

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

Khimicheskie Volokna
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 662.231.31 + 547.458.82

АЛЬТЕРНАТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.А. Липин, И.И. Петрова, Е.Д. Софронова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна.
Высшая школа технологии и энергетики

Наблюдается тенденция роста потребления нитроцеллюлозы большинством развитых стран и расширение областей использования благодаря созданию безопасных технологий ее получения. Исследовано нитрование целлюлозы из лиственных пород древесины, смеси березы и осины в соотношении 60:40 %. Структуру полученного в результате нитрования продукта определяли с помощью ИК- и КР-спектроскопии. В оптимальных параметрах нитрования получен нитрат целлюлозы, характеризующийся массовой долей азота более 10 %.

Нитроцеллюлоза — полимер из растительного сырья, который используется во многих областях жизнедеятельности человека. Нитроцеллюлозные лаки, краски, эмали и грунтовки традиционно используются в качестве покрытий в автомобильной промышленности. Нитроцеллюлоза нашла широкое применение в древесной, кожевенной, косметической и других отраслях промышленности. Важной областью применения нитроцеллюлозы является медицина, где она используется в качестве нитроцеллюлозных мембран и нитроцеллюлозной бумаги для иммунохроматографического анализа [1]. Современные безопасные технологии, с помощью которых можно получить качественную нитроцеллюлозу, позволяют существенно расширить спектр ее использования и активно применять в различных областях.

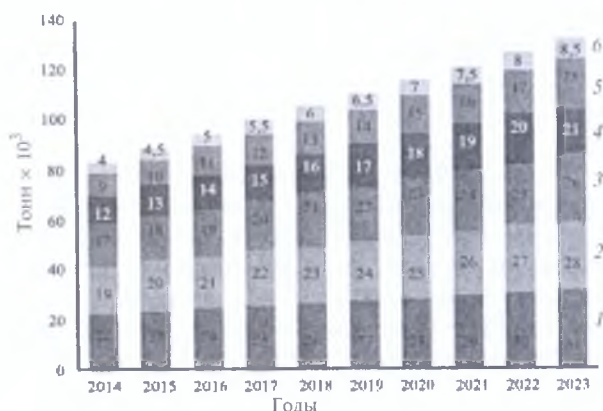


Рис. 1. Рост рынка нитроцеллюлозы в Германии.

1 — чернила для печати; 2 — автопокрытия; 3 — древесные покрытия; 4 — покрытия для кожи; 5 — косметические покрытия; 6 — другое

Мировая тенденция увеличения потребления способствует стабильному развитию рынка нитроцеллюлозы. Спрос со стороны высокоразвитых стран, таких как Германия и Северная Америка (рис. 1 и 2), а также стран с развивающейся экономикой, таких как Китай, Таиланд и Ин-



Рис. 2. Рост рынка нитроцеллюлозы в Северной Америке.

1 — чернила для печати; 2 — автопокрытия; 3 — древесные покрытия; 4 — покрытия для кожи; 5 — косметические покрытия; 6 — другое

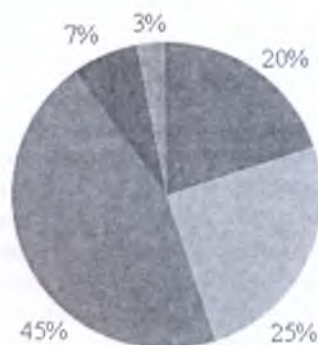


Рис. 3. Мировое потребление нитроцеллюлозы 2016 г. Северная Америка — 45 %; Европа — 25 %; Азия — 20 %; Латинская Америка — 7 %; Остальные страны — 3 %.

E-mail: irishkaismy@gmail.com

**Качественные характеристики исходной
целлюлозы**

Технические параметры	Значения параметров
Породный состав, %	
береза	60
осина	40
Сухость, %	90
Содержание α -целлюлозы, %	93,5
Плотность, г/см ³	0,60
Белизна, %	91
Вязкость по SCAN, мг/л	450-520
Массовая доля золы, %	0,12

дия, является основным фактором, определяющим рост производства данного продукта. На долю Азиатско-Тихоокеанского региона приходится около 45% мирового потребления нитроцеллюлозы (рис. 3) [2].

Традиционно главными источниками сырья для изготовления нитроцеллюлозы является целлюлоза из хлопка и из древесины хвойных пород. Целлюлоза, полученная из хлопка, имеет наиболее длинное волокно, что позволяет получить высокий выход конечного продукта [1]. Целлюлоза из древесины хвойных пород уступает хлопковой по длине волокна, однако также активно используется в качестве исходного сырья для получения нитроцеллюлозы [3]. Возможности использования хлопка и хвойной древесины в силу ряда причин [1] ограничены, поэтому существует необходимость вовлечения в переработку альтернативных природных источников целлюлозы, которые, с одной стороны, могли бы иметь неограниченную доступность, с другой стороны, должны быть легко возобновляемыми. Такими источниками получения целлюлозы могут быть однолетние растения – мискантус, лен и др. [4, 5], однако выход конечного продукта из них низок. Важным перспективным сырьевым источником могут быть также лиственные сорта древесины. Среди прочих их достоинств – доступности, произрастания лиственных деревьев в различных климатических поясах и др. – следует отметить их быструю возобновляемость, например, плантационным выращиванием. Активно и результативно применяемое за рубежом, оно является наиболее перспективным для получения альтернативного сырья для производства нитроцеллюлозы [6].

