

# **Закономерности процессов нитрования НЦ**

**2014-2015 уч. год**

**Стерлитамак**

# 1. Общая характеристика и особенности процессов нитрования целлюлозы

Нитрование Ц является сложным гетерогенным процессом, который включает:

- капиллярную пропитку волокна нитрующей смесью,
- собственно реакцию нитрования
- процесс диффузионного выравнивания концентрации кислотной смеси внутри волокна.



## Особенности процесса

**Гетерогенность:** Как правило, скорость реакции этерификации (**R**) больше скорости диффузии (**D**) и определяется последней (**R > D**). Для повышения однородности получаемых НЦ необходимо максимальное уменьшение разницы между **R** и **D**, которая в свою очередь определяется морфологической структурой исходного волокна, степенью его чистоты, составом нитрующих кислотных смесей и другими факторами.

**Обратимость.** Направление процесса и его равновесие определяется содержанием воды в системе. При малом содержании воды константа скорости реакции этерификации (прямой реакции)  $K_1$  больше константы скорости обратной реакции (денитрации)  $K_2$ . При увеличении содержания воды в системе ( $K_2 > K_1$ ) процесс начинает протекать в обратном направлении. Однако из-за гетерогенности реакции достижение состояния равновесия оказывается весьма затруднительным. Изменением содержания воды в нитрующих смесях обычно регулируют степень этерификации получаемых НЦ.

**Экзотермичность** процесса определяется энтальпией взаимодействия целлюлозы с нитрующими смесями. Общее количество тепла, выделяющегося при нитровании целлюлозы складывается из:

- ▣ теплоты адсорбции кислотной смеси целлюлозой;
- ▣ теплоты, связанной с изменением состава кислотной смеси в процессе этерификации (теплоты гидратации) (около 50%) ;
- ▣ теплоты основной и побочных химических реакций.

Чтобы ослабить влияние гетерогенности, обратимости и экзотермичности процесса нитрования целлюлозы на качественные показатели и однородность получаемых НЦ, используют большой избыток нитрующей смеси по сравнению с теоретически необходимым её количеством.

## 2. Побочные процессы при нитровании Ц

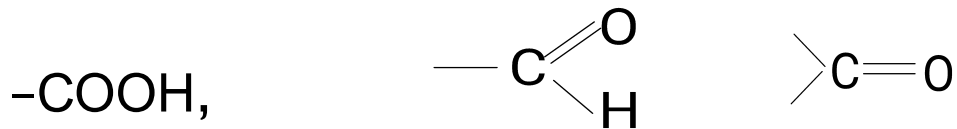
Наиболее интенсивно в условиях нитрования целлюлозы протекают следующие побочные процессы:

- окисление и гидролиз Ц с образованием оксицеллюлозы и продуктов гидролиза целлюлозы;
- нитрование продуктов окисления и гидролиза, а также примесей в исходной Ц (гемицеллюлоз, лигнина и др.) до соответствующих производных;
- сульфирование Ц и частично НЦ до сульфо- и сульфонитроэфиров.

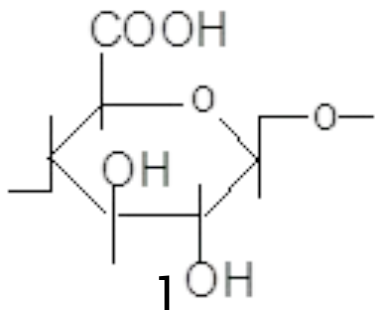
Протеканию процессов окисления Ц способствуют:

- наличие оксидов азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) и высокое содержание воды в нитрующей смеси;
- неравномерность впитывания кислотной смеси Ц по всему объему;
- различная реакционная способность ОН-групп.

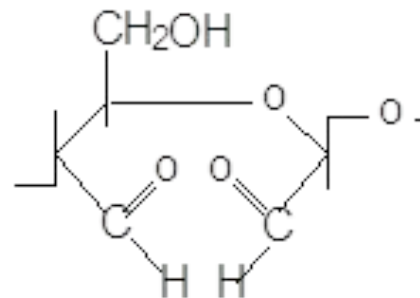
**Окислению** подвержены как первичная, так и вторичные ОН-группы элементарного звена макромолекул Ц. При этом достигнуть строгой избирательности действия окислителя обычно не удается. Продукт взаимодействия окислителя с Ц – оксицеллюлоза содержит функциональные группы



присутствие которых понижает устойчивость гликозидных связей. Экспериментально установлено, что в макромолекулах оксицеллюлозы присутствуют глюкопиранозные звенья, содержащие карбоксильные и альдегидные группы, типа 1 и 2:



2



Примеси оксицеллюлозы ухудшают впитывающие свойства целлюлозного материала.

