

УДК 678.01:53-661.728.86

**ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИТРАТОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

*P. A. Малахов, B. P. Дубина, Чуй Го-лян*

Изменение плотности упаковки структурных элементов целлюлозного волокна при химических превращениях представляет несомненный научный и технологический интерес. Рассмотрение изменения плотности упаковки волокна нами проведено на примере получения нитроцеллюлозы.

Процесс получения нитратов целлюлозы на всех стадиях производства сопровождается набуханием волокна в тех или иных жидкых реагентах с последующим удалением этих жидкостей или замещением их другими жидкостями, что сопровождается изменением объема волокна. Естественно, что все эти процессы должны вызвать в той или иной степени изменение плотности упаковки всех структурных элементов волокна, начиная от цепных молекул и кончая крупными надмолекулярными образованиями. Однако процессы получения нитратов целлюлозы с этой точки зрения рассматривались далеко не в достаточной степени.

**Процесс нитрации.** При процессе нитрации целлюлозы происходит процесс ее набухания в нитрующих кислотных смесях. Еще недавно считалось, что набухание целлюлозы вызывает главным образом серная кислота. Данилов с сотр. [1] показали, что в тех случаях, когда заторможены процессы гидролиза, решающую роль в набухании играет азотная кислота. В действительности, по-видимому, в начале процесса нитрации целлюлозы азотная кислота, благодаря лучшей диффузционной способности, вызывает большее набухание волокна, а в дальнейшем начинает сказываться и влияние серной кислоты.

В плотноупакованные участки волокна, по мнению некоторых авторов [2, 3], диффундирует только азотная кислота, а серная, в силу стерических факторов (большей величины гидратированных молекул), может диффундировать только в рыхлоупакованные участки волокна. Однажды превращенные гидроксильные группы уже не могут дальше подвергаться действию серной кислоты; азотная же кислота сорбируется на группах  $\text{ONO}_2$  так же сильно, как и на гидроксильных [3].

Следовательно, азотная кислота может проникнуть в любую целлюлозу, подвергнутую нитрации или чистую, в упорядоченные или рыхлые области. Таким образом, разрыхление структуры волокон целлюлозы может произвести только азотная кислота, т. е. чем больше содержание  $\text{HNO}_3$  в смеси, тем при прочих равных условиях полученный нитрат целлюлозы должен обладать лучшими сорбционными свойствами.

Данное предположение подтвердилось нашими экспериментами. Нитрации подвергали: хлопковую целлюлозу, ЦА (древесную целлюлозу), вискозу и древесный пух [4] (получали вальцеванием). Снятые рентгенограммы с применяемых образцов показывают их различие по степени упорядоченности структуры (рис. 1).

*К статье Р. А. Малахова и др.  
(с стр. 1072)*

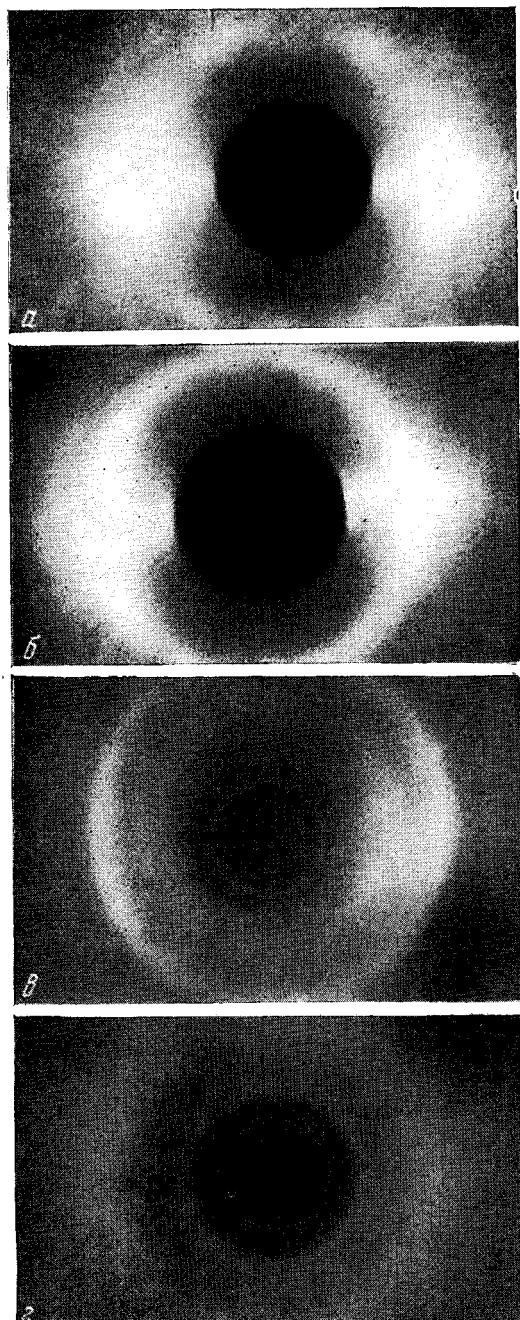


Рис. 1. Рентгенограммы древесной целлюлозы различной степени ориентации:  
а — древесная целлюлоза (ПА); б — корд; в — вискоза;  
г — древесный пух

