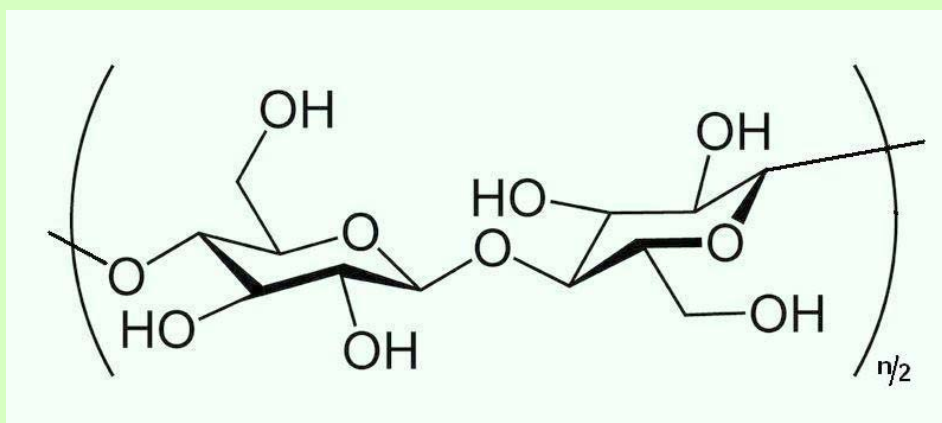


Получение нитроцеллюлозы

В.Н. Витер

Целлюлоза – природный полимер, важнейший строительный материал для растений. Молекулы целлюлозы состоят из остатков глюкозы, которые образуют длинные цепи $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Количество остатков глюкозы в такой цепи n может достигать от нескольких сотен до многих тысяч (приблизительно $n = 300-10\ 000$).



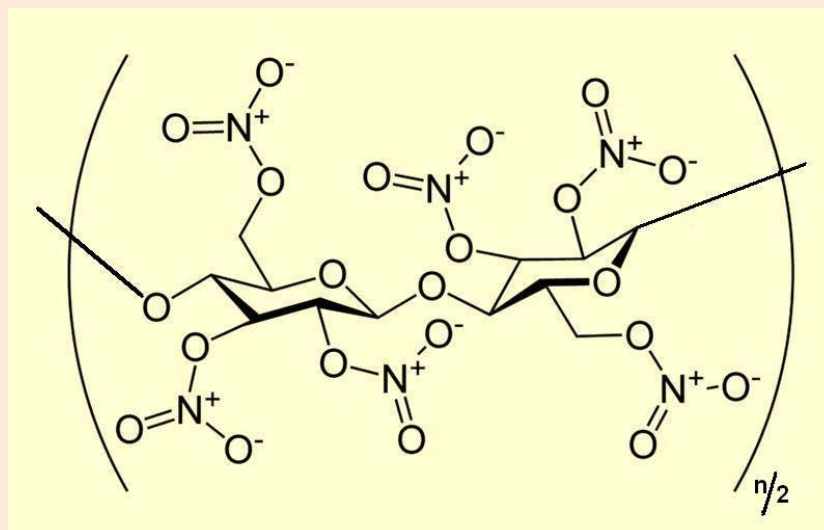
Структура целлюлозы



Глюкоза является многоатомным спиртом, поэтому гидроксильные группы в звеньях целлюлозы способны взаимодействовать с кислотами, образуя сложные эфиры.

В частности, целлюлоза взаимодействует со смесью концентрированных серной и азотной кислот (нитрующая смесь), давая нитроцеллюлозу – сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$. В звеньях целлюлозы одна, две или три гидроксильные группы этерифицируются азотной кислотой (атом водорода гидроксильной группы замещается на группу $-NO_2$). Как следует из формулы, минимальная степень этерификации (замещения) x равна нулю (исходная целлюлоза), а максимальная – трем (тринитроцеллюлоза).

Если степень этерификации приблизительно равен двум¹, полученный продукт называется коллоксилин. Коллоксилин растворяется в смеси этилового спирта и диэтилового эфира (1 : 2.5), зато в каждом из отдельно взятых растворителей он только набухает, но не растворяется. Коллоксилин также растворим в ацетоне. Тринитроцеллюлоза (пироксилин) нерастворима в смеси спирта и эфира.



Тринитроцеллюлоза

Итак, для нитрования целлюлозы используют смесь азотной и серной кислот. Азотную кислоту лучше брать концентрации 70% и более, серную кислоту – концентрации 93-96%. Для приготовления нитрующей смеси берут 1 весовую часть азотной кислоты и 3 части серной кислоты (это примерно соответствует объемному соотношению серная кислота : азотная кислота 2 : 1). Кислоты предварительно

¹ Другими словами, в каждом из звеньев глюкозы содержится (в среднем) две нитрогруппы.

охлаждают, и в серную кислоту небольшими порциями добавляют азотную, вещества перемешивают, смесь также охлаждают.

