

С. М. Романова, Л. А. Фатыхова

МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ НИТРОЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: нитроэфир целлюлозы, рекуперация, утилизация, модификация химическим методом, нитратные группы, гидроксильные группы, пропионилнитрат целлюлозы, эмаль, лак, пленкообразователь, укрывистость.

С целью получения негорючей основы лакокрасочных материалов были утилизированы некондиционные отходы производства нитратов целлюлозы путем их химической модификации, основанной на реакции перэтерификации функциональных групп нитрата целлюлозы на фрагмент молекулы пропионового хлорангидрида. Получены высокомолекулярные соединения – пропионилнитраты целлюлозы. Физико-химические свойства модификатов в большей части схожие с исходными нитратами целлюлозы, за исключением уменьшения вязкости, связанной с усреднением молекулярно-массового распределения. Снижение количества нитратных групп в пропионилнитратах целлюлозы ввиду замещения их на пропионильный остаток молекулы хлорангидрида обеспечивает понижение горючести полученных продуктов. Приобретенные свойства открывают возможности для применения модификатов в качестве пленкообразователя в производстве эмалей с частичной заменой чистого нитрата целлюлозы. В ходе опытных испытаний выявлено улучшение такой основополагающей характеристики, как укрывистость, что позволяет сократить расход эмали и времени высыхания наряду с сохранением остальных характеристик на уровне ГОСТ 4976-83. Также использование менее горючей основы эмали позволяет повысить пожаробезопасность лакокрасочного производства. Накопление отходов в шламонакопителях или прудах отстойниках представляет угрозу для окружающей среды ввиду эмиссии нитратов целлюлозы в почву и атмосферный воздух и пожароопасности хранения нестабильных энергетических систем. Данный подход позволяет сократить объемы пожароопасного отхода, что способствует снижению негативного воздействия на окружающую среду, а также поддерживает принципы энерго- и ресурсосбережения и устойчивого развития в масштабной химической промышленности. В целом применение модифицированных нитратов целлюлозы открывает новые горизонты для экологически безопасного производства и расширяет возможности использования вторичных материалов.

S. M. Romanova, L. A. Fatykhova

A METHOD FOR PROCESSING SUBSTANDARD CELLULOSE NITROESTERS

Keywords: cellulose nitroether, recovery, recycling, chemical modification, nitrate groups, hydroxyl groups, cellulose propionyl nitrate, enamel, varnish, film formulator, hiding power.

In order to obtain a nonflammable base of paints and varnishes, non-reversible wastes from the production of cellulose nitrates were recovered by chemical modification based on the transesterification reaction of functional groups of cellulose nitrate to a fragment of a propionic chlorohydrate molecule. High molecular compounds, such as cellulose propionyl nitrates, were obtained. The physico-chemical properties of the modifiers are mostly similar to the initial cellulose nitrates, except for the decrease in viscosity associated with the averaging of the molecular weight distribution. A decrease in the number of nitrate groups in cellulose propionyl nitrates due to their substitution by the propionyl residue of the chlorohydrate molecule ensures a decrease in the flammability of the products. The obtained properties open up possibilities for the use of modifiers as a film-forming agent in the production of enamels with partial replacement of pure cellulose nitrate. During the pilot tests, an improvement in such a fundamental characteristic as opacity was revealed, which reduces the consumption of enamel and drying time, along with maintaining other characteristics at the level of GOST 4976-83. Also, the use of a less combustible enamel base makes it possible to increase the fire safety of paint production. The accumulation of waste in sludge accumulators or settling ponds poses a threat to the environment due to the emission of cellulose nitrates into the soil and atmospheric air, and the fire hazard of storing unstable energy systems. This approach makes it possible to reduce the volume of fire hazardous waste, which helps to reduce the negative impact on the environment, supports the principles of energy and resource conservation, and sustainable development in the large-scale chemical industry. In general, the use of modified cellulose nitrates opens up new horizons for environmentally friendly production and expands the possibilities of using secondary materials.

