50 ^d	19.70 ^d	1.21 ^d	
<i>Органическая среда — ЭА</i>						
50	0	70	1.43	2.22	1.06	
<i>Органическая среда — УК</i>						
50	0	60	1.58	2.70	1.20	
68	0	73	7.73	11.83	1.27	
62	0	70	4.00	7.32	1.23	
20	0	67	0.13	0.19	1.10	} 80; 81
20	26.5	83	3.13	6.18	1.38	
<i>Органическая среда — ЭК</i>						
20	0	73	0.17	0.27	1.16	} 70; 68
20	26.5	70	2.33	3.30	1.08	
40	0	74	3.77	7.90	0.94	
30	0	67	1.83	4.52	1.53	
<i>Органическая среда — ДМФ</i>						
20	0	—	~4	—		60
20	0	—	~24	—		
50	0	77	2.18	3.75	1.15	

^a Доля Ц, реагирующей по уравнению $\alpha = k_0 t$.^b Определена исходя из K (ч^{-n}) с помощью уравнения Саковича: $k = nK^{1/n}$.^c Расчет по уравнению Аррениуса, первая величина отвечает значениям k_0 .^d Значения для образцов аморфизованной Ц.

скорость реакции комплексообразования между жидкими компонентами^{74,75} обсуждалось выше. Скорость реакции зависит от характера органической среды даже в смесях, богатых N_2O_4 (см. табл. 4). Наименьшее изменение реакционной поверхности за счет набухания должно иметь место при нитрозировании в ДЭ, УК и ЭК, не растворяющих нитрит Ц. Скорость реакции в среде ДЭ, превосходящего по основности карбоновые кислоты, выше, чем в УК, но ниже, чем в ЭК, хотя основность обеих кислот практически одинакова. Данное различие объясняется с учетом функциональной плотности среды (ФПС), равной количеству электронодоноров в единице объема.⁸⁴ Выражение этого параметра включает в себя плотность (d , при 20°C) и молекулярную массу органической жидкости

$$\text{ФПС} = \frac{1000d}{M}.$$

В единице объема наименьшее число молей именно у ЭК (табл. 5), поэтому большая, чем в других средах, доля N_2O_4 остается несвязанной. Энергия активации выше в смесях N_2O_4 с УК, чем с ЭК (см. табл. 4), так как диссоциация комплекса — эндотермический процесс,⁷⁴ а ФПС уксусной кислоты больше. Соответственно при повышении темпера-

Таблица 5. Значения ФПС и вязкости использованных органических сред.

Растворитель	ФПС, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	ν , сП
ДЭ	9.70	0.23
УК	17.50	1.21
ЭК	7.07	4.34
ДМФ	13.00	1.10
ЭА	10.21	0.46

туры реакция в среде УК ускоряется сильнее, чем в ЭК. Важную роль играет также вязкость среды; наибольшая вязкость у ЭК (см. табл. 5). В смесях ДЭ, УК и ЭК с пониженным содержанием N_2O_4 , где влияние ФПС нивелируется избытком растворителя, значение транспортных факторов возрастает. В среде наименее вязкого ДЭ, при относительно небольшой концентрации N_2O_4 (20 об.%), скорость реакции выше, чем в среде ЭК аналогичного состава.

Влияние на кинетику процесса структурных характеристик Ц отчетливо проявляется в экспериментах с декристаллизованным образцом.⁸⁴ Вследствие облегчения массопереноса существенно возрастают константа скорости и доля Ц, реагирующей с постоянной скоростью, уменьшается энергия активации (см. табл. 4). В среде ДМФ и ЭА, растворяющих нитрит Ц, гетерогенное течение и завершение реакции возможны лишь при наличии избытка N_2O_4 (40–50 об.%). Снижение его концентрации из-за расхода на нитрозирование изменяет характер межфазной поверхности, так как полимер набухает. Причиной затруднения массопереноса может быть образование гелеподобного слоя, вязкость которого наиболее высока при использовании ЭА.¹⁵ Отличительная особенность данных систем — ускорение реакции при снижении концентрации N_2O_4 до ~20 об.% и завершение ее полным переходом материала в раствор. Обнажение реакционной поверхности в результате растворения прореагировавшего слоя облегчает массоперенос и способствует ускорению реакции (значение k_0 в этом случае приблизительно оценено по времени полного растворения образца).

Чувствительность реакции к факторам, обуславливающим транспорт реагента, изменение свойств реакционной поверхности, а также значительно меньшая, чем у низкомолекулярных аналогов скорость взаимодействия с N_2O_4 ,⁹¹ противоречит выводу о химическом торможении, следующему из значения $n \geq 1$. Адекватное описание процесса предполагает, в частности, установление состава и однородности полимерной фазы на различных стадиях реагирования. Анализ соответствующих дифрактограмм (рис. 9) убедительно свидетельствует в пользу послыоного течения процесса, на всем протяжении которого материал остается кристаллическим. Усиление рефлексов тринитрита Ц с ростом СЗ сопровождается синхронным ослаблением рефлексов Ц-I, вплоть до полного их вырождения. Дифрактограммы продуктов промежуточных стадий реагирования подобны дифрактограммам механических смесей кристаллитов Ц-I и ее тринитрита. С помощью ЭА, индифферентного к Ц, удается почти количественно разделить низкозамещенный препарат (СЗ = 1.53) на раствор высокозамещенного нитрита Ц и практически неизменную Ц-I.⁸⁴

Эти данные, наряду с рассмотренными выше (см. рис. 7), отчетливо указывают на образование из Ц сразу триэфира, т. е. на высокую скорость собственно химической реакции. В кинетическом режиме реакции наиболее вероятным было бы замещение ОН-групп, близкое к статистическому, вызывающему размытие рентгенограмм частично замещенных препаратов. Согласно определению,⁹⁰ совокупность рассмотренных выше признаков позволяет отнести О-нитрозирование Ц в электронодонорных органических средах к процессу,

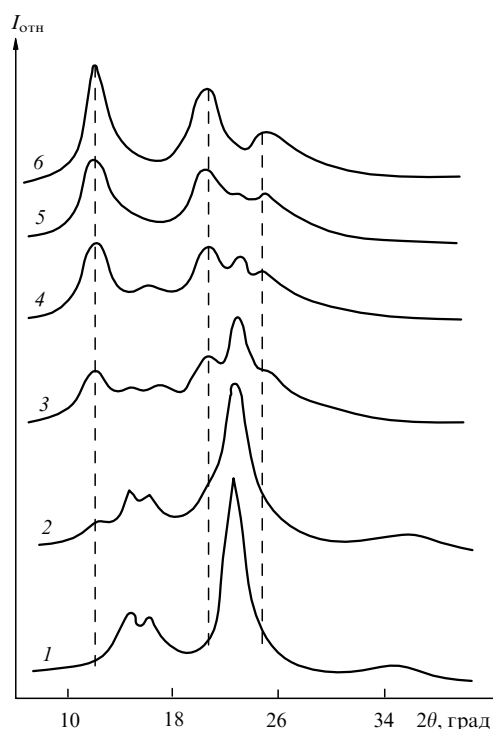


Рис. 9. Динамика структурной перестройки на различных стадиях нитрозиования Ц смесью N_2O_4 – ДЭ (50 : 50) при 0°C . СЗ: 1 – 0.33; 2 – 0.91; 3 – 1.98; 4 – 2.30; 5 – 2.60; 6 – 2.93.

протекающему в условиях сильного внутридиффузионного торможения во «внешнекинетической области». Реакция оказывается «вытесненной» на внешнюю поверхность и идет в режиме, имитирующим кинетический.

Высокозамещенный нитрит Ц, полученный в результате гетерогенных процессов с помощью ДЭ, представляет собой вещество белого цвета с желтоватым оттенком. Его форма соответствует форме исходной Ц (волокно, лист, порошок). Во влажной атмосфере легко разлагается с выделением оксидов азота. Устойчивость к действию влаги заметно повышается в спрессованном состоянии.⁶⁸ Процесс разложения в щелочных средах замедлен.⁷⁰ При поджигании нитрит Ц энергично сгорает. Энтальпии сгорания и образования тринитрита Ц, определенные калориметрическим методом в условиях отсутствия контакта с влагой воздуха, соответственно равны -2970 ± 12.5 и -391 ± 12.5 кДж·моль⁻¹ (см.⁹²). Значительные величины рассчитанных теплоты взрывного распада (-3660 кДж·кг⁻¹) и объема выделяющихся при взрыве газов (870 л·кг⁻¹) позволяют отнести нитрит Ц к довольно сильным взрывчатым веществам.

Свободные от N_2O_4 и HNO_3 светлые, прозрачные растворы нитрита Ц в органических растворителях отличаются рядом качеств от известных растворов в нитрозирующих составах.^{93–96} Их меньшая вязкость позволяет создавать высокую концентрацию полимера (до 15%). Например, вязкость 6%-ного раствора нитрита сульфатной Ц (СП = 1200) в ЭА соответствует вязкости 2%-ного раствора в смеси N_2O_4 – ЭА.⁹⁴ Подобная закономерность характерна и для растворов нитрита Ц в составе ее привитых сополимеров. Стабильность совместных растворов нитрита Ц с синтетическими и искусственными полимерами выше стабильности аналогичных систем, включающих N_2O_4 и HNO_3 . Отсутствие N_2O_4 и HNO_3 позволяет использовать чувствительные к ним полимерные добавки (полиамиды, каучуки), расширяя возможности формирования композиционных материалов.⁹⁵

Авторы работы⁹⁷ изучали окисление нитрита Ц (СЗ = 2.80) N_2O_4 в среде четыреххлористого углерода с

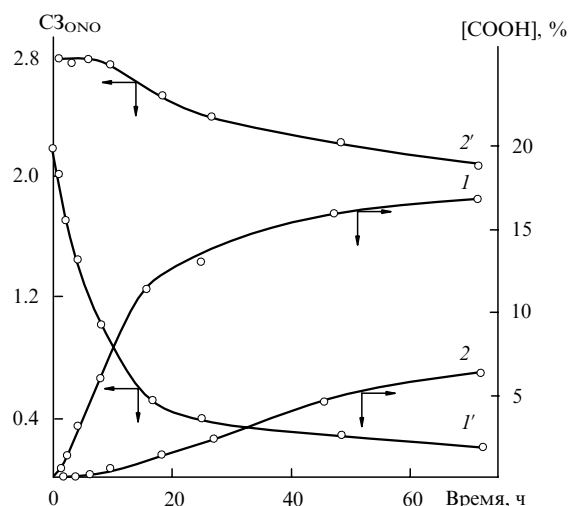


Рис. 10. Изменение содержания карбоксильных (1, 2) и нитрозоэфирных (1', 2') групп при окислении Ц (1, 1') и ее модельного азотистокислого эфира (2, 2') N_2O_4 в среде CCl_4 .

целью проверки гипотезы^{2,28} об участии азотистокислого эфира как промежуточного продукта в реакции получения монокарбоксилцеллюлозы. Модельный нитрит Ц окислялся значительно медленнее самой Ц. Началу окислительного процесса предшествовал индукционный период ~ 6 ч, на протяжении которого ни денитрозиования, ни окисления не происходило (рис. 10). Реагирование в этих же условиях Ц начиналось с накопления нитрозоэфирных групп в течение первых ~ 10 мин, после чего развивался окислительный процесс, и содержание их уменьшалось.

