

З. Т. Валишина, А. В. Косточко, В. Г. Борбузанов

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: вязкость, гидролиз, нитрат целлюлозы, кинетика, прогнозирование свойств.

Приведены данные о целесообразности использования молекулярно-однородной химически модифицированной целлюлозы в качестве исходного сырья. Получены кинетические закономерности по деградации нитратов целлюлозы (N=11,2-12,3%) и выявлен механизм процессов, протекающих в условиях высокотемпературной обработки в водных средах, позволяющие оптимизировать технологические режимы стабилизации низкоазотных НЦ высокой чистоты и вязкостью ацетоновых растворов в пределах 6.4–10,4мПа·с.

Key words: viscosity, hydrolysis, cellulose nitrate, kinetics, forecasting properties.

The data on the feasibility of using molecular-homogeneous chemically modified cellulose as a feedstock. Kinetic regularities in the degradation of cellulose nitrates (N=11,2-12,3%) and revealed the mechanism of the processes occurring in the conditions of high temperature processing in aquatic environments, allowing to optimize the technological stabilization modes nizkoazotnyh SC high purity and viscosity of acetone solutions within a 6.4-10,4mpa·s.

Введение

В последнее время нитраты целлюлозы (НЦ) находят все большее применение в не- традиционных областях, таких как радиоэлектроника, электровакуумная промышленность, в производстве специальных пленок, прозрачного целлулоида, биологических мембран, флексографической краски, загустителя печатных красок и т.д. В связи с расширением сферы применения НЦ в наукоемких областях, выдвигаются жесткие требования к качеству продукции, соответствующие нормам Европейского и Международного стандартов. Нитраты целлюлозы с содержанием азота (N=11,9-12,2 %) высокой чистоты с лимитированным содержанием микропримесей металлов на уровне: 0,001 % мас (Fe, Co, Ni) и 0,0001 % мас (Cu) в соответствии со стандартом фирмы США «RCA» № 33- № 21 «Нитроцеллюлоза для электроники» используются в составах для склейки изделий и элементов электронной и электровакуумной техники.

Проблемные вопросы разработки эффективных способов направленного регулирования свойств НЦ в процессе изготовления и переработки в новые наукоемкие материалы приобретают особую актуальность.

В литературе явно недостаточно сведений о специфике получения низкоазотных НЦ и его деструктивного превращения в различных средах. Немногочисленные данные разных авторов [1-2] свидетельствуют о том, что кинетика гидролитического превращения низкоазотного НЦ в кислой и щелочной средах существенно отличается от данных для НЦ с содержанием азота (12,2-13,3%).

Целью работы является разработка научно обоснованных технологических подходов к получению высококачественных типов нитратов целлюлозы для создания уникальных нитратцеллюлозных материалов различного назначения, соответствующих мировым стандартам качества. Результаты получены с применением современных физико-химических методов исследования: ЯМР¹³C-спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и гель-

проникающей хроматографии [3-4], рентгеноструктурного анализа и др.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбраны образцы, характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики исследованных образцов азотнокислых эфиров целлюлозы

НЦ № п/п	Содержание азота, %	[η], дл/г	Содержание золы, %	Прозрачность, %	Растворимость в этиловом спирте, %
№ 1	11,2	2,05	0,30	56	21
№ 2	11,2	2,48	0,36	40	37,5

Обработку НЦ в воде проводили в автоклаве, вместимостью 0,0034 м³ при модуле 1:30 и заданных температуре и давлении. Навеска НЦ предварительно высушивалась до постоянного веса в сушильном шкафу. Отобранные пробы НЦ в процессе обработки трижды промывались в дистиллированной воде и сушились при комнатной температуре.

Для изучения процесса гидролиза НЦ в воде нами использована ранее разработанная методика, которая позволила одновременно следить как за кинетикой денитрации, так и деструкции [2]. Параллельно исследовали изменение растворимости с помощью стандартного метода анализа. Ранее проведены исследования тонкой молекулярной структуры с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, надмолекулярных свойств растворов НЦ, с применением фотоколориметрического метода анализа спектра мутности [3].