Склонность целлюлозы к **гидролизу** обусловлена неустойчивостью глюкозидной связи при действии кислот.

Как и при окислении целлюлозы, на начальной стадии гидролиз протекает с более высокой скоростью. Это связано со степенью упорядоченности макромолекул Ц на различных участках целлюлозных волокон.

Наряду с Ц гидролизу подвергаются частично прониитрованная целлюлоза.

Интенсивность гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением продолжительности нитрования, с увеличением содержания воды и серной кислоты в нитрующих смесях.

В результате гидролиза понижается степень полимеризации (вязкость растворов) как самой Ц, так и получаемых НЦ.

**Нитрование продуктов окисления и гидролиза Ц** приводит к образованию соответствующих нитратов. Повышение глубины окисления исходной Ц существенно снижает выход, степень замещения и растворимость получаемых нитратов, их химическую стойкость.

Основной причиной, обуславливающей снижение химической стойкости нитратов на основе окисленных целлюлоз, является наличие в них примесей полиглюкуроновой кислоты. По мере разбавления нитрующей смесью водой (при неизменном содержании  $\text{HNO}_3$ ) количество образующихся нитратов полиглюкуроновых кислот существенно возрастает. Аналогичный эффект наблюдается при повышении температуры процесса этерификации.

В процессе стабилизации нитраты полиглюкуроновых кислот легко удаляются при варке в среде разбавленных кислот. При содовой стабилизации образуются соли нитратов полиглюкуроновых кислот, характеризующиеся большой гидролитической устойчивостью и пониженной растворимостью.

Содержание нитратов полиглюкуроновых кислот наиболее характерно для НЦ с массовой долей азота менее 13 %. В НЦ с массовой долей азота более 13,2 % их количество оказывается незначительным. Это обусловлено, вероятно, меньшим окисляющим действием маловодных нитрующей смесей.

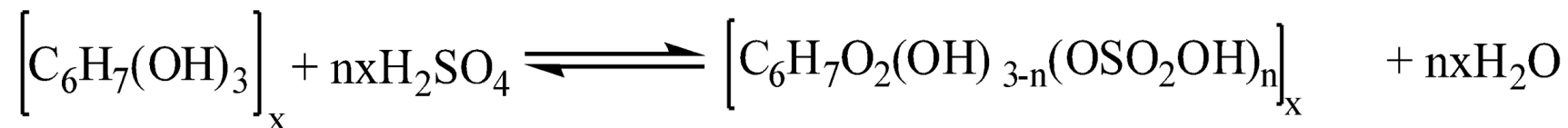
Продукты гидролиза Ц, а также примеси в Ц – гемицеллюлозы, образуют при нитровании целлюлозы нестойкие нитраты (нитросахара). Лигнин превращается в нитролигнин.

Эти продукты образуются только при действии нитрующих смесей со сравнительно высоким содержанием азотной кислоты и малым содержанием воды, т.е. при получении высокоазотных НЦ. При действии на целлюлозу нитрующих смесей с высоким содержанием воды и малым содержанием азотной кислоты нитросахара практически не образуются. Поэтому нитросахара содержатся в основном в НЦ высоких и средних степеней этерификации.

Содержание нитрованных сахаристых веществ в НЦ тем выше, чем выше температура нитрования и чем менее однородна по впитывающим свойствам исходная целлюлоза. Нитраты низкомолекулярных полиоз, а также продукты нитрования примесей в Ц не устойчивы в основной среде и разрушаются на стадии стабилизации НЦ путем кипячения в 0,02-0,05% растворах соды.



Побочный процесс образования сульфо- и смешанных сульфонитроэфиров Ц имеет место при нитровании Ц смесями азотной и серной кислот. В обычных условиях нитрования образуются только кислые сульфоэфиры целлюлозы, и реакция этерификации серной кислотой протекает по схеме:



По мере повышения степени замещения НЦ наблюдается закономерное снижение содержания химически связанной в виде сульфоэфиров серной кислоты и, соответственно, увеличение количества сорбированной свободной серной кислотой. Этому способствует быстрая усадка поверхностных слоев волокна при образовании НЦ, в результате которой происходит инклюдирование части кислоты в глубинных слоях волокон.