Введение

При производстве конденсированных энергетических систем на предприятиях специализированной химии образуется определенный класс отходов, состоящий из нитратов целлюлозы. Эти отходы делятся на кондиционное и некондиционное сырье. Кондиционное сырье используется в качестве источника вторичных ресурсов благодаря существующим технологиям на предприятиях, в то время как некондиционные отходы, представляющие собой нитроцеллюлозосодержащие шламы, накапливаются в шламонакопителях или прудах-отстойниках. Общая масса этих

шламов может достигать полумиллиона тонн. Шлам состоит из мелкой фракции нитрата целлюлозы (8 - 50%) и неорганической составляющей, представленной кремнием, карбонатом кальция, оксидами алюминия и железа (10 - 50%). Влажность шлама составляет 50 - 70%. Увлажнённый осадок, полученный из шламонакопителя, имеет торфообразную структуру, и характерный коричневый цвет [1].

Из-за своей высокой устойчивости в природной среде нитрат целлюлозы способен накапливаться в значительных количествах, как в почвах, так и в донных отложениях, что создает серьезную техногенную нагрузку на экосистему, как самого промышленного

объекта, так и его прилегающих территорий. Существуют многочисленные исследования, в которых подробно рассматривается токсичность нитратов целлюлозы. В этих работах оценивались канцерогенные, мутагенные и тератогенные свойства, выявленные при сбросах сточных вод с производств нитратов целлюлозы, с использованием биоиндикаторов, таких как *Daphnia similis* и *Danio regio*. Все это подчеркивает настоятельную необходимость разработки эффективных методов утилизации отходов производства нитратов целлюлозы, которые могут стать жизнеспособной альтернативой существующим практикам накопления и хранения данного типа отходов [2].

Помимо накопления осадков сточных вод, производственные процессы порождают и отходы, представляющие собой нитраты целлюлозы, утрачивающие свои кондиционные свойства по истечении гарантийного срока хранения. Эти опасные материалы, ввиду рисков, связанных с их складированием и долгосрочным хранением, подлежат уничтожению непосредственно на производстве. Уничтожение осуществляется двумя основными методами: сжиганием или контролируемым подрывом. Однако оба этих способа наносят значительный ущерб экологии, так как в процессе высвобождаются токсичные оксиды азота, способные оказывать разрушительное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Это подчеркивает необходимость поиска более безопасных и экологически устойчивых методов утилизации, которые могли бы минимизировать вредное воздействие на природу и сохранить её хрупкое равновесие [3, 4].

Среди методов утилизации устаревших нитратов целлюлозы их химическая модификация на сегодняшний день является наиболее перспективной с точки зрения экологической безопасности и экономической целесообразности.

Из анализа научных исследований [5-10] вырисовывается перспектива, что эффективным решением экологических проблем, связанных с производством нитратов целлюлозы, может стать химическая модификация этих веществ. Этот процесс предполагает использование различных соединений, что позволяет адаптировать свойства получаемого модификата в зависимости от его назначения и области применения. Таким образом, химическая модификация не только открывает новые горизонты для устойчивого использования устаревших нитратов целлюлозы, но и способствует минимизации их негативного воздействия на окружающую среду, превращая проблему в возможность для инновационных решений.

Перспективным является создание новых лакокрасочных материалов путем модификации пленкообразующих полимеров на основе нитратов целлюлозы [11]. Пленкообразователи – это высокомолекулярные соединения растворов, которых, при переходе из вязкотекучего состояния в твердое способны образовывать адгезированные пленки на поверхности подложки. При этом, чем ниже вязкость исходного полимера, тем более концентрированными получаются лаки из него и тем меньшим количеством

слоев можно обойтись при нанесении. Дополнительно в состав лака вводят смолы и пластификаторы. В целом, процесс производства лаковой основы включает в себя несколько последовательных этапов: растворение нитроэфира целлюлозы в органических растворителях, смешивание с пластификаторами и растворами смол, определение вязкости лака, очистка нитролака и его упаковка.