Поведение модельного и образующегося в системе Ц – N_2O_4 – CCl_4 нитрита Ц неадекватно из-за выделения в последнем случае HNO_3 , которая наряду с дестабилизацией нитрозоэфира повышает электрофильность N_2O_4 (см.⁹⁸) и, следовательно, его окисляющую способность. Если при окислении нитрита Ц добавит к реакционной смеси 100%-ную HNO_3 (3 моля на ГПЗ), моделируя систему Ц – N_2O_4 , то скорость накопления карбоксильных групп оказывается даже выше, чем при окислении Ц. В данном случае образование на промежуточной стадии окислительного процесса лабильного нитрита Ц оказывает сильное влияние на ход реагирования, хотя согласно данным работы⁹⁹, по кинетическим параметрам нитрит Ц не соответствует промежуточному продукту реакции окисления Ц.

IV. Гетерофазные структурные превращения целлюлозы с участием лабильных азотсодержащих производных

Внимание исследователей к структурным превращениям в системе Ц – N_2O_4 привлек эффект декристаллизации нативной Ц в результате обработки N_2O_4 и последующей промывки водой или органической жидкостью.^{100–106} Обсуждалось использование для этой цели как жидкого,^{101–105} так и газообразного^{100,106} N_2O_4 . Химический состав декристаллизованной Ц остается неизменным, однако СП существенно уменьшается (до ~ 300).^{100,101,103} Глубина декристаллизации и сопутствующая ей степень трансформации нативной структурной формы в форму Ц-П оказались весьма чувствительными к влажности исходного волокна и условиям проведения обоих стадий процесса.^{100,101,105,106} Такие особенности процесса, как достаточный для достижения максимального эффекта кратковременный (~ 15 с) контакт целлюлозы с N_2O_4 или приемлемость воды для промывки продуктов обработки, не

укладывались в рамки сложившихся представлений^{107–109} о механизмах гетерофазной аморфизации Ц агентами, способными вызывать ее интракристаллитное набухание.

Взаимодействие Ц с раствором N_2O_4 (18–20 об.%) в ледяной УК и последующая промывка волокна этой же кислотой обеспечивают при значительно меньшем снижении СП формирование аморфной структуры с наиболее развитой капиллярно-пористой системой.^{12, 77, 110, 111} Аморфизованная таким путем хлопковая Ц превосходит исходную по водоудерживающей способности (ВУС) почти в 7 раз (250% против 37%).^{12, 111} В равных условиях гидролиза разбавленной HCl аморфизованная Ц теряет 84% массы, а исходная — только 35%.^{110, 111} Полное ацетилирование хлопковой Ц после указанной обработки протекает в 25 раз быстрее, чем после стандартной активации одной УК.^{112, 113} У целлюлозы, декристаллизованной непосредственно N_2O_4 , превосходство этих и других показателей над исходными проявляется в несколько меньшей мере.^{112, 114–117}

Рентгеноаморфный материал с высокими ВУС (~250%) и гидролизующестью получен также путем обработки Ц более разбавленными (6–10 об.%) растворами N_2O_4 в уксусном ангидриде или смесях уксусного ангидрида с УК.^{77, 118, 119} В отличие от указанных выше, эти условия взаимодействия вызывают образование низкодозамещенного нитроацетата Ц.

Авторы исследования¹²⁰ объясняли аморфизацию Ц необратимым разрушением кристаллитов за счет сильного набухания в динамической смеси $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. Решающую роль отводили физическим факторам — сорбции, конденсации, димеризации молекул NO_2 , эффекту расклинивания. Однако из данных рентгенофазового анализа выяснилось, что на стадии набухания происходит конкурентное формирование двух новых кристаллических фаз.^{121, 122} Рентгенодифракционное выражение одной из них соответствует нитриту Ц.⁶⁹ Вторая, более устойчивая фаза, характеризуется рентгенограммой, типичной для СК, известного аддукта Ц с HNO_3 .³⁰ Соотношение этих фаз в набухом волокне зависит от влажности исходной Ц, условий обработки, в частности от доступа атмосферной влаги к реакционной зоне.^{69, 121} По изменению интенсивности соответствующих рефлексов на дифрактограммах набухшего в N_2O_4 волокна удается проследить трансформацию структуры нитрита Ц в структуру СК под действием влаги воздуха.^{121–123}

Образование нитрита Ц в реакционной смеси обнаружили методом рентгеновской дифракции раньше,^{10, 121, 122, 124–126} чем это соединение было получено в индивидуальном кристаллическом состоянии и стала известна его рентгенограмма.⁷⁸ В работах^{10, 121, 122, 124–126} фазу нитрита Ц ошибочно относили к соединению сорбционной природы на основании общеизвестных принципов^{108, 127} структурной реорганизации Ц другими активными азотсодержащими реагентами (аммиаком, аминами, HNO_3), вызывающими ее внутрикристаллитное набухание. Эти работы положили начало детальному изучению возможных в данной системе структурных превращений.

Можно сформировать каждую из указанных выше фаз в отдельности (нитрит Ц или СК), создав соответствующий режим взаимодействия Ц с жидким N_2O_4 .^{69, 128, 129} Если условия взаимодействия способствуют удалению из волокна выделяющейся HNO_3 и препятствуют доступу в зону реакции влаги окружающей среды, то происходит преимущественное образование нитрита Ц. Препарат с типичной дифрактограммой нитрита Ц (рис. 11) получен путем последовательной обработки воздушно-сухой Ц (влажность 5–7%) в течение ~2 мин тремя свежими порциями N_2O_4 при перемешивании и высоком значении жидкостного модуля.^{69, 129} Обязательной является быстрая защита препарата от влаги воздуха сразу по окончании обработки, иначе на дифрактограмме появляются рефлексы второй фазы — СК. Кристалличность полученного таким путем нитрита Ц

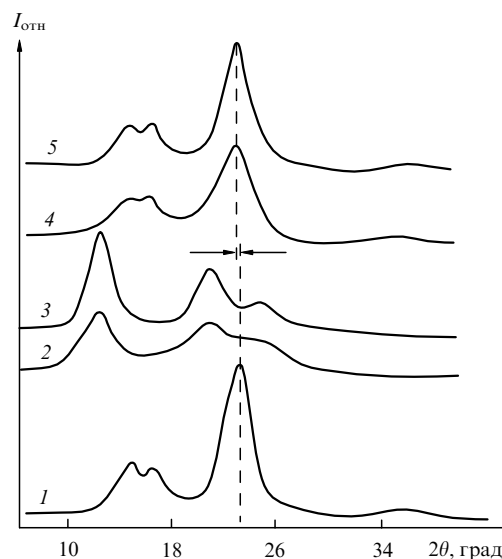


Рис. 11. Экваториальные дифрактограммы исходной льняной Ц (1), высокозамещенного нитрита Ц, полученного с помощью только N_2O_4 (2) и смеси N_2O_4 –ДЭ (3), Ц-I, регенерированной водой из образцов 2 (4) и 3 (5).

всегда существенно ниже, чем полученного в присутствии донорной органической жидкости.

Комбинирование N_2O_4 с донорным компонентом (ДЭ или УК) предопределяет нитритный вариант реагирования и более высокую стабильность набухшего в реакционной среде нитрозоэфира Ц.⁶⁹ Под действием воды кристаллическая фаза нитрита нативной Ц легко превращается обратно в кристаллическую фазу Ц-I (см. рис. 11).^{68–70, 129} Между степенью кристалличности регенерированной Ц-I и предшественника — нитрозоэфира — прослеживается прямая связь. Использование для гидролиза нитрита Ц горячих воды или водяного пара способствует повышению кристалличности регенерированной Ц-I.^{68–70} Взаимное обращение кристаллических фаз Ц-I и ее нитрита имеет более четкое рентгенодифракционное выражение, чем в известных гетерогенных процессах этерификации Ц (ацетилирование, нитрование) и омыления ее триэфиров.¹³⁰ Подтверждается вывод авторов статьи¹³⁰ о некоторой неадекватности решеток исходной и претерпевшей цикл топохимических превращений Ц-I. На дифрактограмме последней рефлекс (002) смещен на ~0.4 град к меньшим углам дифракции (см. рис. 11).^{128–130}

К лабильным продуктам взаимодействия целлюлозы с N_2O_4 относится также сорбционное СК.^{10, 69, 121, 123} Весьма скупая и противоречивая информация о его составе и строении почти полностью исчерпывается работами.^{29–31, 131, 132} Это соединение Ц образует с HNO_3 в форме моногидрата. Как правило, используют кислоту концентрации 68–69 мас. %. Азеотропная смесь, отвечающая 68.4%-ной HNO_3 , характеризуется экстремальными физическими свойствами⁷⁶ и слабой нитрующей активностью.^{31, 131, 132} По мнению Гесса,¹³¹ СК имеет оксониевую природу, являясь продуктом присоединения HNO_3 к кислороду глюкозидной группы Ц. Результаты calorиметрических измерений¹³³ подтверждают эту точку зрения.

Адресс,³⁰ исходя из анализа текстуррентгенограмм и некоторых допущений, предложил моноклинную элементарную ячейку СК со следующими параметрами: $a = 12.20$, $b = 10.28$ (ось волокна), $c = 9.73$ Å; $\beta = 53$ град. Несколько позже Марк¹³² расценил эти данные как достоверные лишь в отношении периода идентичности. С точки зрения современной концепции формирования аддитивных соединений Ц^{108, 127} кристаллическую фазу СК следует рассматривать

как результат внедрения и стехиометрического «закрепления» HNO_3 между наименее взаимосвязанными плоскостями $(10\bar{1})$ пространственной решетки Ц. «Раздвижка» этих плоскостей вдоль большой диагонали ac — проекции ячейки — сопровождается уменьшением угла β , не оказывая существенного влияния на плоскости $(10\bar{1})$ и (002) (рис. 12). Рефлекс (101) на рентгенограмме новой фазы смещается к меньшим углам дифракции. Этот рефлекс Андросс индексировал как (001) , также подчеркивая постоянство межплоскостных расстояний (101) и (002) при трансформации решетки Ц-I в решетку СК.³⁰

Формирование решетки СК при взаимодействии Ц с N_2O_4 происходит в условиях генерации HNO_3 из N_2O_4 непосредственно в набухшем волокне.^{10, 69, 121–123} Источниками накопления HNO_3 в волокне являются реакции N_2O_4 с Ц (нитрозирование Ц), а также с влагой Ц и окружающей среды (гидролиз N_2O_4). К образованию СК приводит, например, выдерживание пропитанной N_2O_4 воздушно-сухой Ц в атмосфере умеренной (50–60%) относительной влажности. Уже после 15 мин свободного испарения оксидов азота из набухшего волокна, на его дифрактограмме исчезают рефлексы нитрита Ц,¹²¹ а угловое распределение присутствующих рефлексов^{69, 121} в точности соответствует указанному Андроссом³⁰ для аддукта Ц с 68.6%-ной HNO_3 . Полученное таким путем СК отличается повышенной кристаллическостью и соответственно хорошо разрешенной рентгенограммой (рис. 13). Его формирование протекает в условиях разложения первоначально образующегося нитрита Ц, т.е. в системе с ослабленным межмолекулярным взаимодействием и повышенной сегментальной подвижностью макромолекул. Этот своеобразный эффект «химической пластификации» и создает, вероятнее всего, благоприятные кинетические предпосылки для формирования совершенной кристаллической решетки СК.