Режим нитрации и характеристика нитратов целлюлозы даны ниже:

	Для хлопковой целлюлозы			Для ЦА, вискозы и древесного пуха		
HNO <sub>3</sub> , %	21,08	30,37	40,0	21,8	30,9	39,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	61,90	53,30	45,0	60,0	53,5	43,5
H <sub>2</sub> O, %	17,02	15,53	15,0	18,2	15,6	17,0
Время нитрации, мин.	60	60	60	25	25	25
Модуль нитрации	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50
Температура нитрации, °C	20	20	20	20	20	20

Характеристика нитратов целлюлозы (НЦ) такова:

НЦ из хлопка, % N <sub>2</sub>	12,25	12,20	12,20
η, спуз	—	—	—
НЦ из ЦА, % N <sub>2</sub>	11,90	12,07	11,90
η, спуз	4,5	4,4	4,4
НЦ из пуха, % N <sub>2</sub>	11,90	11,65	11,35
η, спуз	4,4	4,4	4,4
НЦ из вискозы, % N <sub>2</sub>	12,10	12,21	12,10
η, спуз	4,1	5,3	5,3

Составы нитрующих смесей подбирали таким образом, чтобы в результате получить нитраты целлюлозы с одинаковым содержанием азота. Стабилизацию проводили следующим образом: кислая варка (0,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) — 3 часа, щелочная (0,01% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) — 3 часа, измельчение на голландере — 45 мин., горячая варка — 1 час. Степень измельчения применяемых нитратов целлюлозы — 80—90 мл. Сушка в термостате — 6 час. при 95°. Содержание азота в нитроцеллюлозе определялось по Лунге.

Реакционную способность нитратов целлюлозы определяли сорбцией пластификатора из его раствора. Изменение концентрации последнего определяли при помощи электронного полярографа.

Данные о сорбционной способности нитратов целлюлозы представлены на рис. 2. Они показывают, что чем больше содержание азотной кислоты в нитрующей смеси, тем выше сорбционная способность получаемой нитроцеллюлозы. Как мы и предполагали, здесь, очевидно, сказываются чисто стерические факторы: меньшие размеры азотной кислоты, по сравнению с серной, а особенно с гидратами последней, позволяют ей эффективно вызывать разрыхление волокна. Именно поэтому эффект действия азотной кислоты в улучшении сорбционных свойств нитратов целлюлозы проявляется больше всего там, где имеет место наиболее плотная упаковка структурных элементов нитратов целлюлозы (нитраты целлюлозы, полученные из древесной и хлопковой целлюлозы). Как видно из рис. 2, сорбционная способность нитратов целлюлозы из древесного пуха несколько снижается с ростом содержания HNO<sub>3</sub> в кислотной смеси. Это, по-видимому, объясняется следующим образом: древесный пух представляет собой целлюлозу с сильно разрушенной механически плотностью упаковки, поэтому здесь азотная кислота без труда проникает практически во все участки волокна, а ее избыток способствует протеканию побочных реакций; об этом, очевидно, свидетельствует и изменение содержания азота в нитратах целлюлозы, полученных из древесного пуха: при увеличении содержания азотной кислоты в кислотной смеси до 40% он снизился с 12 до 11,35%.

Примерно таким же образом, как содержание азотной кислоты в смеси, влияет на сорбционную способность и температура нитрации. Чтобы выяснить ее влияние, опыты проводили при 10, 25 и 40°. Продукты, полученные по описанному выше режиму, имели характеристики, представленные в табл. 1.

Данные о сорбционной способности представлены на рис. 3. Сорбционная способность значительно возрастает у нитратов целлюлозы, полученных из ЦА и хлопка; действие температуры ослабевает у продуктов, полученных из вискозы и пуха, причем увеличение сорбционной способности с температурой в этих случаях наступает не сразу, а через 2—3 часа после

начала сорбции. Положительное влияние температуры нитрации на сорбционную способность нитратов целлюлозы объясняется, очевидно, увеличением скорости диффузионных процессов при нитрации в уплотненные участки волокна и частичным разрушением последних.

