

УДК 547.8:542.06

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НОВОГО ИСТОЧНИКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА

Якушева А.А.

ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий»
Сибирского отделения РАН, Бийск, e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru

Исследовано нитрование технической целлюлозы, полученной из нового источника целлюлозосодержащего сырья – отходов зернопереработки крупных промышленных элеваторов – плодовых оболочек овса, промышленной серно-азотной смесью. Установлено, что свойства нитратов целлюлозы, синтезированных в одинаковых условиях с последующей стабилизацией в автоклаве, характеризуются близкими значениями: степени замещения 2,19–2,28, вязкости 8–18 сП, растворимости в спиртоэфирной смеси более 95% и выхода на уровне 80%. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризованы морфологические особенности технической целлюлозы, полученной азотнокислым способом из плодовых оболочек овса, и ее нитратов. Установлено, что нитраты целлюлозы представляют собой смесь различных по форме и размерам волокон, представленных в виде плоских чешуек. Показано, что волокна нитратов целлюлозы в основном сохраняют форму волокон исходной целлюлозы с увеличением в объеме. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что полученные нитраты целлюлозы по основным характеристическим частотам соответствуют классическим нитратам целлюлозы. Ампульно-хроматографическим методом установлено, что полученные продукты являются химически стойкими соединениями.

Ключевые слова: плодовые оболочки овса, техническая целлюлоза, нитрование, автоклавирование, нитраты целлюлозы, растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, химическая стойкость, ампульно-хроматографический метод

CELLULOSE NITRATES FROM A NEW CELLULOSE SOURCE – OAT HUSKS

Yakusheva A.A.

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Biysk, e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru

As a result of nitration of the cellulose derived by the nitric-acid process from oat husks on a pilot plant, the cellulose nitrates were obtained by a mixed acid, $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, with similar characteristics: substitution degree of 2,19–2,28, viscosity of 8–18 cPs, and solubility in the alcohol-ester mixture of over 95%. The nitrates were found be similar in main indicators to the standard colloxylin «N». Scanning electron microscopy revealed that the fibers of the oat husk cellulose nitrates represent flat flakes distinct in shape and size. During the nitration, the oat husk nitrocellulose fibers swell out, preserving the fibrous structure of the initial cellulose. IR spectroscopy confirmed that the resultant cellulose nitrates correspond in the main characteristic frequencies of 1664–1660, 1646–1630, 1270–1280, 826–815, 748–740, and 688–685 cm^{-1} to classical cellulose dinitrates. The comparison between the obtained spectra and IR spectra of standard colloxylin-«N» indicates that these polymers have similar structures. The ampoule-chromatographic method established that the products obtained are chemically stable compounds, as the volume of NO evolved upon thermostating does not exceed 2,5 mL/g.

Keywords: oat husks, cellulose, nitration, autoclaving, cellulose nitrates, SEM, IR spectroscopy, chemical stability, ampoule-chromatographic technique

В настоящее время актуальной задачей является поиск альтернативных источников сырья для производства востребованных марок нитратов целлюлозы.

Плодовые оболочки овса (ПОО) – составляющие до 28% отходов обработки овса – ранее рассматривались в качестве промышленно значимого источника для производства ксилита [8]. ПОО представляют собой калиброванное природой сырье (размеры частиц в диапазоне 0,007–0,012 м) с содержанием целлюлозы 35–40% и размещаются непосредственно в промышленных районах на элеваторах. В ИПХЭТ СО РАН выполнены приоритетные исследования по получению целлюлозы из ПОО [1, 3], пригодной для синтеза простых [11, 2, 9] и сложных эфиров [13, 12].

Целью данной работы являлось получение нитратов целлюлозы из плодовых обо-

лочек овса со свойствами, близкими к штатному коллоксилину «Н» [8, 6].

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали техническую целлюлозу, полученную азотнокислым способом из ПОО на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН.

Нитраты целлюлозы (НЦ) получали следующим образом: навеску целлюлозы с влажностью не более 5% массой 50 г обрабатывали серно-азотной смесью с массовой долей (м.д.) H_2O 14%. Нитрование вели в одинаковых условиях. Модуль нитрования составил 1:25. Промытые до нейтральной реакции образцы НЦ стабилизировали при непрерывном перемешивании по схеме: варка в H_2O в течение 1 ч при 80–90°C, автоклавирование в 0,3%-м растворе HNO_3 в течение 90–150 мин при 130°C, варка в 0,03%-м растворе Na_2CO_3 в течение 3 ч при 80–90°C, затем снова в H_2O в течение 1 ч при 80–90°C. Высушенные при температуре $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ образцы НЦ анализировали.