Замечено,^{128, 129} что экваториальная дифрактограмма СК с течением времени несколько изменяется (см. рис. 13). После 20-часового выдерживания образца в комнатных условиях рефлексы при $2\theta = 11.2$ и 22.8 град смещаются к $2\theta = 12.0$ и 24.0 град, указывая на уплотнение кристаллитов. Период идентичности, судя по меридианальным дифрактограммам,¹²⁸ остается неизменным ($10.30 \text{ \AA}$). Дополнительная обработка образца с видеоизмененной решеткой N_2O_4 в прежних условиях восстанавливает первоначальную дифрак-

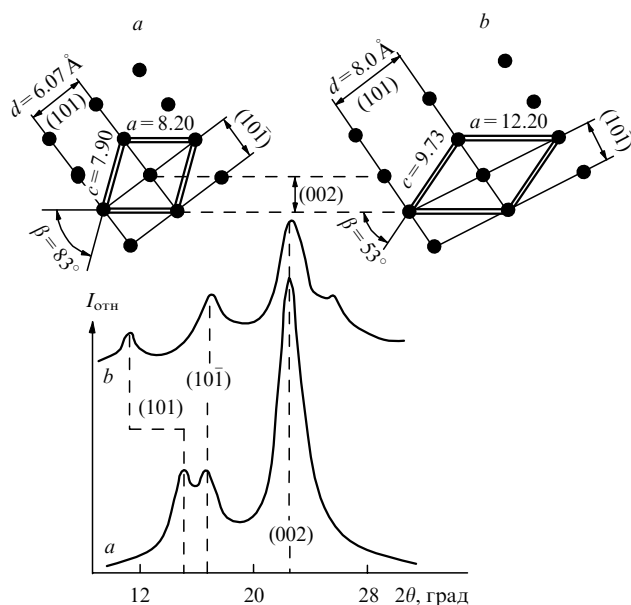


Рис. 12. Схема трансформации элементарной ячейки Ц-I (а) в ячейку СК (б) и соответствующие изменения дифрактограммы.

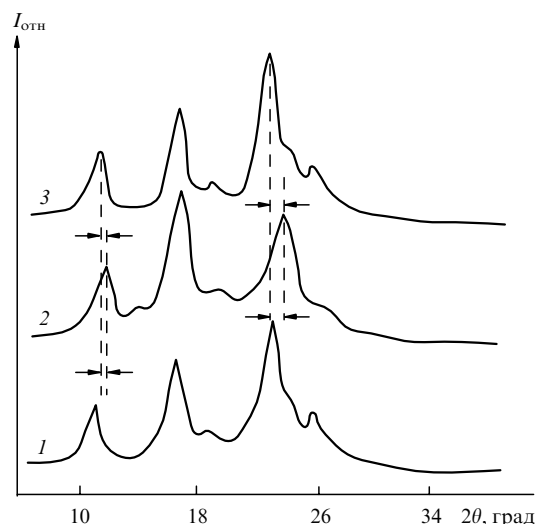


Рис. 13. Экваториальные дифрактограммы СК, полученного с помощью N_2O_4 при относительной влажности 53%.

1 — первоначальная дифрактограмма; 2 — после 24 ч выдерживания образца 1 в комнатных условиях; 3 — после дополнительной обработки образца 2 N_2O_4 в прежних условиях.

тограмму и несколько улучшает ее разрешенность. Эти наблюдения позволяют говорить о полиморфизме СК, по аналогии со щелочной Ц.¹²⁷ Непостоянство кристаллической структуры СК, видимо, обусловлено изменением его состава в результате испарения «гостевых» молекул. Согласно данным работы¹³², аддукты состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$ и $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$ характеризуются единой рентгенограммой. Это связывают с наличием в первом случае избытка HNO_3 , сорбированного поверхностью кристаллитов и не участвующего в формировании решетки. Авторы исследования³¹, предполагая участие в образовании СК частично окисленных макромолекул Ц, не отражают химические изменения в приводимой формуле: $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Их вывод о предварительном окислении Ц по шестому С-атому противоречит многим очевидным экспериментальным результатам.⁹ Специфика строения СК остается до сих пор не понятой. Возможность повышения информативности текстуррентгенограммы СК, полученного с использованием N_2O_4 , позволяет рассчитывать на более строгое количественное описание кристаллической структуры этого соединения.

Под действием воды кристаллиты СК всегда трансформируются в кристаллиты Ц-II.^{9, 10, 131, 132} Механизм и условия этого превращения в целом подобны обычной мерсеризации Ц.⁷⁷ Степень полиморфного перехода Ц-I в Ц-II через СК отражает меру охвата кристаллитов исходного материала процессом аддуктообразования.^{9, 10} С точки зрения проникающей способности N_2O_4 имеет заметные преимущества перед 68–69%-ной HNO_3 в форме моногидрата.^{10, 77}

Кристалличность нитрита Ц и тем более СК логично рассматривать как естественную, «унаследованную» от решетки самой Ц. Ввиду лабильности этих производных применение к ним известных приемов искусственной кристаллизации (например, термообработки) не представляется возможным. Тем не менее в экспериментах на заведомо аморфной Ц получены доказательства самопроизвольного формирования кристаллических фаз как тринитрита Ц,^{128, 129, 134} так и СК.^{123, 134–138} Высокая степень «аморфности» исходного модельного препарата, выделенного по специальной методике осаждения и регенерации из раствора нитрита Ц,^{139, 140} подтверждалась быстрой и практически полной его гидролизуемостью в разбавленной HCl . Полученный на основе этого препарата тринитрит Ц, оставаясь в нитрозирующей среде (N_2O_4 –ДЭ), медленно кристалли-

зуется даже при 0°C (рис. 14). Постепенно на его дифрактограмме в области $2\theta = 24\text{--}25$ град обозначаются и два слабых рефлекса (вместо одного), отличающие тринитрит Ц-II от тринитрита Ц-I.^{128, 129} Похожее отличие дифрактограмм характерно также для тринитратов Ц-I и Ц-II.¹⁴¹ Разложение образцов в холодной воде приводит к Ц-II, а в парах кипящей воды к Ц-IV (см. рис. 14). Известны примеры образования Ц-IV при высокотемпературном омылении стабильных сложных эфиров Ц-II.¹⁴² Таким образом, от аморфной Ц, через ее азотистокислый эфир, удается перейти к Ц-IV, достигнув значительного кристаллизационного эффекта. Ясно, что о подобном эффекте упорядочения при обработке горячим водяным паром в течение ~ 1 мин химически неизменной аморфной Ц не может быть и речи.

Кристаллизацию аморфной Ц в форме СК наблюдали при комнатной температуре под действием 68%-ной HNO_3 и N_2O_4 в обсужденных условиях.^{123, 134–138} Использование N_2O_4 приводит к заметно большему кристаллизационному эффекту, как и в экспериментах с обычной аморфно-кристаллической Ц.^{121, 128, 129} Процесс растянут во времени, но имеет отчетливое рентгенодифракционное выражение (см. рис. 14). Кинетические причины фазового превращения очевидны. Ослабление межмолекулярных взаимодействий за счет образования аддукта и других факторов^{123, 136} стимулирует кристаллизацию. До сих пор образование аддитивных соединений Ц (соединений включения)^{108, 127} традиционно рассматривали вне связи с аморфными областями волокна. На примере СК получены первые сведения^{123, 134–138} о возможности формирования кристаллитов этих соединений не только по механизму¹²⁷ внедрения «гостевых» молекул в готовую решетку. Такая же решетка формируется и в результате самоорганизации связанных с HNO_3 неупорядоченных макромолекул Ц. Достигнутая в процессе самоорганизации кристалличность СК «передается» Ц-II, регенерированной из этого соединения водой (см. рис. 14). По данным работ^{9, 123, 136, 138}, аморфные области выполняют также «посредническую» функцию, способствуя проникновению реагента в кристаллиты и полноте формирования новой кристаллической фазы. Участие аморфных областей в формировании кристаллической фазы аддитивных соединений Ц подтверждают аналогичные эксперименты со щелочной

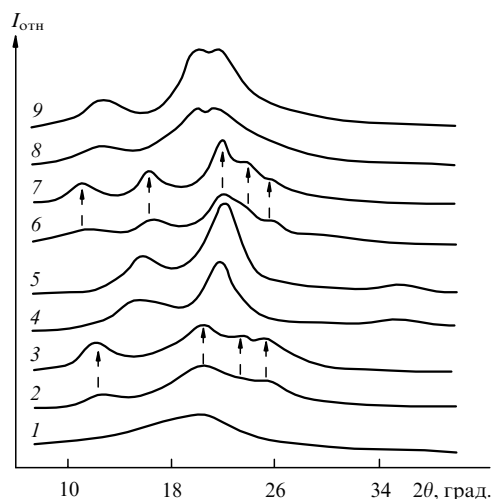


Рис. 14. Дифрактограммы изотропных образцов.

1 — исходная аморфная Ц; 2, 3 — тринитрит на основе аморфной Ц после 2 (2) и 21 ч (3) пребывания в смеси N_2O_4 –ДЭ при 0°C ; 4, 5 — Ц-IV, регенерированная паром кипящей воды соответственно из образцов 2 и 3; 6 — СК на основе аморфной Ц (получено действием 68%-ной HNO_3 , 4 ч); 7 — СК на основе аморфной Ц (получено действием N_2O_4 , 1 ч, относительная влажность 55%); 8, 9 — Ц-II, регенерированная водой соответственно из образцов 6 и 7.

Ц.^{136–138} Однако нестрогая стехиометрия взаимодействия в этой системе препятствует столь отчетливому рентгенодифракционному выражению эффекта кристаллизации, как в случае СК.

Одна из особенностей гетерофазного превращения Ц под действием N_2O_4 в лабильное производное химической или сорбционной природы — высокая кристалличность конечного продукта реакции. Высокая кристалличность характерна и для различных полиморфных модификаций самой Ц, регенерированных водой из этих лабильных соединений. Проявление данного топохимического свойства авторы исследований^{128, 129} иллюстрируют серией дифрактограмм (рис. 15), отражающих ряд последовательных превращений Ц на одном и том же волокнистом образце. Если в качестве исходного взять образец Ц-I и чередовать его обработку N_2O_4 в соответствующем режиме с обработкой водой, то по четким картинам дифракций можно наблюдать следующие топохимические превращения:



Учитывая рассмотренную специфику образования лабильных производных Ц и ее полиморфных превращений через данные производные, можно объяснить причины возможной в этих же системах аморфизации Ц. Тип полиморфной модификации Ц, регенерированной водой из лабильного производного, зависит от его природы. Образование каждого из лабильных соединений в отдельности при взаимодействии Ц с жидким N_2O_4 требует определенного режима накопления и распределения в системе HNO_3 .¹²⁹ К регенерации аморфной Ц приводят обычные условия предварительной обработки,^{10, 101–105, 121} инициирующие оба направления реагирования на интракристаллитном уровне. В этом случае, судя по характеру дифрактограмм (рис. 16),^{10, 121, 129} полученных на стадии взаимодействия Ц с жидким N_2O_4 , образуется продукт «сополимерного типа». Основная масса цепных молекул, превращаясь в смешанное производное, утрачивает регулярное строение, что и приводит к общей дезорганизации системы (сильное диффузное рассеяние на дифрактограммах).