Кинетику деструкции НЦ в воде при гидролизе изучали по изменению характеристической вязкости разбавленных ацетоновых растворов (табл.2).

Таблица 2 - Характеристика отобранных образцов нитратов целлюлозы в процессе деструкции в воде при 413 °К

№ п/п	Время отбора, τ·10 ³ сек	Содержание азота, %	[η]·10, м ³ /кг	Растворимость в этиловом спирте, %
№ 2	0	11,2	2,48	37,5
№ 2/1	0,6	11,2	1,61	63,6
№ 2/2	1,2	–	1,2	69,9
№ 2/3	2,4	11,05	0,79	80,9
№ 2/4	4,2	–	0,47	94,3
№ 2/5	6,0	10,96	0,27	96,7
№ 2/6	9,0	10,6	0,13	97,9

Удельную скорость деструкции рассчитывали как отношение числа разрывов приведенных к количеству моль звеньев НЦ на время в секундах, в размерности, удобной для сравнения со скоростью денитрации [5]. Количество разрывов S находили по закону случая:

$$S = \text{СП}_0 / \text{СП}_\tau - 1,$$

где СП_n – среднечисловое значение степени полимеризации.

$$\text{СП}_n = \text{СП}_w / n,$$

где СП_w – среднemasсовая величина, n=2.

Обсуждение результатов

Изготовление высококачественных низкоазотных НЦ в серно-азотной реакционной смеси со стабильными свойствами связано сложностью обеспечения высокой степени чистоты растворов (прозрачность – не менее 80 %) при узких заданных значениях вязкостных параметров. Это обусловлено наличием молекулярной, структурной и химической неоднородностей в исследуемых образцах НЦ [4]. Безусловно, они проявляются в большей степени при использовании хлопковой целлюлозы, полученной из низкосортного линта. В связи с этим проблема получения высококачественных типов НЦ усугубляется отсутствием отечественного сырья высокого качества.

В Европе и США широким спросом пользуются мебельные и кожевенные нитролаки с относительно большим содержанием сухого остатка на основе очень низковязкого НЦ (RS/16, RS1/8). Отечественный аналог этого вида НЦ отсутствует. Отдельные марки нитратов целлюлозы (N=11,9-12,3 %), используемые в качестве связующего при склейке элементов и конструкций электровакуумных приборов (ЭВП), характеризуются относительно небольшой вязкостью 7-13 мПа·с.

В работе рассматривается новый тип целлюлозного сырья для получения качественных НЦ специального назначения на основе направленной химической модификации целлюлозосодержащего материала различной природы (хлопковая, целлюлоза из мискантуса, ЦЛД – льняная из льна долгунца).

Показано, что обработка целлюлозного материала с вязкостью более 30 мПа·с и засоренностью до 2 % раствором азотной кислоты (1.5-2 % мас) обеспечивает получение чистой молекулярно-однородной целлюлозы (СП=350-420) (табл. 3).

Таблица 3 - Характеристика модифицированных образцов целлюлозы из сырья различного происхождения

Показатели	ХЦ	ЦЛД	Ц из мискантуса	Ц из облагороженного мискантуса
α- целлюлоза, %	98,6	91,2		82,8
Влажность, %	4	4		4
Динамическая вязкость, мПа·с	7,64	7,05		7,44
СП	420	250		370

В результате исследований выявлено, что по структурно-химическому составу гидролизованная хлопковая целлюлоза и модифицированная целлюлоза из травянистых растений (ЦЛД, и Ц из облагороженного мискантуса) практически идентичны [6].

В структурно-морфологическом отношении НЦ являются весьма сложными полимерами, отличающимися химической и молекулярной неоднородностью. Молекулярный состав НЦ зависит не только от фракционного состава исходной целлюлозы, но также от методов и режимов получения НЦ [4].