Использование лиственных пород древесины как сырья для получения нитроцеллюлозы исследовано недостаточно. Поэтому целью ра-

боты и явилось изучение возможности получения нитроцеллюлозы из лиственных пород древесины.

Возможность использования лиственных пород древесины для производства нитроцеллюлозы исследовалась на примере образцов лиственной целлюлозы, полученной из смеси, состоящей из 60% березы и 40% осины.

Качественные характеристики целлюлозы для нитрования приведены в таблице. Сухость определяли по ГОСТ 16932–93, содержание α -целлюлозы – по ГОСТ 6840–78, белизну – по ГОСТ 30437–96, вязкость – по ГОСТ 25438–82, массовую долю золы – по ГОСТ 18461–93.

Для получения высококачественных нитратов целлюлозы используют целлюлозы с высоким содержанием α -целлюлозы – не менее 92% [8]. Как видно из таблицы, использованные в экспериментах образцы лиственной целлюлозы содержали 93,5% α -целлюлозы.

Для качественного нитрования целлюлозы в большинстве случаев используется тройная нитрующая смесь: азотная кислота, серная кислота и вода при отношении серной кислоты к азотной 1:3. Температура процесса нитрования является одним из главных факторов получения качественной нитроцеллюлозы. При комнатной температуре реакция нитрования идет медленно, вследствие чего снижается степень замещения нитрата целлюлозы. При температуре выше 40 °С в нитрующей смеси происходит деструкция целлюлозы [1].

На основании ранее проведенных работ по определению оптимальных режимов нитрования [7] была приготовлена рабочая кислотная смесь (РКС) из серной, азотной кислот и воды в процентном соотношении 69:23:8 соответственно. Режим нитрования целлюлозы был следующий: температура нитрации 40 °С, продолжительность 30 мин, постоянное перемешивание, гидромодуль 1:40.

Исходные образцы лиственной целлюлозы для нитрования были предварительно высушены до значения влажности <3%. Серная и азотная кислоты соответствовали ГОСТ 2184-2013 и ГОСТ 701–89 соответственно.

Процесс нитрования проводился по следующей схеме. Образцы целлюлозы известной массы погружали в заранее приготовленную рабочую кислотную смесь, термостатированную до необходимой температуры с помощью водяной бани. Стабилизацию нитроцеллюлозы проводили при температуре 90–95 °С путем нескольких варок. Первоначально образцы варили в горячей



Рис. 4. Рост рыночной стоимости нитроцеллюлозы млн долл.

дистиллированной воде. Затем нитроцеллюлозу отжимали и варили в слабом растворе серной кислоты. Следующую варку проводили в слабом щелочном растворе, затем проводили еще две варки в горячей дистиллированной воде. Далее целлюлозу оставляли в водном растворе оттаиваться. После завершения оттаивания нитроцеллюлозу отделяли фильтрованием, «проваривали» в дистиллированной воде и отжимали на фильтре. С целью обезвоживания нитроцеллюлозу обрабатывали этанолом с гидромодулем 1:10, после чего сушили при температуре 60-70 °С в течение 6 ч.

Структуру полученного в результате нитрования продукта определяли с помощью ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре «Nicolet 8700» с приставкой НПВО и КР-спектроскопии на экспресс- рамановском спектрометре «Senterra Bruker».

В результате нитрования замещение групп $-OH$ на группы $-ONO_2$ преимущественно происходит в положении C(6) и в неравной степени в положениях C(2) и C(3) исходной целлюлозы [10]. На полученном ИК-спектре представительного образца нитроцеллюлозы (рис. 4) присутствуют характерные полосы поглощения для нитрогрупп. По литературным данным, полоса в области 1542 см^{-1} может быть отнесена к асиммет-

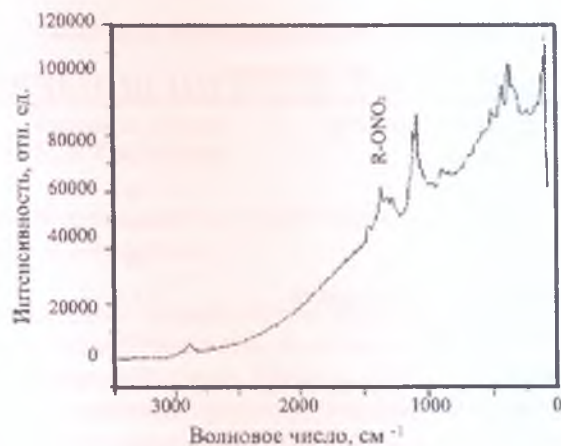


Рис. 5. КР-спектр полученного образца нитроцеллюлозы.