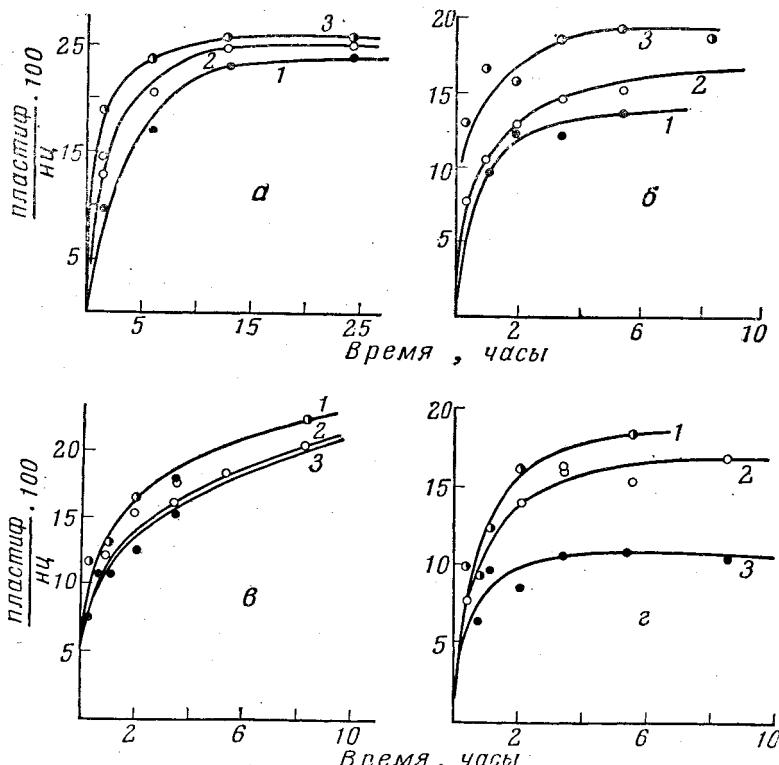


Рис. 2. Зависимость сорбционной способности НЦ: а — из хлопковой целлюлозы; б — из ЦА; в — из вискозы; г — из древесного пуха от содержания  $\text{HNO}_3$  в кислотной смеси.

Содержание  $\text{HNO}_3$ , %: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40

**Процесс рекуперации.** В процессе нитрации целлюлозы значительное количество кислотной смеси удерживается нитратами целлюлозы. Удаление такой кислоты производится путем рекуперации — постепенным вытеснением ее растворами кислоты убывающих концентраций [5].

При рекуперации протекает ряд процессов: усадка волокна, денитрация и окисление продукта [6].

Таблица 1  
Влияние температуры нитрации на характеристики полученных нитратов целлюлозы

Образец	Температура нитрации, °C					
	10		25		40	
	$\text{N}_2$ , %	$n$ , сп.газ	$\text{N}_2$ , %	$n$ , сп.газ	$\text{N}_2$ , %	$n$ , сп.газ
Хлопок	11,84	—	12,25	—	12,3	—
Древесная целлюлоза	11,90	5,3	11,9	4,5	11,7	5,8
Вискоза	11,50	6,3	12,1	3,4	11,5	—
Древесный пух	11,80	5,3	11,9	4,1	11,7	5,3

Все эти процессы должны оказывать влияние на структурные изменения в нитратах целлюлозы и, следовательно, на их сорбционную способность. Это положение также подтвердилось нашими экспериментальными данными.