Кинетические исследования гидролитического превращения хлопковой, древесной целлюлозы шведской марки «Cordicell» (СП= 320-990) в водных растворах серной кислоты (0,5-50 % мас) выявили, что изменение скорости гидролиза целлюлозы различной природы] описывается единой температурной зависимостью [7]:

$$K/h^{0,5} = 10^{10,14 \pm 1,95} \cdot \exp(-105366 \pm 12370 / RT), \text{ c}^{-1}$$

Сравнительная температурная зависимость скорости деструкции нитратов целлюлозы (СП=350) в растворах серной кислоты (10-50 % масс.) описывается уравнением [5]:

$$W/h^{0,5} = 10^{6,53 \pm 0,29} \cdot \exp(-99960 \pm 1910 / RT), \text{ c}^{-1}$$

На основании полученных данных сравнение скорости гидролиза ХЦ и деструкции НЦ в одинаковых условиях показывает, что целлюлоза деструктируется почти на 3 порядка быстрее. В связи с этим, наблюдаемое снижение вязкостных показателей низкоазотных марок НЦ в процессе этерификации целлюлозы в серно-азотной реакционной смеси обусловлено гидролитической деструкцией исходного сырья, что приводит к химической и молекулярной неоднородности нитрата. Для низкоазотного НЦ характерен низкий коэффициент полидисперсности, равный 1,4 [3]. По-видимому, неравнодоступность целлюлозного волокна при воздействии нитрующей смеси с большим содержанием воды обуславливает получение неоднородных по химической, молекулярной, физической структуре НЦ. Наличие данных фрагментов приводит к снижению показателя прозрачности низкоазотного НЦ (про-

зрачность – 36-56 %) (табл. 1). Поэтому рекомендуется регулирование вязкостных параметров нитратов целлюлозы различной марки на стадии этерификации при использовании гидролизованной целлюлозы волокнистой формы. При этом предполагается сокращение в ~3 раза энергозатрат в технологическом процессе получения нитратов целлюлозы из унифицированного сырья, сокращение водопотребления производства составляет в ~ 2 раза.

С целью оптимизации процесса стабилизации и прогнозирования вязкостных параметров НЦ (N=11,2%), исследованы кинетические закономерности деструкции НЦ в воде в условиях высокотемпературной обработки (383-413К).

Известно, что обработка НЦ в автоклаве является эффективным способом снижения молекулярной массы, что и является причиной существенного уменьшения НМЧ в 1,7-2,4 раза [4]

Особенностью кинетики деструкции низкоазотного НЦ (N=11,2%) в воде в исследуемой области является двустадийность процесса при температуре выше 403 К. На втором участке кривой скорость процесса при 413К выше, но не более 1,8 раз.

Скорости деструкции низкоазотного НЦ в изученном диапазоне температур (383-413 °К), рассчитанные по экспериментальным данным изменения характеристической вязкости ацетоновых растворов НЦ, оказываются выше в 4,6 раза, нежели для НЦ (12,2-13,3%) во всем изученном диапазоне температур.

Температурная зависимость скорости деструкции низкоазотного НЦ в воде не отличается от аналогичной зависимости для НЦ (N=12,2 %) [5] и характеризуется значением энергии активации равной величине 160 кДж/моль.

Температурная зависимость скорости деструкции в воде в диапазоне 353-393 °К на примере пироксилина № 2 (N=12,3 %) описывается:

$$W = 10^{15,28 \pm 0,11} \cdot \exp\left(-\frac{166240 \pm 7750}{RT}\right), \text{сек}^{-1}.$$

Судя по значению E деструкция НЦ определяется не гидролитическим распадом, а происходит за счет окислительных реакций, сопутствующих гомолитическому термическому распаду НЦ. Кинетически ведущей реакцией является термический распад.

Практически такие же скорости деструкции НЦ получаются при обработке имеющихся экспериментальных материалов других авторов по падению средней степени полимеризации при термическом распаде и превращении в избытке воды и разбавленных водных растворах серной кислоты [8].