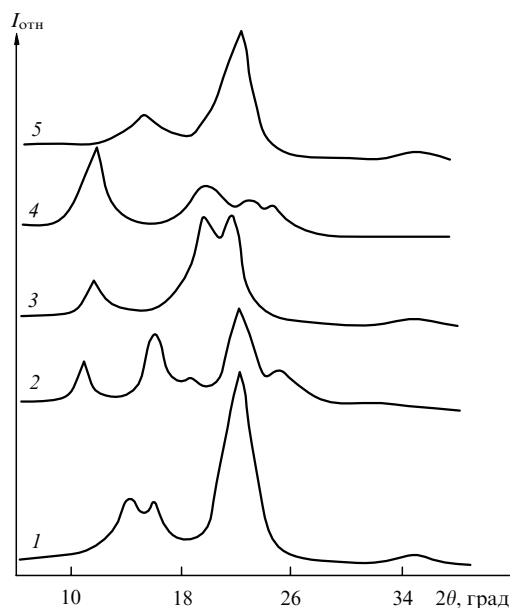


Рис. 15. Экваториальные дифрактограммы последовательно полученных из льняной Ц (1) соединения Кнехта (2), Ц-II (3), нитрита Ц-II (4), Ц-IV (5).

Условия обработки образца: 1 — N_2O_4 , относительная влажность 53%; 2 — H_2O , 20°C ; 3 — N_2O_4 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; 4 — H_2O , 100°C .

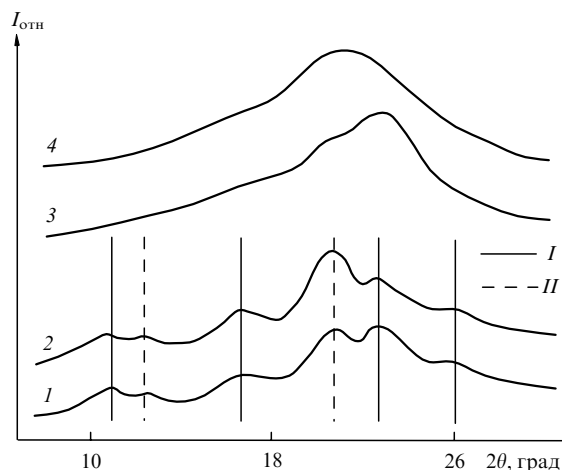


Рис. 16. Дифрактограммы изотропных образцов льняной Ц, набухшей в N_2O_4 (1), древесной Ц марки «Райкорд» (2) и их продуктов взаимодействия с водой (3, 4).

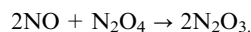
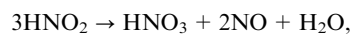
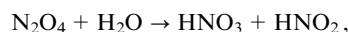
I — СК; II — нитрит Ц

Присутствующие в отдельных микрообъемах однородные последовательности звеньев нитрита Ц и СК образуют кристаллические включения, доля которых невелика (слабые рефлексы на фоне диффузного рассеяния). Баланс между нитритом Ц и СК неустойчив, система склонна целиком трансформироваться в СК под действием малых количеств воды, что и происходит при поглощении ее из воздуха с влажностью 50–60%. В этих условиях разлагается лишь наиболее неустойчивый компонент — нитрит Ц, стимулируя образование и кристаллизацию СК. При быстром разложении избытком воды сразу обоих лабильных компонентов структурное несовершенство смешанного производного Ц «передается» регенерированной из него Ц (см. рис. 16). Элементы упорядоченности в декристаллизованную таким путем Ц вносят кристаллические образования нитрита Ц и СК, которые под действием воды трансформируются соответственно в Ц-I и Ц-II. Слабые признаки кристаллитного рассеяния от этих модификаций Ц зачастую проявляются на диффузных в целом дифрактограммах аморфизованных образцов.^{101, 103, 114} Убедительное доказательство их присутствия в аморфной «матрице» следует из дифрактограмм трудногидролизуемой фракции аморфизованных препаратов.^{105, 114} Степень декристаллизации Ц заметно возрастает, если для промывки обработанного волокна вместо воды использовать неосушенный органический растворитель с высоким сродством к оксидам азота и HNO_3 , например ДЭ или УК.^{10, 100, 101, 126} Эти условия регенерации затрудняют трансформацию кристаллических образований нитрита Ц и СК в соответствующие кристаллические модификации Ц.

Благоприятным для аморфизации оказывается кратковременный (15–60 с) контакт воздушно-сухой Ц с жидким N_2O_4 .¹⁰ Малое время взаимодействия способствует достижению разупорядоченного состояния системы, ограничивая структурирование быстро образующихся лабильных продуктов. Известно, например, что интракристаллитное набухание Ц в 68–69%-ной HNO_3 завершается за ~2 мин,^{9, 136} однако возрастание кристалличности СК наблюдается на протяжении многих часов контакта волокна с кислотой.¹³⁶

Глубина аморфизации Ц зависит от ее влажности и количества влаги, поглощенной набухшим в N_2O_4 волокном из воздуха. Замечено,¹⁰⁵ что для получения рентгеноаморфной Ц взаимодействующее с N_2O_4 волокно должно содержать по меньшей мере 5–7% воды, т.е. быть воздушно-сухим. С фактором влажности сопряжено не только образование участвующего в процессе аморфизации СК. При

повышенной влажности Ц или воздуха на процесс может влиять также образование N_2O_3 по уравнениям



Смесь N_2O_4 с 3–10% N_2O_3 способна переводить Ц в состояние геля или раствора.¹³ Авторы работы¹²⁹ отмечают усадку и превращение в гелеподобное образование пучка волокон Ц при смачивании как очищенным N_2O_4 в условиях высокой (92%) относительной влажности воздуха, так и смесью указанных оксидов азота (при влажности 53%), полученной пропусканием NO в охлажденный N_2O_4 . Регенерированная из геля водой или спиртом химически неизменная Ц, согласно фоторентгенограмме, представляет изотропное аморфное тело.¹²⁹ Примечательно, что такая же обработка волокон N_2O_4 в условиях умеренной (50–60%) влажности приводит к формированию кристаллической решетки СК, из которого регенерируется водой хорошо текстурированная Ц-II с высокой кристалличностью.^{10, 129} Логично допустить возможность локального проявления эффекта гомогенизации при повышенном содержании в Ц влаги. Внешне это может быть неощутимо из-за избытка N_2O_4 .

Устойчивой к аморфизации под действием N_2O_4 оказывается предварительно высушенная Ц.^{105, 126} Ее структура после контакта с N_2O_4 и промывки водой соответствует модификации Ц-I, как у материала, регенерированного водой из нитрита Ц (см. рис. 11). Однако в условиях, вызывающих быстрое нитрозирование воздушно-сухой Ц,^{69, 129} превращения «обезвоженной» Ц под действием жидкого N_2O_4 весьма необычны. Представление о их динамике дают дифрактограммы, приведенные на рис. 17, которые получены в следующем хорошо воспроизводимом эксперименте. Образец высушенных (105°C, 2 ч) волокон льняной Ц был обработан жидким N_2O_4 в условиях, способствующих этерификации,^{69, 129} и быстро изолирован от внешней среды. Затем следовала многократно дублируемая в угловом интервале 8–25 град рентгеновская съемка со скоростью сканирования по экватору 2 град·мин⁻¹. Таким образом, записанные одна за другой дифрактограммы (см. рис. 17) отражают ход структурных изменений в волокне на протяжении ~1.2 ч от начала съемки. Из них следует, что быстро протекающее интракристаллитное взаимодействие «сухой» Ц с N_2O_4 характеризуется удивительно высокой стехиометрией. Формирующуюся за несколько минут новую неустойчивую кристаллическую фазу отличает индивидуальное угловое распределение рефлексов дифрактограммы и более высокая степень порядка, чем у самой Ц, ее тринитрита или СК. Согласно последующим дифрактограммам, кристаллическая решетка первоначальной фазы в результате непрерывных преобразований приближается к решетке, характерной для тринитрита Ц. В аналогичных экспериментах с воздушно-сухим волокном дифрактограмма тринитрита Ц фиксируется сразу (см. рис. 11).^{69, 129}

Можно полагать, что небольшое количество сорбированной воды стимулирует реакцию нитроирования Ц за счет ионизации N_2O_4 , а в случае «обезвоженной» Ц процесс растянут во времени и удается наблюдать дифрактограммы продуктов присоединения переходного состояния. Вместе с тем сложный и разнонаправленный характер взаимодействия Ц с индивидуальным N_2O_4 не исключает и другие причины рассмотренных преобразований. Определяющее влияние фактора влажности на превращения в данной системе очевидно, но во всех своих проявлениях не установлено. Без учета этого влияния кажущиеся одинаковыми условия взаимодействия могут приводить к разным результатам.^{114, 138}

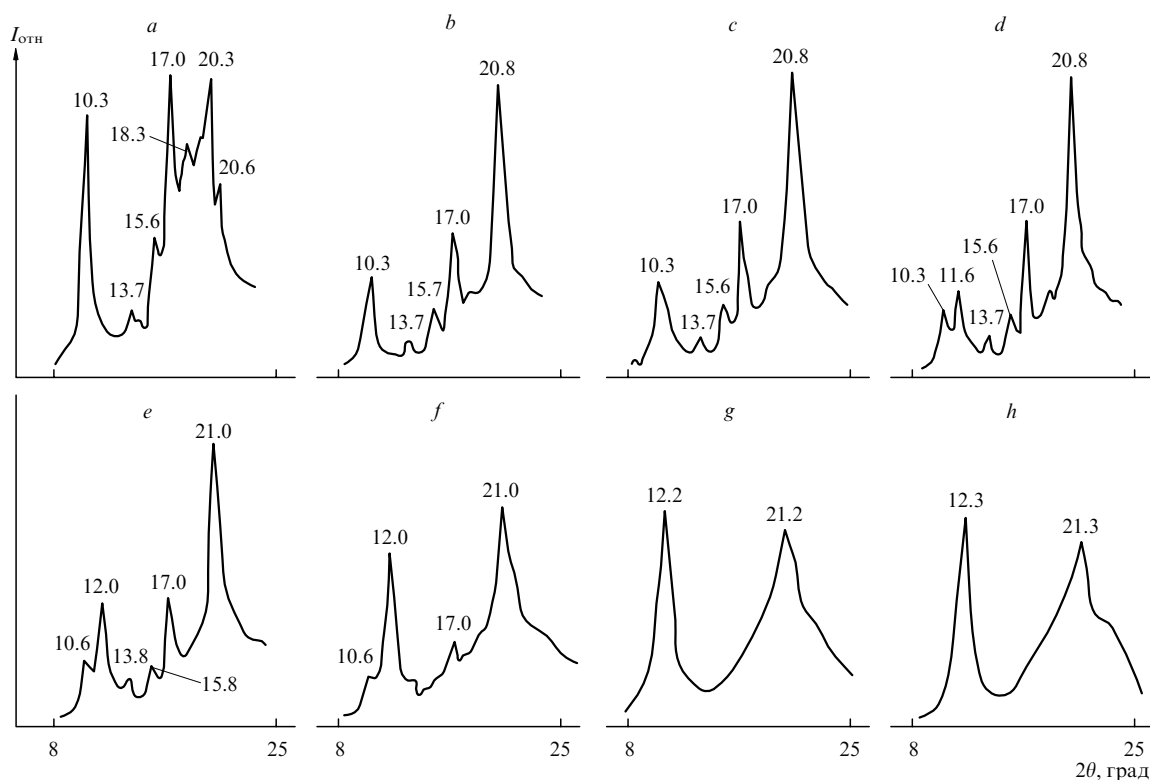


Рис. 17. Динамика структурной перестройки при взаимодействии «сухой» Ц с N_2O_4 .

