

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

А.А. Корчагина

Исследовано нитрование технической целлюлозы, полученной азотнокислым способом из разных ботанических источников: мискантуса и плодовых оболочек овса. В установленных оптимальных параметрах нитрования получены образцы нитратов целлюлозы, характеризующиеся близкими значениями массовой доли азота – 11,72–12,41 %, вязкости – 10–14 сП, растворимости в спиртоэфирной смеси – 93–97 %, массовой доли золы – 0,04–0,36 % и выхода 128–141 %. Показано, что по основным показателям нитраты целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса сопоставимы с промышленным коллоксилином «Н». Ампульно-хроматографическим методом установлено, что полученные продукты являются химически стойкими соединениями. Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии подтверждено, что по основным характеристическим частотам, температуре начала интенсивного разложения и удельной теплоте разложения нитраты целлюлозы соответствуют промышленному коллоксилину «Н».

Ключевые слова: мискантус, плодовые оболочки овса, техническая целлюлоза, нитрование, нитраты целлюлозы, ампульно-хроматографический метод, ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проявляется повышенный интерес к производству востребованных марок нитратов целлюлозы (НЦ) не только в России, но и за рубежом [1–3]. Для получения высококачественных НЦ в промышленном масштабе используются хлопковая и древесная целлюлозы, которые на сегодняшний день являются дефицитными. Наряду с ними используют и льняную целлюлозу [4, 5]. Однако для поддержания производства нитратцеллюлозной продукции необходим поиск альтернативных источников сырья [6].

В качестве недревесного целлюлозосодержащего сырья в ИПХЭТ СО РАН активно рассматриваются мискантус и плодовые оболочки овса, которые содержат от 35 % до 44 % целлюлозы [7, 8]. Мискантус (М) благодаря высокой урожайности биомассы, хорошей энергетической стоимости и неприхотливости к условиям выращивания может эффективно культивироваться в климатических и почвенных условиях Западной Сибири [9]. Плодовые оболочки овса (ПОО) из-за широкой доступности, дешевизны, естественного концентрирования на элеваторах в промышленных районах и отсутствия схемы их утилизации являются нерешенной проблемой для зерноперерабатывающих заводов.

В ИПХЭТ СО РАН выполнены приоритетные исследования по получению высококачественной технической целлюлозы (ТЦ) из М и ПОО с дальнейшей трансформацией в простые [10, 11] и сложные эфиры целлюлозы [12–15].

Целями данной работы являлись: получение НЦ из М и ПОО со свойствами, близкими к промышленному коллоксилину «Н»; подтверждение универсальности ранее установленных оптимальных параметров нитрования для получения высокорастворимых НЦ. В качестве объекта исследования использовались ТЦ, полученные азотнокислым способом из М и ПОО на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы НЦ получали обработкой ТЦ промышленной серно-азотной смесью при заданных условиях. Промытые до нейтральной реакции образцы НЦ стабилизировали при непрерывном перемешивании по схеме: варка в воде в течение 1 ч при 80–90 °С, автоклавирование в 0,3 %-ном растворе HNO_3 в течение 30–150 мин при 130 °С, варка в 0,03 %-ном растворе Na_2CO_3 в течение 3 ч при 80–90 °С, затем снова в воде в течение 1 ч при 80–90 °С. Высушенные при температуре (100±5) °С образцы НЦ анализировали.

Массовую долю (м.д.) азота определяли ферросульфатным методом, вязкость НЦ определяли измерением времени истечения 2 %-ного раствора НЦ в ацетоне из капиллярного вискозиметра – ВПЖ-1, растворимость в спиртоэфирной смеси – фильтрацией нерастворимого в спиртоэфирной смеси остатка НЦ с последующей сушкой и взвешиванием, м.д. золы определяли медленным разложением НЦ концентрированной азотной

кислотой при нагревании, последующем сжигании и взвешивании прокаленного остатка.

Анализ химической стойкости образцов НЦ проводили ампульно-хроматографическим методом (АХМ). Объем и состав выделившихся газов определяли на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» (Йошкар-Ола, Россия) с детектором по теплопроводности.

ИК-спектры образцов НЦ регистрировали на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в диапазоне частот 4000–500 см⁻¹. Для съемки спектров прессовали таблетки в бромиде калия в соотношении НЦ:KBr = 1:150.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов НЦ проводили на термогравиметрическом анализаторе DTG-60 (Япония) в следующих условиях: масса навески 0,5 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, максимальная температура 350 °С, среда инертная – азот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения промышленного коллоксилина «Н» в отрасли преимущественно используют хлопковую и древесную целлюлозы, в которых содержится не менее 92 % α-целлюлозы и не более 1,2 % нецеллюлозных компонентов [16]. ТЦ, полученные из М и ПОО азотнокислым способом на опытном производстве (таблица 1), полностью удовлетворяют требованиям по м.д. α-целлюлозы – 94 %, уступая промышленным целлюлозам по суммарному количеству нецеллюлозных компонентов – около 4,5 %. Следует отметить, что ТЦ из М и ПОО характеризуются высокими значениями степени полимеризации (СП) – 840–1400.