М.д. азота (степень замещения) определяли ферросульфатным методом [5], который основан на омылении НЦ концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты сульфатом железа (II) до окиси азота, которая с избытком последнего образует комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, окрашивающее раствор в желтовато-розовый цвет. Вязкость НЦ определяли измерением времени истечения 2%-го 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 по методу [10], который основан на медленном разложении НЦ концентрированной азотной кислотой при нагревании, последующем сжигании и взвешивании прокаленного остатка.

Выход НЦ (по коллоксилину «Н») рассчитан по формуле

$$W = (m_{\text{пр}} \cdot \text{Mr}(\text{Ц}) \cdot 100) / m_{\text{исх}} \cdot \text{Mr}(\text{НЦ}),$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса полученного образца НЦ, г; $\text{Mr}(\text{Ц})$ – молекулярная масса одного элементарного звена целлюлозы, 162 г/моль; $m_{\text{исх}}$ – масса образца целлюлозы для нитрования, 50 г; $\text{Mr}(\text{НЦ})$ – молекулярная масса одного элементарного звена НЦ в зависимости от степени замещения НЦ (табл. 2), г/моль [6, с. 238–239].

Морфологию поверхности волокон изучали методом растровой электронной микроскопии

(РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOLGSM 840 (Япония) после напыления Pt толщиной слоя 1–5 нм. ИК-спектры образцов НЦ регистрировали на спектрометре «Инфралом-801» (Россия) в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} . Для съемки спектров прессовали таблетки в бромиде калия в соотношении НЦ:KBr = 1:150. Химическую стойкость образцов НЦ определяли ампульно-хроматографическим методом [4]. Объем и состав выделившихся газов определяли на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» (Йошкар-Ола, Россия) с детектором по теплопроводности.

Результаты исследования и их обсуждение

Для получения высококачественных НЦ применяется сырье, содержащее не менее 92% α -целлюлозы с суммарным количеством нецеллюлозных примесей около 1,2% [6]. Целлюлоза, полученная на опытном производстве (табл. 1), практически удовлетворяет требованиям по м.д. α -целлюлозы – 91%, но по суммарному количеству нецеллюлозных компонентов – 3,4% – уступает промышленным целлюлозам. Следует отметить высокую степень полимеризации (СП) ТЦ ПОО – 1160.

Таблица 1

Свойства ТЦ, полученной из ПОО азотнокислым способом на опытном производстве

Наименование образца	М.д. α -целлюлозы, %	СП	М.д. остаточного лигнина, %	Зольность, %	М.д. пентозанов, %
ТЦ ПОО	91	1160	0,19	0,13	3,08

В табл. 2 представлены характеристики и выходы образцов НЦ. Полученные образцы НЦ характеризуются близкими значениями степени замещения 2,19–2,28 и выхода 76–82%. Вязкость образцов НЦ находится в диапазоне 8–18 сП (для штатного коллоксилина «Н» – 8,5–15,8 сП). В соответствии с требованиями к коллок-

силинам определена м.д. золы, диапазон которой варьируется от 0,16 до 0,24% и несколько превышает ожидаемые нами 0,15%. Возможно, это обусловлено потерями целлюлозы в процессе нитрования вследствие деструкции в РКС, что подтверждается выходами НЦ на уровне 79% (среднее значение).

Таблица 2

Характеристики и выходы образцов НЦ

Наименование образца	Характеристики НЦ			Выход (по коллоксилину «Н»), %
	степень замещения/ $\text{Mr}(\text{НЦ})$	вязкость 2%-го раствора НЦ в ацетоне, сП	м.д. золы, %	
НЦ-1	2,28/263	18	0,18	82
НЦ-2	2,25/263	10	0,24	79
НЦ-3	2,19/261	8	0,16	76
Коллоксилин «Н»	2,21–2,35	8,5–15,8	не более 0,15	–
Коллоксилины лаковые	2,23–2,35	0,6–10,6	не более 0,15	–
Коллоксилин лакомастичный	1,87–2,38	6,0–15,8	не более 0,15	–

Примечание. $\text{Mr}(\text{НЦ})$ – молекулярная масса одного элементарного звена НЦ в зависимости от степени замещения НЦ, г/моль.