Приведенное соотношение является ориентировочным: если азотная кислота достаточно крепкая, количество серной кислоты уменьшают, если азотная кислота имеет более низкую концентрацию, это можно компенсировать прибавлением дополнительного количества концентрированной серной кислоты.

В стакан с нитрующей смесью небольшими порциями добавляют хлопковую вату. Хлопковая вата представляет собой почти чистую целлюлозу. Соотношение кислот и целлюлозы может быть от 30-50 : 1 до 100 : 1 (по массе). Практически в стакан можно добавлять вату до тех пор, пока его содержимое не будет представлять собой кашу из ваты и нитрующей смеси. После этого стакан накрывают и ставят в прохладное место. Время нитрования составляет несколько часов (иногда – несколько десятков минут). Например, в практикуме **А.А. Солонина Лабораторное приготовление взрывчатых веществ** рекомендуется вести нитрование 4 часа в случае получения растворимой нитроцеллюлозы и 12 часов, если необходимо получить нерастворимую нитроцеллюлозу.

В нашем случае мы просто оставили вату в нитрующей смеси на ночь.

Весь процесс желательно проводить при охлаждении, иначе выход продукта уменьшится (за счет деструкции целлюлозы). Наличие в смеси избыточной воды ведет к гидролизу целлюлозы.

После завершения нитрования вату вынимают, хорошо промывают в проточной воде и сушат. По внешнему виду полученная нитроцеллюлоза мало отличается от исходной хлопковой ваты, но есть простой способ проверить прошел ли процесс нитрования. Для этого берут небольшой кусочек нитрованной ваты и поджигают. Если реакция прошла нормально, вата вспыхнет и быстро сгорит желтым пламенем.

В случае если вата горит медленно (и после ее горения образуется много обуглившегося остатка), значит целлюлоза пронитровалась плохо (или практически не пронитровалась).

Если имеющаяся в лаборатории серная кислота имеет недостаточную концентрацию, ее необходимо упарить до появления густых белых паров².

² Обязательно не забудьте охладить кислоту после упаривания.



Упаривание серной кислоты фото В.Н. Витер

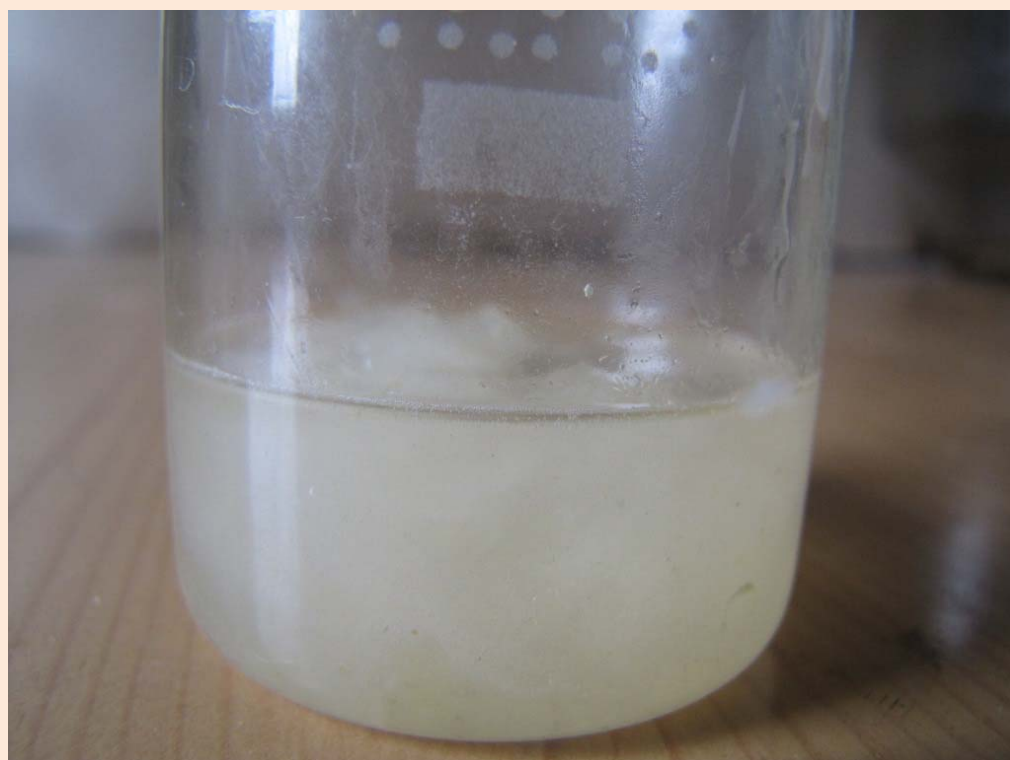




Кислота охлаждается после упаривания



Нитрование целлюлозы





Промывка и сушка





Полученная нитроцеллюлоза



Различные сорта бездымного пороха на основе нитроцеллюлозы

wikipedia.org