Особенности строения молекул нитратов целлюлозы, заключающиеся в наличии функциональных групп, таких как нитратные и гидроксильные, предполагает протекание реакции перэтерификации путем нуклеофильного или электрофильного замещения [12]. В этом процессе могут параллельно происходить четыре основных типа реакций: реакции с самими нитратными группами; реакции с доступными свободными гидроксильными группами; реакции, затрагивающие гликозидные связи, а также раскрытие цикла глюкопиранозы [13 - 14].

С учетом направления производственной деятельности, ориентированного на энергосбережение и рациональное использование ресурсов, а также тенденции перехода к наилучшим доступным технологиям и экономике замкнутого цикла, производство лаковой основы из некондиционных отходов специализированной химии представляется наиболее экологически и экономически выгодным [15].

В связи с этим проведено исследование химической модификации нитрата целлюлозы хлорангидридом пропионовой кислоты и изучена перспектива применения модифицированного продукта — пропионилнитрата целлюлозы (ПНЦ) — в качестве дополнительного пленкообразователя для эмали марки НЦ-218. В соответствии с ГОСТ 4976-83, эмаль НЦ-218 предназначена для отделки мебели и других деревянных изделий, которые используются в помещениях, с последующим полировкой.

Экспериментальная часть

Проведены испытания двух опытных образцов нитроэмали, в которых часть пленкообразователя была заменена на пропионилнитрат целлюлозы (ПНЦ) в объемах 10 и 15%. Испытания проводились в соответствии с нормами ГОСТ 29319, ГОСТ Р 51691-2008, ГОСТ 8420, ГОСТ Р 52487, ГОСТ 8784, ГОСТ 6806, ГОСТ 4765, ГОСТ 5233, ГОСТ 15140, ГОСТ 896 и ГОСТ 9.403. Итоги испытаний представлены в таблице 1.

Постоянная часть нитроэмали (масс части): смола 188 (ТУ 6-10-1266-77) - 0,2; смола КМ (ГОСТ 14231-88); - 0,3; эфир гарпиуса (ГОСТ 14201-83) - 0,1; трикрезилфосфат (ГОСТ 5728-76) - 0,4; масло касторовое (ГОСТ 6757-96) - 0,17. Состав летучей части, %: бутилацетат (ГОСТ 8931-78) - 10,9; этилацетат (ГОСТ 8981-78) - 15,2; спирт бутиловый (ГОСТ 5208-2013) - 9,5; толуол (ГОСТ 5789-78) - 40; спирт этиловый (ГОСТ 5962-2013) - 11.

Таблица 1 - Результаты испытания опытных образцов эмали НЦ-218

Table 1 - Test results of prototype samples of NTs-218 enamel

Ингредиенты	Переменная часть (м.ч.)		
	Норма	Опытное	
1	2	3	4
1. Лаковый коллоксилин сухой (ГОСТ 5936-73)	1	I	II
		0,9	0,85
2. ПНЦ	-	0,1	0,15
Наименование показателя	Результаты проведенных испытаний		
1. Внешний вид лака	Прозрачный, однородный раствор	+	+
2. Внешний вид пленки	Глянцевое, ровное прозрачное однородное покрытие без пузырей, механических включений	+	+
3. Цвет лака по йодометрической шкале, мг/100 см ³ , не темнее	20	19,81	19,98
4. Массовая доля нелетучих веществ, %	30 - 34	31,12	33,14
5. Условная вязкость при (20,0 ± 0,5) °С по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм (или ВЗ-4)	50 - 85	67,19	73,12
6. Время высыхания лака при (20 ± 2) °С до степени 3 ч, не более	0,75	0,68	0,71
7. Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	15	14,31	14,41
8. Твердость пленки, условные единицы, не менее, по маятниковому прибору: типа М-3, типа ТМЛ (маятник А)	0,5 0,2	0,54 0,29	0,52 0,24
9. Способность пленки лака шлифоваться и полироваться	Пленка должна выдерживать испытание	+	+
10. Блеск пленки, % не менее не более	60 -	61 -	67 -
11. Условная светостойкость пленки, ч, не менее	2	2,81	2,39
12. Стойкость пленки к статическому воздействию воды при (20 ± 2) °С, ч, не менее	12	12,69	12,98
13. Теплостойкость пленки при (60 ± 2)°С, мин, не менее	30	34	38