Таблица 1 – Свойства ТЦ, полученных из М и ПОО азотнокислым способом на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН

Наименование образца	Содержание основных компонентов, %				СП
	α-целлюлозы	лигнина	зольности	пентозанов	
ТЦ М	94	1,74	1,04	1,74	840
ТЦ ПОО	94	0,32	0,41	2,30	1400

Примечание: М.д. – массовая доля, СП – степень полимеризации

В работе [12] в результате анализа экспериментальных данных были установлены оптимальные параметры нитрования для получения НЦ с высокой растворимостью: м.д.

воды в рабочей кислотной смеси – 14 %, температура 30–40 °С, продолжительность 30–60 мин, модуль – 1:25.

Таблица 2 – Характеристики и выходы укрупненных образцов НЦ из ТЦ М и ПОО и промышленного коллоксилина «Н»

Наименование образца	Характеристики НЦ					Объем NO, мл/г / время термостабилизации, ч	Выход, %
	м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора НЦ в ацетоне, сП	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	м.д. золы, %	T _{плика} , °С; ТГА		
НЦ М-1	12,15	10	93	0,18	210	1,584	135
НЦ М-2	12,41	14	93	0,28	210	0,226	134
НЦ М-3	11,74	14	95	0,36	211	1,012	128
НЦ ПОО-4	11,72	13	97	0,04	214	0,344	128
НЦ ПОО-5	12,23	11	95	0,07	213	0,258	141
НЦ ПОО-6	12,20	14	95	0,11	212	0,665	136
промышленный коллоксилин «Н» [17]	11,70–12,30	8,5–15,8	не менее 98	не более 0,50	210	не более 2,5	~ 142

Для проверки оптимальных параметров нитрования и подтверждения универсальности найденных условий в данной работе были получены укрупненные образцы НЦ (масса навески целлюлозы 50 г) из ТЦ М и ПОО с близкими свойствами (таблица 1). Нитрование и последующую стабилизацию проводили в шести повторностях.

Полученные из разных ботанических источников: М и ПОО укрупненные образцы НЦ (таблица 2) характеризуются близкими показателями: м.д. азота – 11,72–12,41 %, вязкости – 10–14 сП, растворимости в спиртоэфирной смеси – 93–97 %, м.д. золы – 0,04–0,336 % и выхода 128–141 %. Сравнение характеристик образцов укрупненных НЦ между собой показывает удовлетворительную воспроизводимость показателей, что подтверждает универсальность ранее установленных оптимальных параметров нитрования для получения высокорастворимых НЦ [12]. Сравнение характеристик укрупненных образцов НЦ со свойствами промышленного коллоксилина «Н» [17] свидетельствует о сопоставимости полученных значений.

Ампульно-хроматографическим методом [18] установлено, что в результате термостатирования полученных укрупненных образцов НЦ при температуре 90 °С в течение 192 ч количество выделившегося в результате разложения оксида азота не превышает допустимого значения – 0,23–1,58 мл/г (для промышленного коллоксилина «Н» – не более 2,5 мл/г), что свидетельствует о химической стойкости полученных продуктов.

На рисунке 1 приведены ИК-спектры укрупненных образцов НЦ из ТЦ М и ПОО (ИК-спектры остальных образцов не приводятся, т.к. полосы поглощения идентичны). В ИК-спектрах образцов НЦ присутствуют полосы поглощения, отличающие их от спектров исходных ТЦ.

В области 1700–1500 см^{-1} перекрываются несколько полос. По литературным данным, полоса в области около 1690 см^{-1} отнесена к $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с СН-группами глюкопиранозных циклов НЦ (положение $\text{C}_{(2)}$ и/или $\text{C}_{(3)}$), полоса около 1642–1627 см^{-1} – к $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2 -группами глюкопиранозных циклов НЦ (положение $\text{C}_{(6)}$) [19, 20]. Это хорошо согласуется с данными по отнесению полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратов вторичных и первичных спиртов соответственно. Известно, что при нитровании целлюлозы замещение Н- у гидроксильных групп на NO_2 -группу преимущественно происходит в положении $\text{C}_{(6)}$ и в неравной степени в положениях $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(3)}$.