Время от начала эксперимента до завершения записи соответствующей дифрактограммы, мин: а — 9; б — 18; с — 27; d — 36; е — 45; f — 54; g — 63; h — 72.

Эффективность комбинирования N_2O_4 с ледяной УК при получении аморфной Ц уже отмечалась.^{12, 77, 110, 111} В присутствии карбоновых кислот нитрозирование Ц не осложнено побочными превращениями. По ряду рентгенодифракционных признаков набухание нитрита Ц в карбоновых кислотах (от уксусной до валериановой) является интракристаллитным.^{77, 80, 124} На дифрактограммах набухших в этерифицирующей смеси препаратов наряду с рефлексами нитрита Ц присутствует среднеугловой рефлекс ($2\theta = 6-7$ град), отражающий появление в решетке довольно протяженной ($\sim 13 \text{ \AA}$) периодичности (рис. 18). В результате вытеснения из этерифицированных препаратов карбоновой кислоты абсолютным ДЭ указанная периодичность устраняется, заметно снижается набухание волокна и усиливаются рефлексы кристаллической фазы тринитрита Ц. Такая периодичность появляется также, если действовать карбоновой кислотой на сухой тринитрит Ц, приготовленный с помощью ДЭ. С удлинением углеводородной части молекулы кислоты происходит закономерный сдвиг новой интерференции в область меньших углов.^{77, 80} Ее интенсивность по мере набухания препарата усиливается синхронно с «вырождением» рефлексов (220) и (440) нитрита Ц ($2\theta = 12.4$ и 24.8 град), а затем, по мере разложения препарата, убывает до нулевого значения. Рефлекс нитрита Ц при $2\theta = 20.8$ град также экстремально изменяет свою интенсивность, сдвигаясь к большим углам дифракции и размываясь.⁸⁰ Есть все основания полагать, что набухание нитрита Ц происходит за счет внедрения кислоты в решетку между (220)-плоскостями, «раздвигая» которых и обуславливает появление новой периодичности. Сопоставление величины прироста межплоскостного расстояния (220) с размерами молекул карбоновых кислот показывает, что такое предположение допустимо.

Регенерация Ц в процессе операций промывки этерифицированного и набухшего волокна ледяной УК осуществляется из аддитивного соединения нитрита Ц с этой кислотой под действием поглощенной из воздуха влаги.⁸⁰

Ледяная УК как гигроскопичное вещество выполняет функцию проводника влаги, обеспечивая ее равноценный доступ в аморфные и кристаллические области набухшего волокна. Денитрозирование протекает медленно, по статистическому принципу, внося в систему структурную дезорганизацию. Эффекта значительной декристаллизации удается достичь, не доводя до конца разложение нитрита Ц в среде УК, а завершая процесс водной промывкой, в результате которой быстро и нацело восстанавливается структурно-неупорядо-

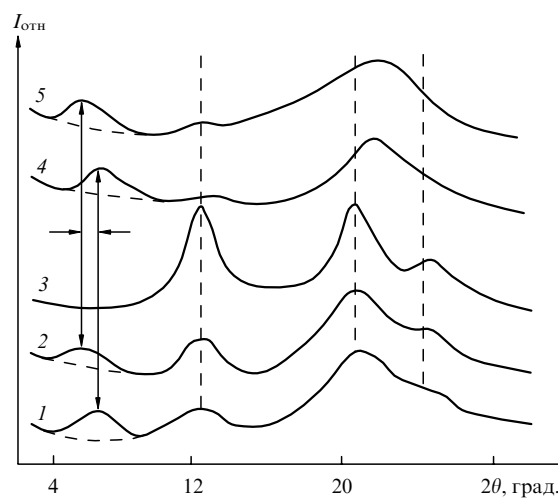


Рис. 18. Дифрактограммы продуктов взаимодействия нитрита Ц с карбоновыми кислотами.

Образец: набухший в этерифицирующих смесях N_2O_4 –УК (1) и N_2O_4 –масляная кислота (2); 3 — образец 1 после промывки абсолютным ДЭ; 4, 5 — набухший соответственно в УК и масляной кислоте.

ченная Ц из ее частично замещенного лабильного эфира нерегулярного строения. Непосредственное действие воды на этерифицированный препарат исключает выделение рентгеноаморфной Ц.⁷⁷ Полное денитрозирование в среде УК обеспечивает наибольший эффект декристаллизации. Этот процесс, лимитируемый количеством поглощенной влаги, может быть сильно растянут во времени. Авторы работы¹¹¹ определяли степень набухания волокна в УК после вытеснения ею N_2O_4 из продукта обработки Ц смесью данных реагентов, полагая, что набухший материал представляет собой химически неизменную аморфную Ц. Полученная величина (300%) превосходит значение ВУС (250%), установленное по той же весовой методике после вытеснения УК водой. Набухание химически неизменной Ц в УК не может превышать набухание в воде. У исходной Ц эти величины равны соответственно 11 и 37%.^{12, 111} Очевидно, что использованный для анализа набухший образец представлял собой частично замещенный нитрит Ц, разложение которого завершилось в процессе высушивания навески.

Глубина декристаллизации Ц очень чувствительна к величине набухания в нитрозирующей смеси, т.е. к составу смеси, температуре и продолжительности взаимодействия.^{12, 77} Рис. 19 иллюстрирует эффективность использования для декристаллизации Ц различных составов смеси УК– N_2O_4 при 20-минутном взаимодействии и жидкостном модуле $20 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$. Во всех случаях была соблюдена идентичность условий денитрозирования, завершаемого действием воды. Как видно, применение смеси УК с 18–20 об.% N_2O_4 (5 молей УК на 1 моль N_2O_4) при 30°C позволяет аморфизировать Ц практически нацело. Именно этот состав вызывает наибольшее набухание образующегося нитрита Ц, так как обладает при 30°C достаточно высокой нитрозирующей активностью (см. рис. 8). Вместе с тем состав включает значительное количество свободной кислоты (мольное соотношение в комплексе УК– N_2O_4 равно 2 : 1; температура плавления 2°C).⁷⁴ Не случайно комбинирование в такой пропорции N_2O_4 с растворителем нитрита Ц — метилацетатом — используют для перевода Ц в раствор.^{1, 27} Изменение этого состава в любую сторону резко снижает эффект декри-

сталлизации, обуславливая экстремальный характер обсуждаемой зависимости (см. рис. 19). Та же закономерность проявляется и при меньшей температуре 20-минутной обработки Ц смесями УК– N_2O_4 различного состава. Ослабление нитрозирующей активности в этом случае негативно отражается на глубине декристаллизации Ц. Довольно строгая корреляция между индексом кристалличности и ВУС препаратов свидетельствует о корректности проведенных измерений.

Таким образом, использование системы УК– N_2O_4 для получения аморфной Ц основано на специфике набухания и разложения нитрита Ц в уксуснокислой среде.

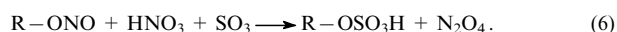
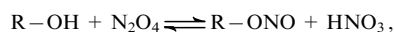
V. Примеры прикладного значения лабильных азотсодержащих производных полисахаридов

В этой главе мы ограничимся обсуждением некоторых рациональных подходов к получению практически важных материалов на основе полисахаридов с участием их лабильных производных. Данная методология основана на принципе комбинированного использования нескольких функций реакционной среды и образующегося в ней неустойчивого полимерного соединения.

Хорошим примером служит гомогенное сульфатирование полисахаридов в системе ДМФ– N_2O_4 методом «возникающих реагентов».^{143–146} Сульфаты доступных полисахаридов (Ц, декстран, маннан, хитозан) обладают биологической активностью, подобно дорогим и трудновыделяемым гепарину, хондроитинсульфату и др.¹⁴⁷ Наиболее эффективным способом равномерного сульфатирования полисахаридов является гомогенная перэтерификация их нитритов высокотоксичным и агрессивным SO_3 в системе ДМФ– N_2O_4 .^{16, 17, 50} Предложено^{143–146} использовать для сульфатирования в этой системе обычные натриевые и калиевые соли кислот $H_2S_nO_{2n+1}$ ($n = 1, 2$) или $H_2S_nO_{3n+1}$ ($n = 1–3$), которые сами по себе не способны этерифицировать полиоксиполимеры, но выступают в качестве «депонированных» форм SO_3 , генерирующих его при воздействии реакционной среды. Присутствие N_2O_4 , помимо гомогенизации системы за счет образования нитрозоэфира, обеспечивает сульфатирующую активность потенциального источника SO_3 .

Агенты, стимулирующие сульфатирование, в зависимости от типа применяемого серусодержащего соединения, могут выступать либо в роли окислителя, либо участвовать в обменных процессах, либо сочетать окислительную и обменную функции. Первое направление имеет место при переводе SO_2 в сульфатирующий комплекс SO_3 с растворителем.¹⁴⁸ Роль N_2O_4 не исчерпывается только нитрозированием полисахарида и генерацией SO_3 . Равновесная СЗ по сульфогруппам зависит от отношения N_2O_4/SO_3 : она уменьшается с увеличением этого отношения.