Обсуждение результатов

Утилизация нитроцеллюлозных шламов способствует снижению экологической нагрузки и позволяет использовать вторичные материалы в производстве, что соответствует современным тенденциям устойчивого развития. Многоотнажный отход оборонно-промышленного комплекса может быть эффективно переработан путем химической модификации, основанной на замещении функциональных групп другими фрагментами. При взаимодействии нитроцеллюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот наблюдается снижение вязкости и содержания азота, а также упорядочение молекулярно-массового распределения. Эти изменения оказывают положительное влияние на производство нитролаков, так

как повышают их пожаробезопасность и улучшают пластификацию.

Исследования продемонстрировали, что замена части пленкообразователя на пропионилнитрат целлюлозы (ПНЦ) приводит к значительному снижению расхода эмали. Вероятно, это обусловлено молекулярно-массовой однородностью ПНЦ. Если отношение средневесовой и среднечисленной молекулярной массы образца исходного нитрата целлюлозы 4,71, то К_в пропионилнитрата целлюлозы – 2,34. Высокая однородность молекулярной массы способствует равномерному распределению полимерных цепей в пленке, что в свою очередь улучшает механические характеристики, такие как прочность и эластичность. Кроме того, однородная молекулярная структура позволяет достичь более стабильных свойств при

нанесении эмали, что приводит к улучшенной укрывистости и равномерному покрытию поверхности. Это может снизить количество необходимых слоев покрытия, тем самым сокращая расход материалов и время нанесения. Таким образом, использование ПНЦ не только повышает укрывистость, но и оптимизирует расход материалов, что является важным аспектом в производстве лакокрасочных изделий.

В результате проведенных исследований были изготовлены опытные образцы нитроэмали марки НЦ-218. Состав пленкообразователя для образца I включал: лаковый сухой коллоксилин – 0,9; ПНЦ – 0,1 (в массовых долях). Состав пленкообразователя для образца II состоял из: лакового сухого коллоксилина – 0,85; ПНЦ – 0,15 (в массовых долях). Полученные образцы нитроэмали прошли испытания на соответствие требованиям ГОСТ Р 51691-2008 и ГОСТ 6631-74. (табл. «Результаты испытания опытных образцов эмали НЦ-218»).

Результаты испытаний образцов с частичной заменой пленкообразователя на ПНЦ полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 51691-2008 и ГОСТ 6631-74. Таким образом, можно сделать вывод, что использование модифицированных некондиционных нитратов целлюлозы в составе нитроэмалей не только не ухудшает свойств пленки в соответствии с требованиями ГОСТ, но и снижает затраты на производство. Кроме того, этот подход помогает решить проблему накопления и хранения, пожароопасных многотоннажных отходов специальных производств, что, безусловно, представляет интерес как вариант ресурсосбережения и замкнутого цикла производства.

Полученные результаты исследования имеют практическое значение. Основываясь на них можно улучшить характеристики нитропленки, не ухудшая ее качества. В частности, возможно, добиться таких положительных свойств, как пониженная горючесть и сокращение расхода эмали при производстве благодаря улучшенной укрывистости, обусловленной повышенной молекулярно-массовой однородностью ПНЦ.

Литература

1. З.Т. Валишина, М.А. Романова, Г.Х. Гафарова, Вестник технологического университета, 20, 9, 140-143 (2017).
2. S.Chatterjee, U. Deb, S. Datta, C. Walther, Chemosphere, 184, 438–451 (2017).
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. Под ред. академика Б.П. Жукова. Москва, Янус-К, 2000. 596 с.
4. В.Г. Борбузанов, Е.Л. Матухин, З.Т. Валишина, Г.Н. Галиуллина, А.В. Косточко, Вестник технологического университета, 18, 18, 80-86 (2015).
5. С.М. Романова, А.М. Мадякина, Д. И. Сабирова, Химия растительного сырья, 2, 19-34 (2017).
6. Романова С.М., Фатыхова Л.А., Сабирова Д.И, Вестник Казанского технологического университета, 16, 4, 129-131 (2013).