НЦ с N=13% содержат лишь следы сульфоэфиров. В НЦ с N более 13,4% сульфоэфиры не обнаружены. Для низкоазотных НЦ химическая стойкость, в основном, определяется содержанием сульфонитроэфиров целлюлозы.

Химическая стойкость высокоазотных НЦ определяется содержанием сорбированной (закапсюлированной)  $H_2SO_4$  и наличием окисленных группировок. Считают, что образование сульфоэфиров при нитровании смесями  $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$  протекает в начальной стадии процесса параллельно собственно процессу нитрования.

Поэтому решающим фактором, обуславливающим скорость нитрования, выход и качество НЦ, является концентрация нитрующей смеси внутри волокна в начале процесса нитрования. При этом разница концентраций нитрующей смеси внутри волокна и вне его должна быть наименьшей, скорость реакции образования сульфоэфиров понижается с увеличением концентрации азотной кислоты в нитрующей смеси и снижением температуры реакции.

Сульфоэфиры Ц достаточно устойчивы к щелочному гидролизу, но легко омыляются в кислой среде. Практически, сульфо- и смешанные серноазотные эфиры гидролизуют путем кипячения НЦ в низкоконтрированных (0,3-0,5%) растворах серной кислоты в течение 2-10 ч.

Таким образом, протекание побочных процессов при нитровании целлюлозы приводит к образованию нестойких примесей (нитросахаров, нитратов оксицеллюлозы, нитролигнина, смешанных серноазотных эфиров), что обуславливает понижение выхода НЦ, увеличение расхода кислот и делает необходимым проведение специальных операций по удалению этих примесей на стадии стабилизации.

## 3. Методы нитрования Ц

При синтезе НЦ процесс этерификации может осуществляться с применением различных нитрующих смесей. Наиболее изученными являются следующие методы нитрования целлюлозы:

- азотной кислотой,
- оксидами азота,
- смесями азотной кислоты или оксидов азота, с органическими растворителями,
- смесями  $\text{HNO}_3$  с минеральными солями,
- смесями  $\text{HNO}_3$  с фосфорной кислотой и фосфорным ангидридом,
- смесями азотной и уксусной кислот и уксусного ангидрида,
- смесями азотной и серной кислот и воды.

# Нитрование Ц азотной кислотой

Образование НЦ происходит только при концентрации  $\text{HNO}_3$  выше 75%. Максимальное содержание азота (13,0-13,3%) достигается при концентрации 95-96%. Однако в 85-100 %-ной  $\text{HNO}_3$  Ц нитруется с сильной желатинизацией. В области 80%-ной концентрации кислоты нитрование сопровождается растворением и окислением Ц. Это не позволяет получать качественные НЦ прямым нитрованием Ц  $\text{HNO}_3$ .

Отмеченные трудности нитрования Ц  $\text{HNO}_3$  удается преодолеть, применив «газофазное» нитрование (нитрование парами  $\text{HNO}_3$ ). В этом случае возможно получение нежелатинизированных, чрезвычайно стойких НЦ с содержанием азота до 13,7%. Однако получаемые этим способом НЦ характеризуются неоднородностью по толщине слоя. Кроме того, промышленное использование «газофазного» нитрования ограничено технической сложностью организации крупнотоннажного производства.

Основным недостатком метода нитрования целлюлозы одной азотной кислотой является значительный расход  $\text{HNO}_3$ , обусловленный её летучестью и повышенной адсорбцией кислоты НЦ, вследствие чего этот метод не получил практического применения.

# Нитрование целлюлозы оксидами азота

При действии на Ц  $\text{NO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}_4$  нитрование практически не идет.

Нитрование Ц смесями  $\text{HNO}_3$  с  $\text{N}_2\text{O}_3$  позволяет повысить степень нитрации с 13,02% до 13,4%, а при применении смесей  $\text{HNO}_3$ - $\text{N}_2\text{O}_4$  до 13,6%, но при этом снижается вязкость и стабильность получаемых препаратов НЦ, вследствие окислительного действия оксидов азота.