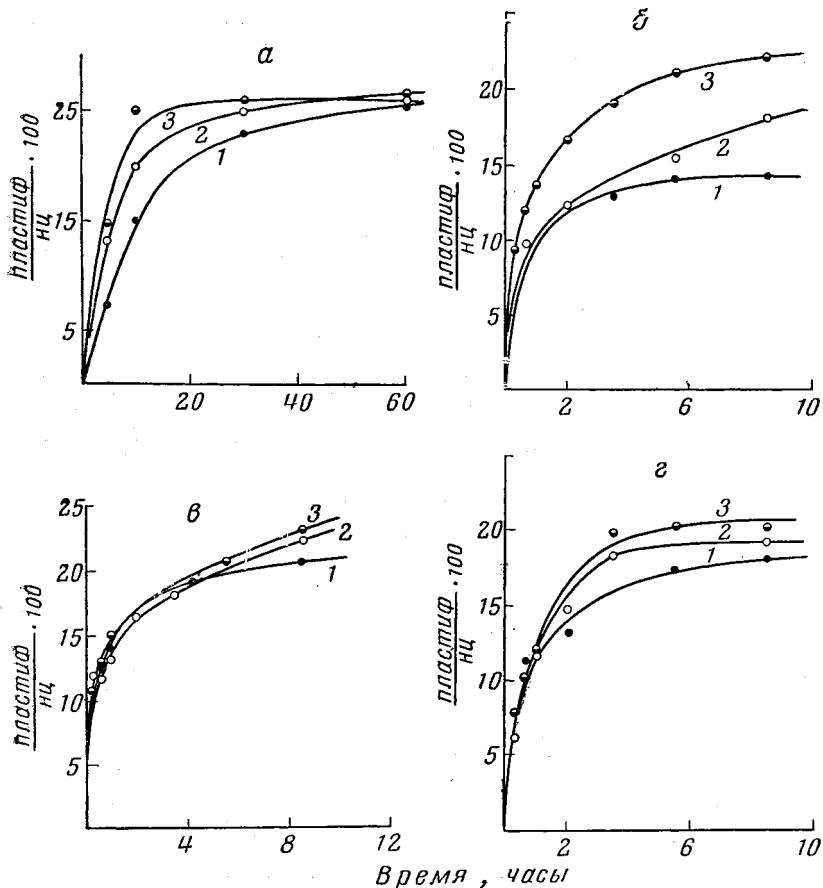


Рис. 3. Зависимость сорбционной способности НЦ: а — из хлопковой целлюлозы; б — из ЦА; в — из вискозы; г — из древесного пуха, от температуры нитрации.

Температура, ° С: 1 — 10; 2 — 25; 3 — 40

Подготовка образцов в этом случае проводилась следующим образом. После нитрации по вышеописанному режиму продукт отжимали в лабораторной центрифуге и делили на 3 образца: первый образец (I) промывали водой до нейтральной реакции, второй (II) промывали кислотами убывающих концентраций на воронке Бюхнера при 20°, модуль 1 : 10, со временем на каждую промывку 3 мин. Составы применяемых рекуператоров готовили близкими к производственным, т. е. соответственно: 1-й рекуперат — 42,5%  $H_2SO_4$ , 19%  $HNO_3$  и 37,5%  $H_2O$ ; 2-й рекуперат — 25,7%  $H_2SO_4$ , 19%  $HNO_3$  и 55,3%  $H_2O$ ; 3-й рекуперат — 15,4%  $H_2SO_4$ , 19%  $HNO_3$  и 74,3%  $H_2O$ ; 4-й рекуперат — 100%  $H_2O$ .

Третий образец (III) промывали водой с поверхностно-активным веществом ОС-20 в количестве 1% по отношению к сухому нитрату целлюлозы. Условия стабилизации описаны выше.

Характеристики полученных нитроцеллюлоз представлены в табл. 2.

Полученные данные о сорбционной способности представлены на рис. 4.

Как видно из графиков, в процессе рекуперации происходит изменение структуры нитратов целлюлозы, вследствие чего растет их собственная

способность. Закономерность в расположении кривых сохраняется для различного целлюлозного сырья, но эффект влияния процесса рекуперации на сорбционные свойства продуктов с более нарушенной структурой (образцы, полученные из пуха и вискозы) значительно меньший.