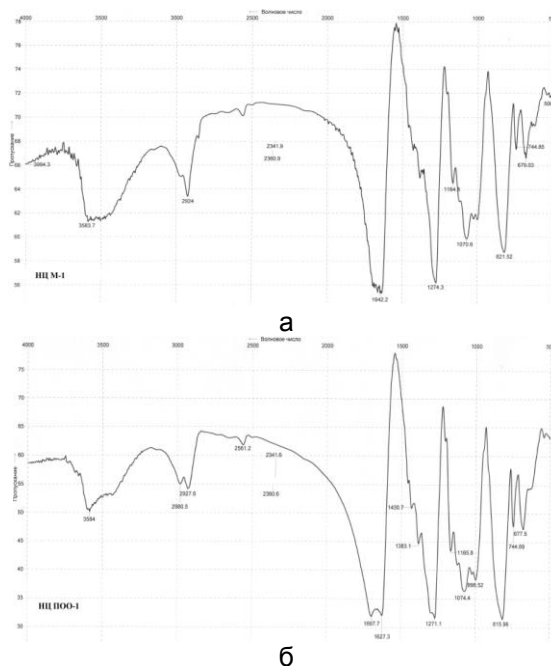


Рисунок 1 – ИК-спектры укрупненных НЦ: а) из ТЦ М; б) из ТЦ ПОО

Полосы поглощения около 1380 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям СН-групп. Полосы поглощения при 1274–1271 см^{-1} связаны с симметричными валентными колебаниями NO_2 и интенсивность их зависит от степени замещения синтезированных продуктов. Полосы поглощения в области 1166–1164 см^{-1} характеризуются валентными колебаниями гликозидной связи. Полосы при 1075–1070 см^{-1} в большей степени обязаны валентными колебаниями связей С-О, соединяющих пиранозные циклы, а полосы около 1000 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями С-О-связей в группах С- ONO_2 . В спектрах НЦ М и НЦ ПОО полосы поглощения при 680, 740 и 820 см^{-1} относят к плоскостным деформационным, внеплоскостным маятниковым и валентным колебаниям нитрозфирных групп соответственно. Полученные ИК-спектры по характеристическим частотам идентичны промышленному коллоксилину «Н».

Полученные в результате ТГА термогравиметрические кривые укрупненных образцов НЦ (рисунок 2) иллюстрируют один узкий экзотермический пик в области 210–214 °С (термогравиметрические кривые остальных образцов НЦ не приводятся, т.к. идентичны). Температура начала интенсивного разложения образцов НЦ находится на уровне 200 °С, что свидетельствует о высокой чистоте полученных продуктов. Кроме того, полученные укрупненные образцы НЦ характеризуются высокой удельной теплотой разложения –

5,95–7,52 кДж/г, что согласуется с данными ДСК для промышленного коллоксилина «Н» – 7,67 кДж/г [17, 21].

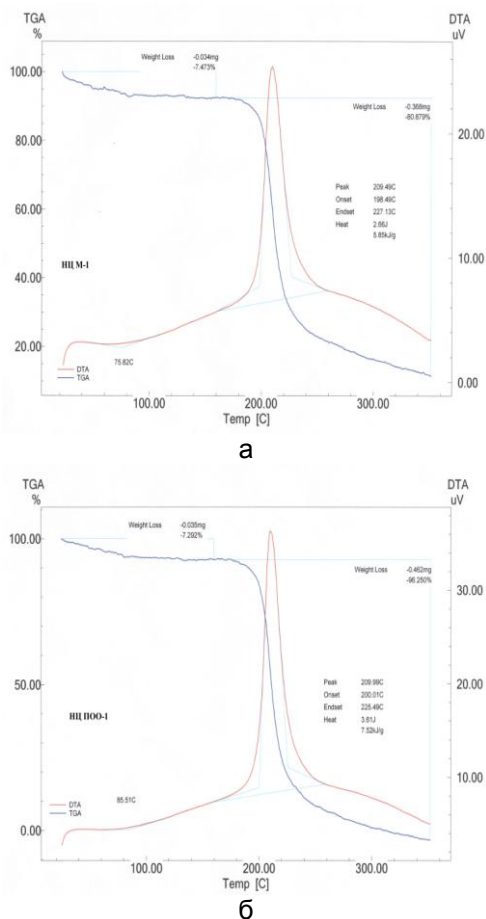


Рисунок 2 – Термогравиметрические кривые укрупненных образцов НЦ: а) из ТЦ М; б) из ТЦ ПОО

ВЫВОДЫ

Установлено, что свойства НЦ, полученных нитрованием ТЦ М и ПОО характеризуются близкими значениями: м.д. азота – 11,72–12,41 %, вязкости – 10–14 сП, растворимости в спиртоэфирной смеси – 93–97 %, м.д. золы – 0,04–0,36 %, выхода 128–141 % и сопоставимы с промышленным коллоксилином «Н».