Нитрование целлюлозы  $\text{N}_2\text{O}_5$ , его смесями с  $\text{HNO}_3$  или с органическими индифферентными разбавителями позволяет получать стабильные высокозамещенные НЦ с N до 14,14%. В этом случае реакция протекает по схеме:



Препятствием широкого использования данного способа для получения высокоазотных НЦ является отсутствие доступного промышленного способа производства  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Эту проблему удалось частично решить представителям казанской химической школы (Ю.М. Каргин, Г.Н. Марченко, А.А. Чигеров и др.), разработавшим промышленный способ электрохимического синтеза новой эффективной нитрующей системы  $\text{HNO}_3$ - $\text{N}_2\text{O}_5$ - $\text{N}_2\text{O}_4$  путем анодного окисления тетроксид азота в среде  $\text{HNO}_3$  до пентоксида азота.

Особенностью нитрующей смеси  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_4$  является высокая кинетическая и диффузионная активность по отношению к Ц, что позволяет существенно сократить время этерификации и изменить аппаратное оформление фазы нитрования целлюлозы. Эта система не оказывает сильного деструктирующего воздействия на исходную Ц в процессе её этерификации.

Рабочую кислотную смесь состава 65-70%  $\text{HNO}_3$ -10-15%  $\text{N}_2\text{O}_5$ -20-25%  $\text{N}_2\text{O}_4$  получают электрохимически в анодном пространстве диафрагменного электролиза и используют при получении высокоазотных НЦ со степенью замещения, близкой к максимально возможной.

Преимущества новой технологии в сравнении с существующей:

- возможность получения НЦ с близкой к предельной степенью замещения;
- универсальность процесса, позволяющая путем варьирования соотношения  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_4$  получать любые марки НЦ;
- улучшение качества НЦ за счет повышения скорости и однородности смачивания, пропитки и собственно этерификации;
- улучшение экологической безопасности процесса за счет исключения возможности саморазложения продукта в аппаратах и за счет исключения серной кислоты из кислотооборота.

# Нитрование азотной кислотой в присутствии индифферентных органических веществ

Для уменьшения расхода  $\text{HNO}_3$  (в 10-20 раз больше теоретически необходимого) нитрование Ц иногда проводят в присутствии индифферентных органических веществ, которые могут быть легко отделены от волокнистого НЦ по окончании процесса. Наибольший интерес в качестве инертных органических добавок представляют хлорированные углеводороды.

В ряду хлорпроизводных метана наибольшая растворимость  $\text{HNO}_3$  в метилхлориде ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Поэтому при нитровании Ц  $\text{HNO}_3$  в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , который смешивается с азотной кислотой в любых соотношениях, достигается наиболее высокая степень этерификации (содержание азота до 13,8%). Реакция протекает быстро с получением стойкого продукта. Введение водоотнимающих средств (например, пентоксида фосфора) позволяет повысить содержание азота в НЦ до 14 %. При решении вопросов отработанных кислотных смесей нитрование целлюлозы смесями  $\text{HNO}_3$  -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  может рассматриваться как альтернатива серно-азотным смесям при производстве высокоазотных НЦ.

Нитрование Ц  $\text{HNO}_3$  в среде нитрометана завершается в гомогенной среде вследствие растворения образующегося НЦ. Получаемые НЦ имеют содержание азота до 12,5% и отличаются высокой однородностью, хорошей растворимостью в органических растворителях.

Недостаток гомогенного метода нитрования - необходимость осаждения НЦ из раствора и регенерации растворителя.

Нитрование Ц растворами  $\text{N}_2\text{O}_5$  в хлорированных углеводородах позволяет получать малодеструктурированные стабильные НЦ с содержанием азота до 14,14%.



## Нитрование смесями азотной кислоты с минеральными солями

Введение в  $\text{HNO}_3$  добавок минеральных солей позволяет подавить желатинизацию целлюлозного волокна, и обеспечивает получение стабильного качественного продукта путем простой промывки его после нитрования холодной водой. При этом нитрующая способность  $\text{HNO}_3$  значительно повышается. В качестве таких солей могут быть использованы нитраты натрия, калия, аммония, магния, цинка, а также сульфаты, фосфаты и гидрофосфаты металлов.

Полагают, что механизм действия добавок солей металлов заключается в их способности связывать воду, образуя гидраты, и выступать, таким образом, в качестве дегидратирующего агента. Наилучшие результаты достигнуты при использовании в качестве добавки к азотной кислоте нитрата магния. Варьируя состав смесей в пределах концентраций  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  3,6-33,0%, воды 2,6-18,3%, остальное -  $\text{HNO}_3$ , получали НЦ с содержанием азота 11,0-13,6%.