Таким образом, помимо известной неустойчивости сульфозэфиров к кислым средам, необходимо учитывать и десульфатирующее действие N_2O_4 , т.е. наличие в реакционной системе равновесия между сульфо- и нитрозоэфирными заместителями полисахарида



При использовании в качестве источника серы солей кислот $H_2S_nO_{3n+1}$ генерация реакционноспособного сульфатирующего агента происходит (*in situ*) за счет обменной активности N_2O_4 и HNO_3

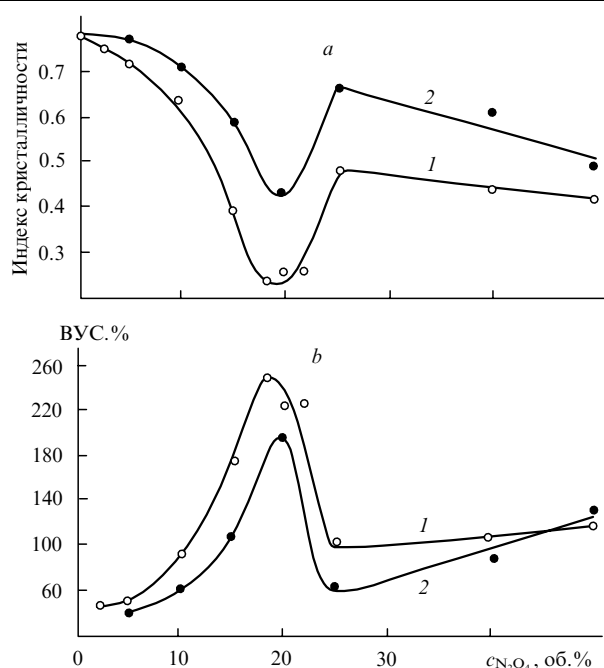
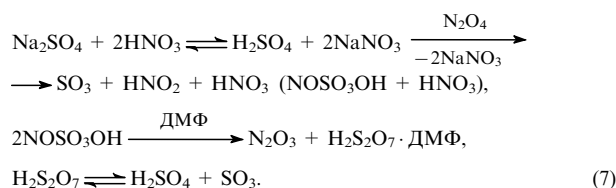
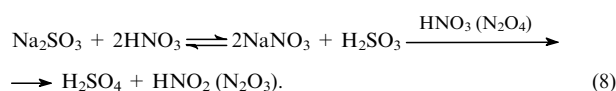


Рис. 19. Изменение индекса кристалличности (а) и ВУС (б) хлопковой Ц в результате обработки смесью N_2O_4 –УК различного состава. Условия обработки: 20 мин, жидкостной модуль $20 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$, температура 30°C (1) и 25°C (2).



Выделяющийся из солей SO_3 смещает равновесие (6) в сторону образования сульфозефира. Благодаря гомогенности и равновесности процесса замещение нитрозозефирных групп на сульфозефирные протекает равномерно. Получаемые сульфаты Ц полностью растворяются в воде даже при $\text{СЗ} = 0.2$, что не достигается при других известных режимах сульфатирования.

Смешанный тип активирующего влияния N_2O_4 и HNO_3 проявляется по отношению к солям кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{2n+1}$



Из уравнений (7) и (8) следует, что при использовании солей с четырехвалентной серой идут и обменные, и окислительные процессы. Последние приводят к разогреву системы и ускорению реагирования. Соли с шестивалентной серой предпочтительнее, поскольку в этом случае равновесие устанавливается медленно, без разогрева, что создает «мягкие» условия синтеза и препятствует деструктивным превращениям макромолекул. Общее время синтеза сокращается за счет совмещения стадий перевода исходного материала в раствор и сульфатирования при совместном введении в смесь ДМФ– N_2O_4 полимера и соли. Синтезированные таким образом сульфаты маннана и декстрана обладают при соответствующих СЗ выраженной антикоагулянтной активностью, не проявляют токсичности даже в больших дозах ($2-5 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$).¹⁴⁹

Частичное нитрозирование Ц в среде УК может представлять практический интерес как эффективный способ предактивации при получении ацетатов Ц.^{12, 113, 126, 150} Известна высокая реакционная способность нитрита Ц в процессах гомогенной перэтерификации ацетилирующими агентами.^{8, 50} Предлагаемая процедура активации сводится к непродолжительной обработке Ц раствором N_2O_4 в ледяной УК и последующему вытеснению из волокна свободных оксидных соединений азота этой же кислотой.^{112, 113, 126, 150} Традиционные промышленные схемы активации Ц также основаны на обработке волокна УК.^{107, 151} Использование малых добавок N_2O_4 (5 об.%) не вызывает чрезмерного набухания волокна, поэтому процесс активации осуществляется просто и быстро, обеспечивая, тем не менее, значительный эффект повышения реакционной способности (табл. 6). После такой активации практически нацело ацетируется даже мерсеризованная Ц, характеризующаяся низкой реакционной способностью при ацетилировании.¹⁰⁷ Проведение реакции до «чистого поля» в среде ацетона позволяет получить частично замещенные ацетаты Ц ($\text{СЗ} = 2.12-2.26$; $\text{СП} = 420-590$), растворимые в ацетоне, диоксане, ДМФ, УК и других растворителях.^{126, 150} Свойства этих продуктов близки к свойствам вторичных ацетатов Ц, получаемых по двухстадийной схеме: полное ацетилирование Ц — частичное гомогенное омыление. Известные способы прямого синтеза таких материалов^{151, 152} основаны на ацетилировании Ц в присутствии больших количеств H_2SO_4 (15–25% от массы Ц) и проведении реакции в среде диоксана. Используется тот же принцип «химической активации» (в данном случае сульфатированием). Такие методы отличаются большей сложностью. Смешанная этерификация Ц приводит к гомогенизации реакционной массы на ранних стадиях реагирования и однородности замещения по ацетильным группам, вследствие чего частично замещенный ацетат Ц растворяется в органических растворителях. Для

Таблица 6. Результаты ацетилирования по метилхлоридному способу хлопковой Ц, активированной при 20°C уксусной кислотой или смесью N_2O_4 –УК с вытеснением ледяной УК.

Условия активации	Время реакции до чистого поля, мин	СЗ ацетата Ц	СП ацетата Ц
<i>Исходная целлюлоза — нативная</i>			
1 ч, 80%-ная УК	180	2.85	740
20 мин, смесь N_2O_4 –УК (20:80)	7	2.86	400
5 мин, смесь N_2O_4 –УК (5:95)	30	2.92	650
<i>Исходная целлюлоза — мерсеризованная</i>			
1 ч, 80%-ная УК	180 (нет гомогенизации)	1.62	
5 мин, смесь N_2O_4 –УК (5:95)	50	2.90	

Примечание. Ацетилирующая смесь: уксусный ангидрид–УК–метилхлорид (30:10:60 об.%), катализатор хлорная кислота (~1% от массы Ц). Жидкостной модуль равен $10 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, температура 26°C.

выделения ацетата Ц в чистом виде и придания ему термостойкости¹⁵³ проводят специальную операцию омыления сульфозефирных групп. Получение аналогичных материалов на основе частично нитрозированной Ц осуществляется ацетилирующей смесью обычного состава и не требует дополнительных процедур стабилизации.

В отличие от щелочной Ц соединение Кнехта не находило практического применения. Между тем при переработке Ц в кислых средах, например при получении ее порошковых форм, можно с успехом использовать такие же свойства СК, что и щелочной Ц. Это прежде всего способность вызывать полиморфное преобразование Ц и служить реакционноспособной аддитивной «матрицей» при проведении химической модификации по принципу, схожему с процессом кантогенерирования щелочной Ц.

Предложено^{33, 154–157} получать из нативной Ц химически неизменную микрокристаллическую Ц-II (МКЦ-II) по чисто кислотной схеме, где HNO_3 выполняет функции «мерсеризующего» и гидролизующего агентов. После взаимодействия Ц с 68–69%-ной HNO_3 набухшее волокно отжимают и разбавляют оставшуюся в нем крепкую кислоту водой до концентрации 5–15%, обеспечивающей при последующем нагревании селективное гидролитическое расщепление волокнутой системы. В результате разбавления из СК регенерируется Ц-II, которую и гидролизуют до «предельной СП» образующимся слабым раствором HNO_3 . Очевидны простота и рациональность этой схемы, исключающей проведение традиционной мерсеризации Ц раствором щелочи. Кроме того, по кислотной схеме получается МКЦ-II с меньшей кристаллическостью, чем по щелочно-кислотной.¹⁵⁶

К эффекту «мерсеризации» приводит и обратная последовательность операций, т.е. действие 68–69%-ной HNO_3 , а затем водой, на предварительно полученную МКЦ-I. В этом варианте привлекательна возможность достижения практически полной аморфизации МКЦ путем увеличения продолжительности взаимодействия с 68–69%-ной HNO_3 до 2–4 ч.^{32, 156, 158, 159} Основной причиной декристаллизации является частичное равномерное нитрование МКЦ. Обладая низкой нитрующей активностью, 68–69%-ная HNO_3 способна, тем не менее, слабо этерифицировать целлюлозу ($\text{СЗ} = 0.1-0.3$) в условиях длительного контакта. Интракрис-

таллитный характер набухания (образование СК) обеспечивает однородность замещения по нитрогруппам. Выделенный водой продукт представляет собой низконитрованную порошковую декристаллизованную целлюлозу (ПДЦ).

Порошковые Ц, полученные указанными способами, отличаются высокими удельной поверхностью и сорбционной активностью (табл. 7). По величине водоудерживания, сорбции иода и красителя они значительно превосходят МКЦ традиционного изготовления. Замечено, что HNO_3 в форме моногидрата (так же как N_2O_4) вызывает появление в целлюлозном волокне микротрещин. Их разветвленную сеть наблюдали на поперечных срезах волокон⁷⁷ и боковой поверхности частиц ПДЦ¹⁵⁸ в растровом электронном микроскопе. Микротрещины и низкая кристалличность материалов и обуславливают проявление высоких сорбционных качеств. Известная отбеливающая активность HNO_3 и оксидов азота^{7,8} находит выражение в высокой белизне получаемых с их участием порошковых форм Ц.

Таблица 7. Некоторые характеристики порошковых форм Ц.

Образец	ВУС (см. ^а)	Сорбция, мг · г ⁻¹		СП	Степень белизны, %
		I ₂	конго- красный		
МКЦ-I марки FND (фирма «Filtrak»)	43	19.0	288	180	95
МКЦ-I марки LT (фирма «Lachema»)	49	57.0	414	180	90
Сульфатная МКЦ-I (гидро- лиз 2.5N HNO_3)	46 (48)	18.0	247	170	95
Сульфатная МКЦ-II, получен- ная по щелочно- кислотной схеме	70 (117)	30.5		50	96
Сульфатная МКЦ-II, получен- ная по кислотной схеме	81 (122)	151.0	550	50	98
ПДЦ (2.2% N), полученная на основе сульфат- ной МКЦ-I	108 (182)	312.0		150	96
ПДЦ (1.3% N), полученная на основе МКЦ-I марки LT (фирма «Lachema»)	95 (156)	238.0	640	150	94

^а Числа в скобках характеризуют отмытый водой конечный продукт до его высушивания.