Сравнение между собой характеристик НЦ, полученных из разных ботанических источников подтверждает универсальность ранее установленных оптимальных параметров нитрования для получения высокорастворимых НЦ.

Ампульно-хроматографическим методом установлено, что образцы НЦ являются химически стойкими продуктами.

Методом ИК-спектроскопии подтвержде-

но, что полученные НЦ являются динитратами целлюлозы и по структуре идентичны промышленному коллоксилину «Н».

Методом ТГА подтверждено, что полученные значения температуры начала интенсивного разложения и удельной теплоты разложения образцов НЦ, согласуются с данными ТГА для промышленного коллоксилина «Н».

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «№ 11.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adekunle, I. M. Production of cellulose nitrate polymer from sawdust / I. M. Adekunle // Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 7(3). – P. 709–716.
2. Trache, D. Synthesis and Characterization of Nitrocellulose Microcrystalline from Esparto Grass / D. Trache, K. Khimeche, A. Mouloud // 43rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26–29, 2012. – P. 90.
3. Sun, Dong-Ping. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose / Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu and Jia-Zhi // Yang Journal of Energetic Materials. – 2010. – Vol. 28. – P. 85–97.
4. Прусов, А. Н. Льняная целлюлоза в качестве сырья для изготовления нитратов целлюлозы / А. Н. Прусов, С. Н. Прусова, А. Г. Захаров // Боеприпасы. – 2010. – № 1. – С. 39–43.
5. Лен в пороховой промышленности / Научное издание. Под ред. С. И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
6. Будаева, В. В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка / В. В. Будаева, Ю. А. Гисматулина, В. Н. Золотухин, М. С. Роговой, А. В. Мельников // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 168–173.
7. Будаева, В. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 205–212.
8. Гисматулина, Ю. А. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-фурье спектроскопии / Ю. А. Гисматулина, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 177–181.
9. Shumny, V. K. A new form of Miscanthus (Chinese silver grass, Miscanthus sinensis – Anderson) as a promising source of cellulosic biomass / V. K. Shumny [et al.] // Advances in Bioscience and Biotechnology. – 2010. – Vol. 1. – P. 167–170.
10. Будаева, В. В. Карбоксиметилирование плодовых оболочек овса / В. В. Будаева, М. В. Обрезкова, Н. А. Томильцева, Г. В. Сакович // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 9. – С. 41–45.
11. Томильцева, Н. А. Суспензионное получение простых эфиров целлюлозы / Н. А. Томильцева, А. А. Севодина, В. В. Будаева // Ползунов-

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

ский вестник. – 2010. – № 4. – С. 224–232.

12. Якушева, А. А. Оптимизация синтеза нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса со свойствами коллоксилина высоковязкого / А. А. Якушева, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 164–168.

13. Якушева, А. А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса / А. А. Якушева // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8, Ч. 2. – С. 360–364.

14. Якушева, А. А. Свойства нитроцеллюлоз из хлопка и плодовых оболочек овса / А. А. Якушева // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 202–206.

15. Gismatulina, Yu. A. Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor / Yu. A. Gismatulina, V. V. Budaeva, G. V. Sakovich // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, № 12. – P. 2949–2953.

16. Жегров, Е. Ф. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив : в 2-х т / Е. Ф. Жегров, Ю. М. Милехин, Е. В. Берковская. – Технология: монография. – М. : РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – Т.2. – С. 35–101.

17. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II / под ред. В. А. Столяровой. – СПб. : НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.

18. Вдовина, Н. П., Определение химической стойкости нитроцеллюлозы ампульно-хроматогра-

фическим методом / Н. П. Вдовина, В. В. Будаева, А. А. Якушева // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 220–224.

19. Коваленко, В. И. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / В. И. Коваленко, Г. М. Сопин, Г. М. Храпковский // Ин-т орган.и физ. химии им. А. Е. Арбузова. – М. : Наука, 2005. – 213 с.

20. Михайлов, Ю. М. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы / Ю. М. Михайлов, Н. А. Романько, Р. Ф. Гатина, О. В. Климович, Р. О. Альмашев // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52–62.

21. Якушева, А. А. Получение и стабилизация нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса / А. А. Якушева, В. В. Будаева, Н. В. Бычин, Г. В. Сакович // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 211–215.

Корчагина Анна Александровна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.