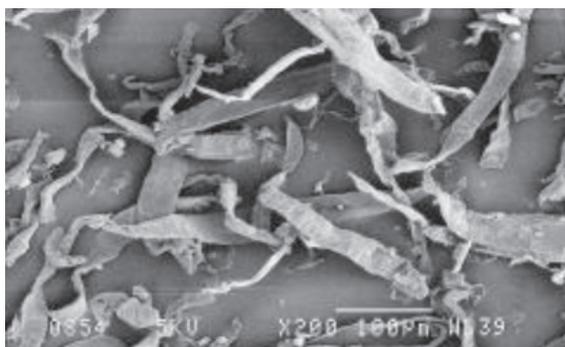
Растворимость образцов НЦ в спиртоэфирной смеси (в табл. 2 отсутствуют) – более 95%. Сравнение характеристик опыт-

ных образцов НЦ со свойствами штатного коллоксилина «Н» демонстрирует близость основных показателей. Очевидно, что

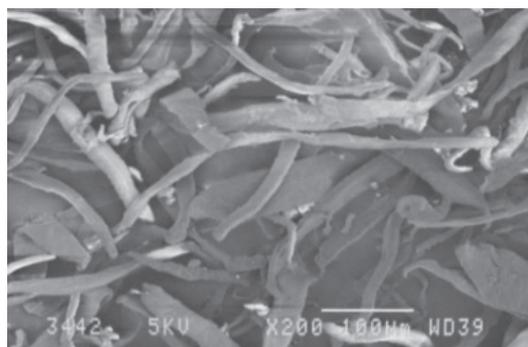
корректировка значений вязкости при изменении режимов автоклавирования позволит получить и другие разновидности коллоксилинов, используемые в соответствующих областях [8, 6].

На рис. 1, а, в, приведены фото растровой электронной микроскопии (РЭМ) исходной ТЦ ПОО, которая представляет собой смесь различных по форме и размерам целлюлозных волокон, напоминающих плоские чешуйки. Длина волокон составляет примерно 230–400 мкм, толщина – 14–70 мкм. При увеличении в 1000 раз (рис. 1, в) отчетливо

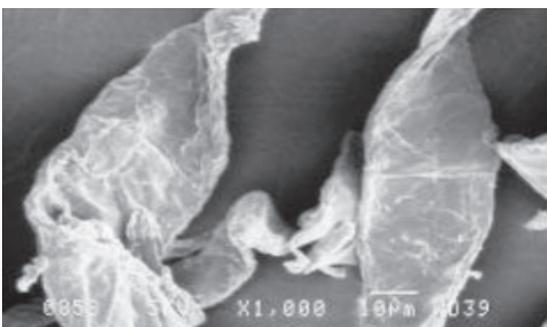
видно, что поверхность целлюлозного волокна гладкая, без видимых надломов и разрывов на более мелкие частицы. Методом РЭМ (рис. 1, б, г) показано, что волокна НЦ в основном сохраняют форму волокон исходной целлюлозы. Длина волокон образца НЦ в продольном направлении составляет 250–420 мкм, в поперечном – 30–70 мкм. При увеличении в 1000 раз (рис. 1, г) можно увидеть, что волокна НЦ становятся более объёмными по сравнению с волокнами исходной целлюлозы. Поверхность волокон НЦ остается гладкой.



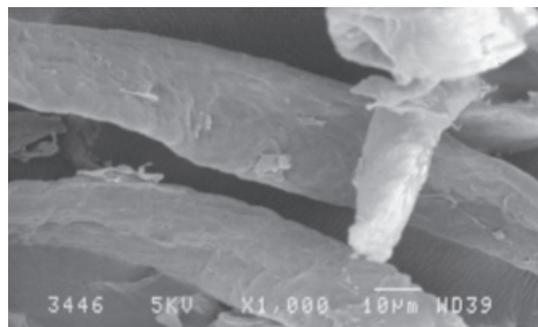
а



б



в



г

Рис. 1. Волокна ТЦ ПОО и НЦ-2:
а, б – $\times 200$; в, г – $\times 1000$ (фото РЭМ)

В ИК-спектрах образцов НЦ присутствуют полосы поглощения, отличающие их от спектра исходной целлюлозы. В области $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ перекрываются несколько полос. По литературным данным [7], полоса в области около $1664\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ отнесена к $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2 -группами глюкопиранозных циклов НЦ (положение $\text{C}_{(2)}$ и/или $\text{C}_{(3)}$), полоса $1646\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ – к $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2 -группами глюкопиранозных циклов НЦ (положение $\text{C}_{(6)}$) (рис. 2). Это хорошо согласуется с данными по отнесению полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратов первичных и вторичных спиртов. Известно,

что замещение NO_2 группы на Н преимущественно происходит в положении $\text{C}_{(6)}$ и в равной степени в положениях $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(3)}$ [8].