Установлена возможность эффективного использования СК при получении монокарбоксилцеллюлозы, в частности ее порошковых форм.^{34, 156, 160} Преактивация нативной Ц 68–69%-ной HNO_3 (формирование СК) позволяет значительно повысить скорость и равномерность последующего окисления в среде этой же кислоты несколько меньшей концентрации (55–60%). Снижение концентрации HNO_3 на стадии окисления проводят с целью ослабления ее нитрующего действия. Окислительное превращение инициируют генерацией оксидов азота из HNO_3 . С этой целью в систему вводят нитрит натрия или повышают температуру взаимодействия. Благодаря преактивации доля материала, окисляющегося с высокой, практически постоянной скоростью,

возрастает в 3–5 раз,¹⁶⁰ что позволяет быстро получать равномерно окисленную Ц, содержащую до 17 мас.% карбоксильных групп (окислению шестого С-атома всех ГПЗ соответствует 25.57 мас.% COOH -групп). Содержание в образцах связанного азота составляет 0.28–0.46 мас.%,¹⁶⁰

При повышенных температурах процессы окисления Ц и ее гидролитического распада совмещены во времени. Преактивация резко ускоряет обе реакции. Гидролиз Ц сам по себе стимулирует окислительное превращение, поскольку его продукты выполняют восстановительную функцию, способствуя образованию в системе оксидов азота. Важно сбалансировать протекание этих реакций таким образом, чтобы глубина гидролиза отрицательно не сказалась на выходе порошковой окисленной Ц.¹⁶⁰

Окисление по данной схеме заведомо диспергированной Ц, например МКЦ, целесообразно проводить при нормальной или пониженной температурах, инициируя реакцию добавкой N_2O_4 или нитрита натрия. Потери массы в этом случае практически не происходит. Благодаря преактивации реакция изначально протекает и в самих кристаллитах, а не только на их поверхности, поэтому конечные продукты характеризуются низкой степенью структурной упорядоченности даже при относительно небольшой степени окисления.¹⁶⁰

Литература

1. Ф.Н.Капуцкий. Дис. д-ра хим. наук. ИХД, Рига. 1983
2. В.А.Колено, З.Ш.Шаршеналиева, Е.Н.Тарасова, А.Молдосhev, Н.Я.Кузнецова, В.И.Иванов. *Окислительные превращения целлюлозы и ее производных*. Илим, Фрунзе, 1984
3. А.П.Закощиков. *Нитроцеллюлоза*. Гос. изд-во оборон. пром-ти, Москва, 1950
4. Р.И.Сарыбаева, Л.С.Щелохова. *Химия азотнокислых эфиров целлюлозы*. Илим, Фрунзе, 1985
5. И.П.Ан, М.М.Иманов. *Химия древесины*, (6), 47 (1985)
6. Г.М.Корнева, А.Б.Баскина. *Иницированная деструкция целлюлозы*. Илим, Фрунзе, 1985
7. O.Kordsachia, D.L.Wang, R.Patt. *Papier*, **39**, 313 (1985)
8. J.Rutkowski, K.Perlinska-Sipa. *Cellul. Chem. Technol.*, **28**, 35 (1994)
9. М.В.Шишонок, Е.В.Герт, Т.И.Филанчук, Ф.Н.Капуцкий. *Журн. прикл. химии*, **60**, 1153 (1987)
10. Е.В.Герт, А.Сокаррас Моралес, М.В.Макаренко, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (5), 56 (1983)
11. Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий, Д.Д.Гриншпан, А.П.Бобровский. *Журн. прикл. химии*, **49**, 860 (1976)
12. М.В.Шишонок, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий, З.В.Сташенков. *Химия древесины*, (1), 38 (1982)
13. S.M.Hudson, J.A.Cuculo. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C18**, 1 (1980)
14. Л.К.Голова, В.Г.Куличихин, С.П.Папков. *Высокомолекулярные соединения*, **28A**, 1795 (1986)
15. Д.Д.Гриншпан. *Неводные растворители целлюлозы*. Изд-во Университетское, Минск, 1991. С. 223
16. R.G.Schweiger. *TAPPI Notes*, **57**, 86 (1974)
17. B.Philipp, W.Wagenknecht. *Cellul. Chem. Technol.*, **17**, 443 (1983)
18. P.Manson, L.Westfeld. *Cellul. Chem. Technol.*, **14**, 13 (1980)
19. Д.Д.Гриншпан, Ф.Н.Капуцкий, Е.В.Герт, И.Н.Ермоленко, М.А.Титов, И.А.Ковалев, И.Ф.Александрович. *Докл. АН БССР*, **20**, 531 (1976)
20. Ф.Н.Капуцкий, Д.Д.Гриншпан, Е.В.Герт, А.П.Бобровский, Т.А.Савицкая, Н.Г.Цыганкова. *Вест. Белорус. ун-та., Сер.2*, (3), 14 (1976)
21. Ф.Н.Капуцкий, Д.Д.Гриншпан, Е.В.Герт, Т.А.Савицкая, А.П.Бобровский. *Хим. волокна*, **2**, 62 (1977)
22. А.В.Бильдюкевич, Е.В.Герт, В.Е.Проценко, Ф.Н.Капуцкий. *Хим.-фармацевт. журн.*, (6), 753 (1986)
23. Ф.Н.Капуцкий, А.В.Бильдюкевич, В.И.Торгашов, Е.В.Герт. *Журн. прикл. химии*, **62**, 131 (1989)
24. А.В.Бильдюкевич, В.И.Торгашов, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 2580 (1989)

25. Ф.Н.Капуцкий, Е.В.Герт, Т.А.Савицкая, Д.Д.Гриншпан. *Высокомолекулярные соединения*, **21Б**, 357 (1979)
26. С.Н.Ушаков. *Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе*. Госхимиздат, Ленинград; Москва, 1941
27. Д.Д.Гриншпан. Дис. канд. хим. наук. БГУ, Минск, 1978
28. И.Н.Ермоленко. *Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз*. Изд-во АН БССР, Минск, 1959
29. E.Knecht. *Berichte*, **37**, 549 (1904)
30. R.K.Andress. *Z. Phys. Chem.*, **136**, 279 (1928)
31. T.Urbanski, S.Zyszcynski. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **13**, 377 (1965)
32. А.с. 1432062 СССР; *Бюл. изобрет.*, (38), 78 (1988)
33. А.с. 1481234 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19), 102 (1989)
34. А.с. 1810353 СССР; *Бюл. изобрет.*, (15), 52 (1993)
35. P.Nicolardot, G.Chertier. *C.R. Acad. Sci.*, **151**, 719 (1910)
36. W.F.Fowler, C.C.Unrich, P.A.McFee, W.O.Kenyon. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1636, (1947)
37. Пат. 1469890 Франция; *Chem. Abstr.*, **68**, 41234b (1968)
38. Пат. 979577 Канада; *Chem. Abstr.*, **84**, 166551 (1976)
39. Пат. 2530451 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **84**, 193703y (1976)
40. H.Osakadsky. *Fiber Sci. Ind. Jpn.*, **4**, 128 (1971)
41. L.P.Clermont. *Can. Dep. Forest Bi-Mon. Res. Notes*, **26**, 58 (1970)
42. L.P.Clermont, F.Bender. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 1669 (1972)
43. A.Vankateswaran, L.P.Clermont. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 133 (1974)
44. R.G.Schweiger. *J. Org. Chem.*, **41**, 90 (1976)
45. B.Philipp, H.Schleicher, W.Wagenknecht. *Cellul. Chem. Technol.*, **9**, 265 (1975)
46. W.Wagenknecht, B.Philipp, H.Schleicher, I.Beierlein. *Faserforsch. Textiltech.*, **28**, 421 (1977)
47. W.Wagenknecht, B.Philipp. *Faserforsch. Textiltech.*, **29**, 645 (1978)
48. B.Philipp, H.Schleicher, W.Wagenknecht. *Cellul. Chem. Technol.*, **12**, 529 (1978)
49. J.Nehls, W.Wagenknecht, B.Philipp. *Acta Polym.*, **37**, 610 (1986)
50. B.Philipp, B.Lukonoff, H.Schleicher, W.Wagenknecht. *Z. Chem.*, **26Jg.**, 50 (1986)
51. J.Akira, J.Atsushi, N.Junso. *J. Soc. Fiber Sci. Technol.*, **42**, T654, (1986)
52. M.Pasteka, D.Mislovikova. *Cellul. Chem. Technol.*, **9**, 325 (1975)
53. D.Mislovikova, M.Pasteka. *Cellul. Chem. Technol.*, **11**, 115 (1977)
54. K.Clusins, M.Vecchi. *Helv. Chem. Acta*, **36**, 930 (1953)
55. N.S.Bayliss, D.W.Watts. *Aust. J. Chem.*, **9**, 319 (1956)
56. D.J.Millen, D.Watson. *J. Chem. Soc.*, 1369 (1957)
57. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, А.В.Бильдюкевич, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (1), 14 (1988)
58. Б.Н.Кондриков. В кн. *Теория взрывчатых веществ*. Госнаучтехиздат – Оборонгиз, Москва, 1963. С. 296
59. В.И.Торгашов, А.В.Бильдюкевич, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Высокомолекулярные соединения*, **26Б**, 632 (1984)
60. К.Наканиси. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. Мир, Москва, 1965
61. Г.М.Лайша, В.И.Шарков. *Высокомолекулярные соединения*, **17А**, 999 (1975)
62. А.с. 1131882 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 88 (1984)
63. В.Г.Цветков, А.В.Иванов, В.В.Соколов, Ю.А.Александров. *Журн. прикл. химии*, **56**, 501 (1983)
64. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, А.В.Бильдюкевич. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология, применение целлюлозы и ее производных»*. Черкассы. (Тез. докл.). ВНИИСС, Владимир, 1985. С.138
65. Ф.Н.Капуцкий, А.В.Бильдюкевич, В.И.Торгашов, Е.В.Герт. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч.2*. МХТИ им. Д.И.Менделеева, Москва, 1987. С.53
66. R.N.Haszeldine, J.Jander. *J. Chem. Soc.*, 691 (1954)
67. А.с. 1237672 СССР; *Бюл. изобрет.* (22), 118 (1986)
68. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, А.В.Бильдюкевич, Ф.Н.Капуцкий. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 699 (1987)
69. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, А.В.Бильдюкевич, М.В.Шишонок, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (2), 26 (1988)
70. E.V.Gert, V.I.Torgashov, F.N.Kaputskii. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **27**, 393 (1989)
71. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, М.В.Шишонок, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы*. Ин-т физики АН БССР, Минск, 1990. С.211
72. А.П.Крешков. *Аналитическая химия неводных растворов*. Химия, Москва, 1982
73. В.Г.Цветков, Г.Н.Марченко, В.Ф.Сопин, Л.Я.Цветкова. *Журн. общ. химии*, **55**, 233 (1985)
74. С.С.Эдисон, Н.Логан. В кн. *Синтезы неорганических соединений. Т.1* (Под ред. У.Джолли). Мир, Москва, 1966. С.166
75. С.С.Addison, J.C.Sheldon, B.S.Smith. *J. Chem. Soc.*, 999 (1974)
76. В.И.Атрощенко, С.И.Каргин. *Технология азотной кислоты*. Химия, Москва, 1970
77. М.В.Шишонок. Дис. канд. хим. наук. БГУ, Минск. 1985
78. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, А.В.Бильдюкевич. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология, применение целлюлозы и ее производных»*. Черкассы. (Тез. докл.). ВНИИСС, Владимир, 1985. С.139
79. В.И.Торгашов, Д.Я.Цванкин, Е.В.Герт. *Вест. Белорус. ун-та. Сер.2*, (1), 68 (1989)
80. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, М.В.Шишонок, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (3), 31 (1988)
81. А.Ф.Свиридов, Р.М.Мясникова, Е.Ф.Титова, Д.Я.Цванкин, А.И.Перцин. *Кристаллография*, **29**, 247 (1984)
82. А.Ф.Свиридов, Д.Я.Цванкин, А.И.Перцин. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 1553 (1984)
83. D.Meader, E.D.T.Atkins, F.Harprey. *Polymer*, **19**, 1371 (1978)
84. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, А.В.Бильдюкевич, Ф.Н.Капуцкий. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 266 (1990)
85. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных»*. (Тез. докл.). ИОХ АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1991. С.179
86. М.Браун, Д.Доллимор, А.Галвей. *Реакции твердых тел*. Мир, Москва, 1983
87. С.П.Папков. В кн. *Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы*. (Тез. докл.). Зинатне, Рига, 1981. С.5
88. Р.И. Сарыбаева, Г.Н.Осмонканова, Л.С.Щелохова. В кн. *Химия и физико-химия целлюлозы*. (Под ред. В.А.Афанасьева). Илим, Фрунзе, 1984. С.103
89. Н.И.Кленкова, О.С.Блудова, Н.А.Матвеева, Л.А.Волкова. *Cellul. Chem. Technol.*, **16**, 615 (1982)
90. Г.М.Панченко, В.П.Лебедев. *Химическая кинетика и катализ*. Химия, Москва, 1985
91. W.Langenebeck, M.Richter. *Chem. Ber.*, **B89**, 202 (1956)
92. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, В.В.Смирский. В кн. *VI Всесоюз. конф. «Термодинамика органических соединений»*. (Тез. докл.). БГУ, Минск, 1990 С. 78
93. А.с. 1110830 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 81 (1984)
94. А.с. 1171460 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 103 (1985)
95. А.с. 1206281 СССР; *Бюл. изобрет.*, (3), 95 (1986)
96. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, М.В.Шишонок, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Основные направления и координация работ в области химии древесины до 2000 года»*. Ч.1. ВНПО бумпром, Ленинград, 1988. С. 99
97. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, А.В.Бильдюкевич, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (4), 38 (1988)
98. S.Lunn, D.M.Mason, W.N.Corcoran. *J. Phys. Chem.*, **59**, 238 (1955)
99. П.Сайкс. В кн. *Механизмы реакций в органической химии*. (Под ред. В.Ф.Травеня). Химия, Москва, 1991. С. 59
100. Ф.Н.Капуцкий, И.А.Башмаков, Е.В.Герт, А.П.Бобровский. *Журн. прикл. химии*, **49**, 2476 (1976)
101. Ф.Н.Капуцкий, А.П.Бобровский, Е.В.Герт, И.А.Башмаков. *Журн. прикл. химии*, **52**, 900 (1979)
102. А.П.Бобровский, Е.В.Герт. В кн. *Советские «Химия и технология производных целлюлозы»*. (Тез. докл.). Ч. I. ВНИИСС, Владимир, 1980. С. 146
103. А.П.Бобровский, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2*, (1), 22 (1980)
104. А.с. 802286 СССР; *Бюл. изобрет.* (5), 87 (1981)
105. А.П.Бобровский, Е.В.Герт, А.П.Филанчук, И.А.Башмаков, Ф.Н.Капуцкий. *Вест. Белорус. ун-та. Сер.2*, (1), 12 (1981)
106. М.В.Шишонок, И.А.Башмаков, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (1), 20 (1988)