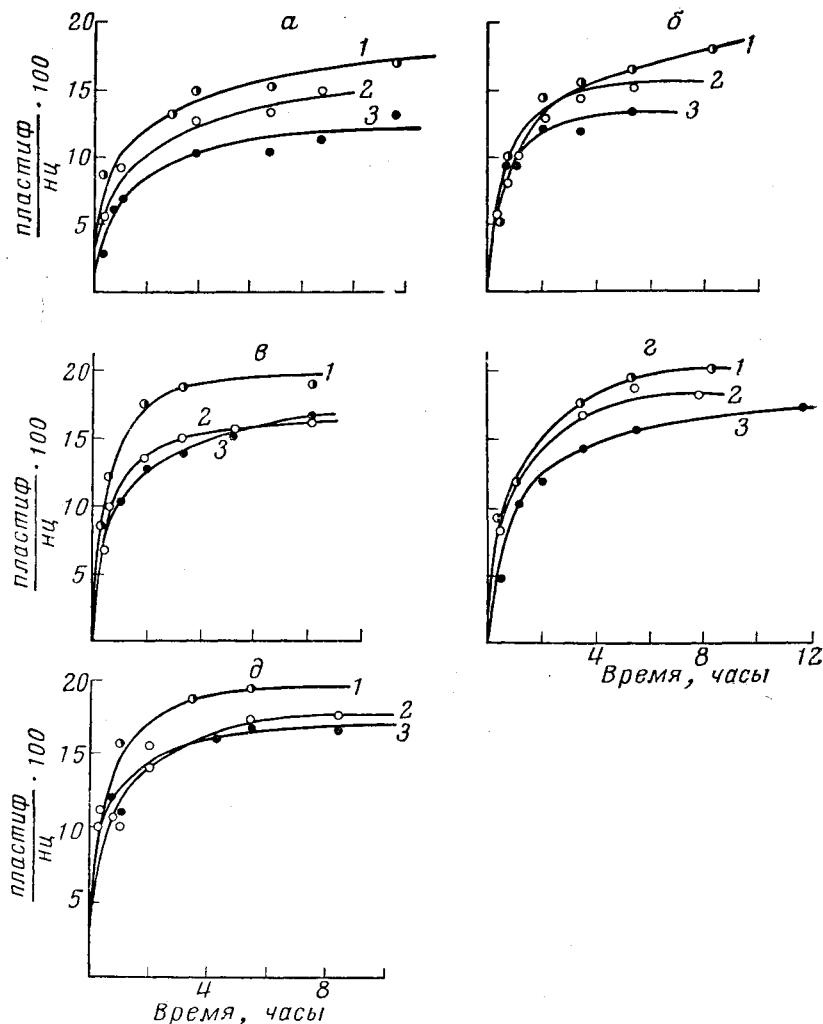


Рис. 4. Зависимость сорбционной способности НЦ: а — из хлопковой целлюлозы; б — из ЦА; в — из корда; г — из вискозы; д — из древесного пуха, от процесса рекуперации.

1 — рекуперация с поверхностно-активными веществами; 2 — с рекуперацией;  
3 — без рекуперации

Очень характерным оказалось влияние поверхностно-активных веществ и, в частности, ОС-20. Очевидно, поверхностно-активные вещества, помимо ускорения процесса поверхностной сорбции, увеличивают и объемное поглощение растворителя.

### Выводы

- Путем изучения зависимости сорбционной способности нитратоцеллюлозы от условий нитрации (содержания азотной кислоты в кислотной смеси, изменения температуры) показано, что разрыхление структуры целлюлозного волокна протекает и в процессе нитрации, причем

Таблица 2

## Характеристики нитратов целлюлозы

Исходная целлюлоза	Образцы по характеру их обработки	Содержание N, %	Вязкость 1%-ного ацетонового раствора, спусзы
ЦА	I	12,30	4,5
	II	12,30	4,4
	III	12,25	4,6
Корд	I	12,35	2,9
	II	12,30	2,4
	III	12,30	2,4
Вискоза	I	12,05	4,9
	II	11,95	4,1
	III	12,05	4,1
Древесный пух	I	12,50	5,8
	II	12,35	5,8
	III	12,40	5,3
Хлопок	I	12,05	—
	II	12,10	—
	III	12,10	—

Приложение. Степень измельчения у всех применяемых нитратов целлюлозы 80—90 мк.

в большей степени при повышении содержания азотной кислоты в смеси и при повышении температуры нитрации (данний эффект значительно меньшее проявляется или совсем не наблюдается у продуктов, полученных из целлюлоз с нарушенной структурой).

2. При рекуперации кислот из волокон нитратов целлюлозы происходит значительное увеличение сорбционных свойств. Этот эффект уменьшается при применении для нитрации целлюлозы с разрушенной структурой.

3. Введение в нитраты целлюлозы поверхностно-активных веществ вызывает изменение ее структуры в еще большей мере, чем процессы нитрации и рекуперации.

Московский  
химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
10 VII 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Данилов и др., Ж. орган. химии, 10, 527, 1947.
2. I. Chedrin, Med. des Services chim. de l'Etat, 31, 54, 1944.
3. R. Bartunek, Das Papier, 1958, № 12, 14, 17.
4. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953.
5. А. П. Закошников, Нитроцеллюлоза, Оборонгиз, 1950.
6. E. Bergl, A. Klaye, Z. ges. Shiess- u. Sprengst., 2, 403, 1907.

## DEPENDENCE OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF CELLULOSE NITRATE UPON THE METHOD OF ITS PREPARATION

R. A. Malakhov, V. P. Dubina, Gut Go-lyan

Summary

The change in packing density of the structural elements and hence reactivity of cellulose nitrates in the process of their preparation has been investigated. The nitration of cellulose and recuperation of the retained acids have been shown to improve the sorption of cellulose nitrates if the latter are prepared from cellulose raw material of highly ordered structure, whereas the same conditions cause almost no change in the reactivity of the nitrates if the original cellulose has been subjected to partial or considerable loosening of the structure.