Полосы, появляющиеся в области $1270\text{--}1280\text{ см}^{-1}$, соответствуют валентным симметричным колебаниям нитратных групп. Полосы при $826\text{--}815$, $748\text{--}740$ и $688\text{--}685\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям нитратной группы: валентному $\nu_a(\text{NO}_2)$, верному $\gamma_w(\text{NO}_2)$ и ножничному $\delta(\text{NO}_2)$ соответственно.

Поскольку степень замещения данных НЦ меньше 3, то в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ наблюдаются пики валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в виде широкой полосы сложного

контура. Они принадлежат гидроксильным группам НЦ, участвующим в образовании водородных связей. Сравнение полученных

спектров с ИК-спектром штатного коллоксилина «Н» свидетельствует о структурном сходстве данных полимеров.

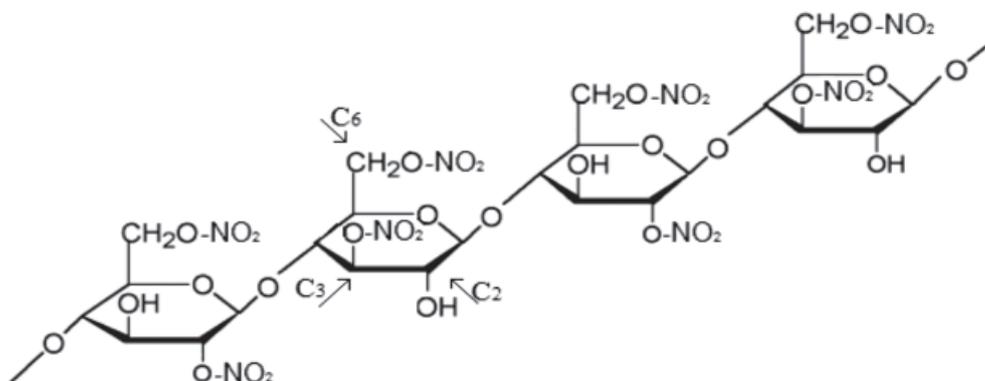


Рис. 2. Формула фрагмента динитрата целлюлозы

Ампульно-хроматографическим методом [4] установлено, что в результате термостагирования полученных образцов НЦ при температуре 90 °С в течение 192 ч количество выделившегося в процессе разложения оксида азота не превышает допустимого значения – 0,34–0,37 мл/г (для штатных коллоксилинов – не более 2,5 мл/г). Таким образом, установлена приемлемая химическая стойкость полученных продуктов.

В рамках проектов 2013 года представленные в статье НЦ были использованы для изготовления образцов баллиститного пороха АПЦ, которые по основным физико-механическим и баллистическим характеристикам соответствуют пороху на основе штатного коллоксилина «Н». Кроме того, после доведения вязкости до требуемого значения данные НЦ могут использоваться в качестве лакокрасочного компонента лаков, эмалей и для производства мастики.

Выводы

Установлено, что свойства НЦ, полученных нитрованием технической целлюлозы плодовых оболочек овса кислотной смесью с м.д. воды 14 % при одинаковых условиях, характеризуются близкими значениями: степень замещения – 2,19–2,28, вязкостью – 8–18 сП и растворимостью в спиртоэфире более 95 %. По основным показателям НЦ близки к штатному коллоксилину «Н». Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что волокна НЦ в основном сохраняют форму волокон исходной целлюлозы, с увеличением по объему. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что полученные НЦ – динитраты целлюлозы, идентичные по структуре

штатному коллоксилину «Н». Ампульно-хроматографическим методом установлена химическая стойкость НЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущей научной школы РФ НШ-6322.2014.10.