Скорость нитрования целлюлозы в смесях азотной кислоты с нитратом магния или цинка пропорциональна давлению пара азотной кислоты над смесью, которое возрастает с увеличением содержания соли в нитрующей смеси. На основе смеси  $Mg(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$  разработаны промышленные методы синтеза НЦ всех марок. Отмечается, что получаемые продукты имеют требуемый уровень вязкости и растворимости в штатных растворителях.

Недостатком метода является несколько меньший предельно достигаемый уровень степени этерификации, чем по серно-кислотному способу. Тем не менее, нитрат-магниевый способ развивается на многих ведущих пороховых фирмах мира.

# Нитрование Ц смесями азотной и фосфорной кислот и фосфорного ангидрида

Минеральные кислоты, образующие устойчивые гидраты, и ангидриды кислот являются эффективными реагентами для связывания воды в нитрующих смесях. Поэтому их введение в нитрующие смеси позволяет сместить равновесие реакции этерификации вправо и получать НЦ с более высокой степенью нитрации. Для связывания воды может применяться фосфорная кислота. При введении в состав нитрующих смесей ангидридов (фосфорного, уксусного) связывание воды происходит наиболее полно, что способствует образованию НЦ с максимальной степенью нитрации. Нитрованием целлюлозы смесью  $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  при массовом соотношении 1,0:1,0 получен НЦ с  $\text{N}=14,04\%$ . Применение смеси  $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  25-40% позволяет получать практически чистый тринитрат целлюлозы ( $\text{N}=14,12\%$ ).

Нитрование целлюлозы смесями азотной кислоты с фосфорной кислотой или её ангидридом имеет специфические особенности:

- невысокие скорости нитрования;
- низкие скорости побочных реакций окисления и гидролиза и, вследствие этого, высокая вязкость получаемых препаратов НЦ;
- высокая химическая стойкость НЦ из-за отсутствия в них смешанных фосфорно-азотных эфиров (фосфорная кислота не этерифицирует целлюлозу в процессе нитрования);
- малая денитрация НЦ фосфорной кислотой.

Область составов  $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  для получения НЦ довольно ограничена. При высоком содержании воды ( $>22\%$ ) нитрования целлюлозы не происходит, а при низком содержании азотной кислоты и высоком  $\text{P}_2\text{O}_5$  начинается растворение волокна. Практически невозможно получить НЦ содержанием азота менее  $11,0\text{-}11,5\%$  в виде волокнистого материала.

Предложено несколько промышленных способов синтеза НЦ с использованием смеси  $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ . Однако в настоящее время предложенные способы в промышленности не используются из-за сравнительно высокой стоимости и дефицитности фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида.

В лабораторной практике смесь состава  $64\% \text{HNO}_3$ ,  $26\% \text{H}_3\text{PO}_4$  и  $10\% \text{P}_2\text{O}_5$  (смесь Митчелла) широко применяется для равномерного (полимераналогичного) превращения целлюлозы в НЦ. Этим путем определяют степень полимеризации и молекулярно-массовое распределение целлюлоз, входящих в состав хлопка и древесины.

# Нитрование Ц смесями азотной и органических кислот и уксусного ангидрида

При добавке к  $\text{HNO}_3$  10-15% органических кислот скорость нитрования Ц несколько понижается, а степень этерификации увеличивается. Этим путем получены образцы НЦ с  $N=13,9-14,03\%$ , обладающие высокой стабильностью.

Считают, что воздействие органической кислоты осуществляется не через связывание воды, а основано на уменьшении степени набухания волокна во время нитрования. Лучшие результаты получены при использовании смеси азотной и уксусной кислот и уксусного ангидрида. Так при нитровании целлюлозы смесью, содержащей 50% азотной кислоты, 25% ледяной уксусной кислоты и 25% уксусного ангидрида при  $15^\circ\text{C}$  в течение 5ч получается НЦ с  $N=14,08-14,14\%$ . В присутствии уксусного ангидрида гомогенный режим этерификации по волокну переходит в гетерогенный. Нитрование протекает в мягких условиях с минимальной деструкцией и, по-существу, является полимераналогичным превращением. Высокая нитрующая активность смеси обусловлена, вероятно, не только связыванием воды уксусным ангидридом, но и образованием ацетилнитрата в смеси, способным при диссоциации генерировать высокоэффективный нитрующий агент – катион нитрония ( $\text{NO}_2^+$ ).

Недостатком метода является высокая взрывоопасность нитрующей смеси из-за образования в ней ацетилнитрата – продукта взаимодействия уксусного ангидрида и азотной кислоты, а также дефицитность исходных компонентов.