7. А.Е. Голубев, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров, Российский химический журнал, 59, 5, 98-112 (2015).
8. С.А. Кувшинова, А.Е. Голубев, В.А. Бурмистров, Российский химический журнал, 60, 1, 69-84 (2016).
9. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, Известия высших учебных заведений, 64, 5, 30-34 (2021).
10. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, К.Н. Мартышкин, Вестник КТУ, 20, 13, 5-11 (2017).
11. С.М. Романова, А.М. Мадякина, Н.Б. Завьялова, Вестник Технологического университета, 22, 8, 95-98 (2019).
12. С.М. Романова Л.А. Фатыхова, Вестник технологического университета, 26, 12, 23-30 (2023).
13. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия, 7, 1, 151-158 (2014).
14. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, Вестник технологического университета, 22, 2, 109-114 (2019).
15. А.М. Мадякина, С.М. Романова, Н.А. Чеканова, М.Х. Бухарметов, Ю.С. Константинова, Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности (Казань, Республика Татарстан 21-22 марта 2023). Изд-во КНИТУ, 2023, 676-683.

References

1. Z.T. Valishina, M.A. Romanova, G.H. Gafarova, *Herald of Technological University*, 20, 9, 140-143 (2017).
2. S. Chatterjee, U. Deb, S. Datta, C. Walther, *Chemosphere*, 184, 438-451 (2017).
3. *Energetic condensed systems. A concise encyclopaedic dictionary*. Edited by Academician B.P. Zhukov. Moscow, Janus-K, 2000. 596 p.
4. V.G. Borbuzanov, E.L. Matukhin, Z.T. Valishina, G.N. Galiullina, A.V. Kostochko, *Herald of Technological University*, 18, 18, 80-86 (2015).
5. S.M. Romanova, A.M. Madyakina, D.I. Sabirova, *Chemistry of plant raw materials*, 2, 19-34 (2017).
6. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, D.I. Sabirova, *Herald of Kazan Technological University*, 16, 4, 129-131 (2013).
7. А.Е. Golubev, S.A. Kuvshinova, V.A. Burmistrov, *Russian Chemical Journal*, 59, 5, 98-112 (2015).
8. S.A. Kuvshinova, A.E. Golubev, V.A. Burmistrov, *Russian Chemical Journal*, 60, 1, 69-84 (2016).
9. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, *Izvestiya vysshee obrazovaniya vysshee obrazovaniya*, 64, 5, 30-34 (2021).
10. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, K.N. Martyshkin, *Herald of Technological University*, 20, 13, 5-11 (2017).
11. S.M. Romanova, A.M. Madyakina, N.B. Zavyalova, *Herald of Technological University*, 22, 8, 95-98 (2019).
12. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, *Herald of Technological University*, 26, 12, 23-30 (2023).
13. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 7, 1, 151-158 (2014).
14. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, *Herald of Technological University*, 22, 2, 109-114 (2019).
15. А.М. Мадякина, С.М. Романова, Н.А. Чеканова, М.Х. Бухарметов, Ю.С. Константинова, *Modern technologies in the field of environmental protection and technosphere safety* (Kazan, Republic of Tatarstan 21-22 March 2023). KNIU Publishing House, 2023, 676-683.

© С. М. Романова – к.х.н., доцент кафедры Инженерной экологии (ИЭ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, romsvetlana80@mail.ru; Л. А. Фатыхова – к.х.н., доцент, кафедра ИЭ, КНИТУ, berlina87@yandex.ru.

© S. M. Romanova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Environmental Engineering (EE), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, romsvetlana80@mail.ru; L. A. Fatykhova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the EE department, KNRTU, berlina87@yandex.ru.