Список литературы

1. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 205–212.
2. Будаева В.В., Обрезкова М.В., Томильцева Н.А., Сакович Г.В. Карбоксиметилирование плодовых оболочек овса // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 9. – С. 41–45.
3. Будаева В.В., Сакович Г.В. Морфологические особенности нетрадиционных целлюлоз и получение эфиров // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции с международным участием под редакцией Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – 2012. – С. 37–39.
4. Вдовина Н.П., Будаева В.В., Якушева А.А. Определение химической стойкости нитроцеллюлозы ампульно-хроматографическим методом // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 220–224.
5. Геньш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 63–66.
6. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. I. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот: монография. – Казань, 1995. – С. 73–74.
7. Коваленко В.И., Сопин Г.М., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / Ин-т орган. и физ. химии им. А.Е. Арбузова. – М.: Наука, 2005. – 213 с.
8. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 570–600.
9. Обрезкова М.В. Получение эфира из целлюлозы нетрадиционного недревесного сырья // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 206–209.

10. Петров А.И., Баранова Н.В., Никитина Н.Н. Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум // Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2003. – 144 с.

11. Томильцева Н.А., Севодина А.А., Будаева В.В. Суспензионное получение простых эфиров целлюлозы // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 224–232.

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

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

References

1. Budaeva V.V., Mitrofanov R.U., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V. Novye syr'evye istochniki tsellyulozy dlya tekhnicheskoy khimii // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2011. no. 7. pp. 205–212.

2. Budaeva V.V., Obrezkova M.V., Tomil'tseva N.A., Sakovich G.V. Karboksimetilirovanie plodovykh obolochek ovsa // Stroitel'stvo neftyanykh i gazovykh skvazhin na sushe i na more. 2011. no. 9. pp. 41–45.

3. Budaeva V.V., Sakovich G.V. Morfologicheskie osobennosti netraditsionnykh tsellyuloz i poluchenie ehfirov // Novye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy V Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem pod redaktsiej N.G. Bazarnovoj, V.I. Markina. 2012. pp. 37–39.

4. Vdovina N.P., Budaeva V.V., Yakusheva A.A. Opredelenie khimicheskoy stojkosti nitrotsellyulozy ampul'no-khromatograficheskim metodom. // Polzunovskij vestnik. 2013. no. 3. pp. 220–224.

5. Gen'sh K.V., Kolosov P.V., Bazarnova N.G. Kolichestvennyj analiz nitratov tsellyulozy metodom IK-Fur'e-spektroskopii // KHimiya rasti-tel'nogo syr'ya. 2010. no. 1. pp. 63–66.

6. Gindich V.I. Tekhnologiya piroksilinovykh porokhov. T. I. Proizvodstvo nitratov tsellyuloz i regeneratsiya kislot: monografiya. Kazan', 1995. pp. 73–74.

7. Kovalenko V.I., Sopin G.M., Khrapkovskij G.M. Strukturno-kineticheskie osobennosti polucheniya i termodestruktsii nitratov tsellyulozy / In-t organ. i fiz. khimii im. A.E. Arbuzova. Minsk. Nauka, 2005. 213 p.

8. Novyj spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshhestv. CH.P.-SPb.: NPO «Professional», 2006. pp. 570–600.

9. Obrezkova M.V. Poluchenie ehfira iz tsellyulozy netraditsionnogo nedrevesnogo syr'ya // Polzunovskij vestnik. 2013. no. 3. pp. 206–209.

10. Petrov A.I., Baranova N.V., Nikitina N.N. Poluchenie i analiz nitratov tsellyulozy: laboratornyj praktikum // Kazan. gos. tekhnol. un-t. Kazan', 2003. 144 p.

11. Tomil'tseva N.A., Sevodina A.A., Budaeva V.V. Suspenzionnoe poluchenie prostykh ehfirov tsellyulozy // Polzunovskij vestnik. 2010. no. 4. pp. 224–232.

12. Yakusheva A.A., Budaeva V.V., Bychin N.V., Sakovich G.V. Poluchenie i stabilizatsiya nitratov tsellyulozy iz plodovykh obolochek ovsa // Polzunovskij vestnik. 2013. no. 1. pp. 211–215.

13. Yakusheva A.A. Svoystva nitrotsellyuloz iz khlopka i plodovykh obolochek ovsa // Polzunovskij vestnik. 2013. no. 3. pp. 202–206.

Рецензенты:

Ившин В.П., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии, ФГБОУ ВПО «Марийский государственный университет», г. Йошкар-Ола;

Базарнова Н.Г., д.х.н., профессор, декан химического факультета, ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул.

Работа поступила в редакцию 21.05.2014.