ричным колебаниям групп $-NO_2$, связанных с группами $-CH$ глюкопиранозных циклов нитроцеллюлозы (положение C(2)), полоса 1334 см^{-1} — к симметричным колебаниям групп $-NO_2$, связанных с группами

$-CH_2$ глюкопиранозных циклов нитроцеллюлозы (положение C(6)) [9]. Таким образом, методом ИК-спектроскопии подтверждается, что полученный образец является нитроцеллюлозой.

На КР-спектре представительного образца нитроцеллюлозы (рис. 5) также присутствует полоса поглощения 1334 см^{-1} , соответствующая симметричным колебаниям группы $R-ONO_2$, что подтверждает успешное замещение гидроксильных групп на нитрогруппы.

Для обозначения степени замещения гидроксильных групп на нитрогруппы чаще всего применяется не прямое обозначение степени замещения, а содержание азота, выраженное в % (масс.). Для нитроцеллюлозы, которая используется в изготовлении лаков и красок, содержание азота находится в пределах от 10.64 до 12.39% — динитрат целлюлозы [11].

Количественное содержание азота в образцах определяли методом титрования солью Мора. Для титрования брали навеску нитроцеллюлозы 0.12 г и помещали в коническую колбу. К содержимому колбы добавляли 25 мл охлажденной серной кислоты и выдерживали до полного растворения нитроцеллюлозы. Полученный раствор титровали раствором соли Мора. Титрование проводили при постоянном охлаждении колбы.

Содержание азота в образце (в %) вычисляли по формуле

$$N = T \cdot V \cdot g \cdot 100,$$

где V — объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование раствора нитроцеллюлозы, мл; T —

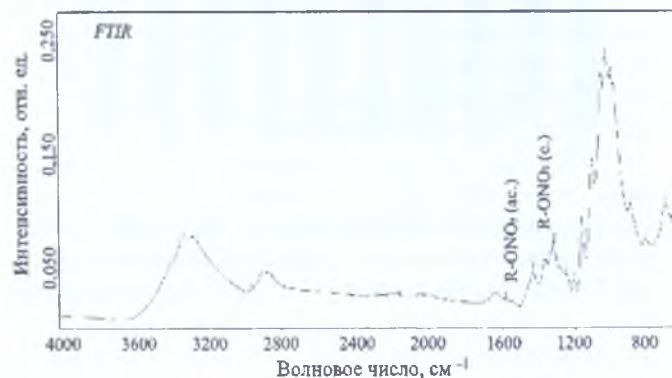


Рис. 5. ИК-спектр полученного образца нитроцеллюлозы.

титр раствора соли Мора; g — масса нитроцеллюлозы, г.

Количественный анализ, проведенный методом титрования с помощью соли Мора, показал, что содержание азота в образцах нитроцеллюлозы превышает 10%.

— Показана принципиальная возможность получения нитроцеллюлозы из лиственных пород древесины — смеси березы и осины в соотношении 60:40 %.

— Методом ИК-спектроскопии и КР-спектроскопии подтверждено замещение гидроксильных групп целлюлозы на нитрогруппы.

— Титрованием солью Мора определено содержание азота в полученной нитроцеллюлозе более 10 %.

Библиографический список

1. *Стовбун С.В., Никольский С.Н. и др.* //Хим. физика. 2016. № 4. — С. 20-35.
2. Nitrocellulose Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Automotive Paints, Printing Inks, Wood Coatings, Leather Finishes, Nail Varnishes), by Region, and Segment Forecasts, 2019 - 2025 // Grand View Research URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nitrocellulose-market> (дата обращения: 29.07.19)
3. *Петрова И.И., Липин В.А. и др.* /В сб.: Инновационные материалы и технологии в дизайне. — Санкт-Петербург:

СПбГИКиТ, 2019. — С. 105-107.

4. *Гисматулина Ю.А.* //Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XVI Междунар. научно-практич. конф. студентов и молодых ученых, посвящ. 115-летию со дня рождения проф. Л. П. Кулева. — Томск, 2015. — С. 263 –265.
5. *Валишина З.Т., Клочков В.В. и др.* //Вестник технол. ун-та. 2015. № 18. —С. 142-146.
6. *Софронова Е.Д., Липин В.А.* //Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы IV научно-технич. конф. Санкт-Петербург, 2019. — Санкт-Петербургск. политехнич. ун-т Петра Великого. 2019. — С. 160-162.
7. *Petrova I.I., Sofronova E.D., Lipin V.A.* //Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы третьей Междунар. научно-технич. конф. /Под ред. В.М. Гедьо. 2018. Санкт-Петербургск. гос. лесотехнич. ун-т им. С.М. Кирова, 2018. — С. 120-121.
8. *Якушева А.А., Будаева В.В.* //Ползуновский вестник. — Бийск: Алтайский гос. технич. ун-т им. И.И. Ползунова. 2014. № 3. — С. 164-168.
9. *Mayo D.W., Miller F.A., Robert W.* Hannah Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra. — New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. — 600 p.
10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — С. 570–600.
11. *Balser K., Hoppe L. e.a.* Cellulose Esters //Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, 2011. — P. 4-18.