107. Э.Л.Аким, Л.П.Перепечкин. *Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы*. Лесная пром-сть, Москва, 1971
108. Н.И.Кленкова. *Структура и реакционная способность целлюлозы*. Наука, Ленинград, 1976
109. Г.А.Петропавловский, Н.Е.Котельникова, Л.А.Волкова. *Cellul. Chem. Technol.*, **16**, 247 (1982)
110. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Совещание «Химия и технология производных целлюлозы»*. (Тез. докл.). Ч.II. ВНИИСС, Владимир, 1980. С.56
111. М.В.Макаренко, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Журн. прикл. химии*, **55**, 2542 (1982)
112. Е.В.Герт, А.Сокаррас Моралес, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы*. (Тез. докл.). Зинатне, Рига, 1981. С.126
113. А.Сокаррас Моралес, А.П.Бобровский, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Журн. прикл. химии*, **55**, 2364 (1982)
114. Ф.Н.Капуцкий, Е.В.Герт, А.П.Бобровский, М.В.Шишонок. *Журн. прикл. химии*, **53**, 901 (1980)
115. А.Сокаррас Моралес, Е.В.Герт, А.П.Бобровский, И.А.Башмаков, Ф.Н.Капуцкий. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2*, (2), 11 (1982)
116. И.А.Башмаков, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *II Всесоюз. симп. по применению калориметрии в адсорбции и катализе*. (Тез. докл.). Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1983. С.29
117. А.П.Бобровский, И.А.Башмаков, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.*, **26**, 364 (1983)
118. А.с. 1125218 СССР; *Бюл. изобрет.*, (43), 69 (1984)
119. М.В.Шишонок, Е.В.Герт, И.А.Башмаков, Ф.Н.Капуцкий. *Изв. АН БССР*, (1), 28 (1989)
120. Ф.Н.Капуцкий, Н.Г.Цыганкова, Р.Г.Жбанков, Д.Д.Гриншпан, Д.К.Буслов. В кн. *Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы*. (Тез. докл.). Зинатне, Рига, 1981. С.119
121. Е.В.Герт, А.Сокаррас Моралес, М.В.Макаренко, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (3), 13 (1983)
122. Е.В.Герт, А.Сокаррас Моралес, М.В.Макаренко. В кн. *V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. I Физика и физико-химия целлюлозы*. (Тез. докл.). Фан, Ташкент, 1982. С.122
123. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, В.И.Торгашов, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (5), 52 (1988)
124. Е.В.Герт, А.Сокаррас Моралес, М.В.Макаренко, Ф.Н.Капуцкий. *Химия древесины*, (3), 19 (1983)
125. Е.В.Герт, А.Сокаррас Моралес, М.В.Макаренко, И.А.Башмаков. В кн. *V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. I Физика и физико-химия целлюлозы*. (Тез. докл.). Фан, Ташкент, 1982. С.120
126. А.Сокаррас Моралес. Дис. канд. хим. наук. БГУ, Минск, 1982
127. А.Ш.Гойхман, В.П.Соломко. *Высокомолекулярные соединения включения*. Наукова думка, Киев, 1982
128. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, М.В.Шишонок, Ф.Н.Капуцкий. *Высокомол. соединения*, **31A**, 1668 (1989)
129. E.V.Gert, V.I.Torgashov, M.V.Shishonok, S.I.Sinyak, F.N.Kaputskii. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **31**, 567 (1993)
130. A.Sueoka, J.Nayachi, S.Watanabe. *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 594 (1973)
131. К.Гесс. *Химия целлюлозы и ее спутников*. Госхимиздат, Ленинград, 1934
132. Г.Марк. *Физика и химия целлюлозы*. Онти – химтеорет, Ленинград, 1935
133. В.Г.Цветков, Н.И.Наймарк, Л.Я.Цветкова, О.А.Зуева. *Журн. прикл. химии*, **57**, 1813 (1984)
134. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, М.В.Шишонок, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Методы исследования целлюлозы*. (Тез. докл. научн. семинара). Ин-т химии древесины АН Латв. ССР, Рига, 1988. С.27
135. М.В.Шишонок, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Изв. вузов. Хим. и хим. технология*, **30**, 96 (1987)
136. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, В.И.Торгашов, Ф.Н.Капуцкий. *Докл. АН БССР*, **32**, 627 (1988)
137. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, Т.И.Филанчук, В.И.Торгашов, О.В.Зубец. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология, применение целлюлозы и ее производных»*. Черкассы. (Тез. докл.). ВНИИСС, Владимир, 1985. С.59
138. E.V.Gert, M.V.Shishonok, V.I.Torgashov, F.N.Kaputskii. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **28**, 163 (1990)
139. А.с. 1328349 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 113 (1987)
140. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы*. Ин-т физики АН БССР, Минск, 1990. С.267
141. S.Watanabe, K.Imai, J.Nayachi. *Koguo Kagaku Zasshi*, **74**, 1427 (1971)
142. A.Sueoka, J.Nayachi, S.Watanabe. *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 1345 (1975)
143. А.с. 1244151 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 109 (1986)
144. А.с. 1381118 СССР; *Бюл. изобрет.*, (10), 97 (1988)
145. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, А.В.Бильдюкевич, Ф.Н.Капуцкий. *Докл. АН БССР*, **33**, 1017 (1989)
146. Е.В.Герт, В.И.Торгашов, М.В.Шишонок. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных»*. (Тез. докл.). ИОХ АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1991. С.181
147. Л.И.Батура, Г.А.Вихорева, Р.М.Норейка. *Cellul. Chem. Technol.*, **15**, 487 (1981)
148. В.И.Торгашов, А.В.Бильдюкевич, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. по микробным полисахаридам*. Ленингр. химико-фармацевт. ин-т, Ленинград, 1984. С.59
149. В.И.Торгашов, Е.В.Герт, В.И.Тюрин. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. «Проблемы использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности»*. Москва. НИИ химии и технол. хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1989. С.54
150. А.с. 1035030 СССР; *Бюл. изобрет.*, (30), 73 (1983)
151. В.Я.Бытенский, Е.П.Кузнецова. *Производство эфиров целлюлозы*. Химия, Ленинград, 1974
152. А.с. 491650 СССР; *Бюл. изобрет.*, (42), 65 (1975)
153. З.Б.Комарова, В.М.Аверьянова, О.Г.Ефремова, Р.Х.Кайбушева. *Хим. волокна*, (4), 31 (1979)
154. М.В.Шишонок, Е.В.Герт, О.В.Зубец. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы*. Ин-т физики АН БССР, Минск, 1990. С.174
155. О.В.Зубец, М.В.Шишонок, Е.В.Герт, Ф.Н.Капуцкий. *Вестн. Белорус. ун-та., Сер.2*, (2), 13 (1992)
156. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, О.В.Зубец, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. «Проблемы модификации природных и синтетических волокнообразующих полимеров»*. МТИ им. А.Н.Косыгина, Москва, 1991. С.41
157. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, О.В.Зубец, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Тез. докл. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*, Т.1. Минск, 1993. С.239
158. М.В.Шишонок, Е.В.Герт, О.В.Зубец, А.А.Кузьмичев, Л.А.Кузьменков. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2*, (2), 10 (1988)
159. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, О.В.Зубец, Ф.Н.Капуцкий. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы*. Ин-т физики АН БССР, Минск, 1990. С.175
160. Е.В.Герт, М.В.Шишонок, О.В.Зубец, В.И.Торгашов, Ф.Н.Капуцкий. *Высокомол. соединения*, **37A**, 1130 (1995)

LABILE PRODUCTS OF INTERACTION OF CELLULOSE WITH NITROGEN OXIDE COMPOUNDS

E.V.Gert

*Research Institute of Physicochemical Problems of the Belorussian State University,
14, Ul. Leningradskaya, 220050 Minsk, Belorussia, Fax +7(017-2)26-5567*

Data on kinetics and conditions of formation, identification and isolation techniques, chemical, and physical properties, as well as crystal structure of cellulose trinitrite are presented. The conditions of formation of the Knecht sorption compound and other unstable crystalline products in the N_2O_4 –cellulose system are discussed. A paramount importance of these labile derivatives is shown for the polymorphism manifested by the cellulose when regenerated from these compounds. The reasons for cellulose amorphisation, possible in such systems, are considered. Examples are given of combined utilisation of several functions of the reaction medium and of the labile nitrogen-containing compound for the preparation of other important compounds (sulfo- and aceto-esters, structurally and chemically modified powder forms of cellulose) on the basis of polysaccharides.

Bibliography — 160 references.

Received 8th November 1996