Скорость денитрации низкоазотного НЦ определялась по экспериментальным данным по потере азота в образце методом Лунге: при 403 °К – $W_{уд} = 3,74 \cdot 10^{-6}$ моль N/моль зв.НЦ·с, а при 413 °К – $7,5 \cdot 10^{-6}$ моль N/моль зв.НЦ·с. Сравнение скоростей де-

нитрации и деструкции в условиях обработки низкоазотного НЦ в воде при 413 °К показывает, что они близки, разница всего в 1,6 раза. Это означает, что деструктивное превращение низкоазотного НЦ в этих условиях протекает не только разрывом гликозидной связи, но и сопоставимой скоростью идет с разрывом пиранозного кольца с накоплением в водной среде (рН=3,1) гликоксиаля, эпокси-соединений, дикетонных структур [8].

Полученные кинетические результаты позволяют прогнозировать качество низковязкого и низкоазотного НЦ, а также оптимизировать режимы обработки низкоазотного НЦ при 373 °К в водном растворе кислоты. Так, например, за $28,8 \cdot 10^3$ секунд обработки в 0,5% растворе азотной кислоты происходит снижение СП от 450 до значения 340. Значение $W_{уд} = 5,01 \cdot 10^{-8}$ разрыв/моль зв. НЦ·с для 373К рассчитано путем экстраполяции кривой на основании полученной температурной зависимости (383-413 °К).

Выводы

1. Проведенные ранее исследования формирования надмолекулярной структуры растворов НЦ показывают зависимость ее параметров от многих факторов, но наиболее значимо от природы целлюлозы, технологических режимов нитрации, наличия ионов металлов в НЦ (зольности), молекулярной массы и ММР НЦ.
2. Кинетические закономерности деструкции нитратов целлюлозы в водной среде позволяют оптимизировать технологические режимы стабилизации низкоазотных НЦ с целью получения продукта высокой чистоты и вязкостью ацетоновых растворов в узких пределах при использовании высоковязких марок целлюлозы.
3. Показано, что образец нитрата целлюлозы высокой чистоты (прозрачностью раствора более 80%) и заданными показателями вязкости ацетоновых растворов получается в процессе обработки НЦ продолжительностью не более 8 часов в растворе азотной кислоты концентрации 0,5 % мас .

Литература

1. Desmaroux //J. Memorial des Poudres, 29, 179-185 (1939).
2. В.А. Мальчевский, Б.А.Лурье // Высокомолекулярные соединения, 7, 1183-1191 (2000).
3. З.Т.Валишина, А. В. Лисюкова, О.Т. Шипина, А. В. Косточко Вестник Казан. технол. ун-та, 9, 257-261 (2010).
4. А.В, Косточко, З.Т. Валишина, О.Т. Шипина *Пластические массы*, 11, 56-61 (2011).
5. Б.А. Лурье, З.Т. Валишина, Б.С. Светлов // Высокомол. соед., Сер.А., 33, 1, 100-106 (1991).
6. А. В. Косточко, О.Т.Шипина, З.Т.Валишина [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та, 9, 267-275 (2010).
7. З.Т. Валишина, О.Т.Шипина, А.В.Косточко // Вестник Казан. технол. ун-та, 11, 132-136 (2010).
8. А.В. Косточко, Н.М.Ляпин, З.Т. Валишина Стабилизация ригратцеллюлозных порохов: учебное пособие, КГТУ, Казань (2013).

© **З. Т. Валишина** - д.х.н, профессор каф. ХТВМС КНИТУ, zimvall@yandex.ru; **А. В. Косточко** - д.т.н., профессор, зав. кафедрой ХТВМС КНИТУ, htvmc@kstu.ru; **В. Г. Борбузанов** – асп. каф. ХТВМС КНИТУ.

© **Z. T. Valishina** - Dr. chemical. Sciences, prof. of chemistry and technology of macromolecular compounds department of KNRTU, zimvall@yandex.ru; **A. V. Kostochko** - Dr. technical. Sciences, prof., head of the same department KNRTU, htvmc@kstu.ru; **V. G. Borbyzanov** - graduate student in the same department KNRTU.