



В. А. Петров, З. Т. Валишина, Е. Л. Матухин

МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

В. А. Петров, З. Т. Валишина, Е. Л. Матухин

МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Монография

Под редакцией д-ра техн. наук А. В. Косточко

Казань
Издательство КНИТУ
2019

УДК 662.231
ББК 35.63
П30

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

*д-р техн. наук, проф. Э. Р. Галимов
д-р техн. наук, проф. В. Б. Епифанов*

Петров В. А.

П30 Модификация нитратов целлюлозы и материалов на их основе : монография / В. А. Петров, З. Т. Валишина, Е. Л. Матухин; под ред. А. В. Косточко; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 124 с.

ISBN 978-5-7882-2586-9

Представлен материал, охватывающий вопросы модификации и интенсификации процессов получения нитратов целлюлозы и исследования их физико-химических свойств с точки зрения получения материалов с новым или улучшенным комплексом свойств.

Предназначена для специалистов в области полимерных материалов, научных работников, интересующихся физикой, химией и технологией получения и модификации нитратов целлюлозы, а также для студентов, аспирантов и магистрантов, занимающихся подготовкой диссертационных и выпускных квалификационных работ по данной тематике.

Подготовлена на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений.

**УДК 662.231
ББК 35.63**

ISBN 978-5-7882-2586-9

© Петров В. А., Валишина З. Т.,
Матухин Е. Л., 2019

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ	
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	7
1.1. Кинетические закономерности гетерогенного гидролиза нитратов целлюлозы.....	7
1.2. Нейтральный гидролиз.....	13
1.3. Кислотный гидролиз.....	19
1.4. Щелочной гидролиз.....	42
2. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОВЯЗКИХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	
В МАЛОВОДНЫХ СРЕДАХ	51
2.1. Кислотный гидролиз нитратов целлюлозы	51
2.2. Гидролитическая деструкция нитратов целлюлозы в маловодных средах	52
2.3. Гомогенный гидролиз нитратов целлюлозы	54
2.3.1. Гидролиз высокоазотных нитратов целлюлозы в гомогенной среде	57
2.3.2. Гидролиз низкоазотных нитратов целлюлозы в гомогенной среде	62
2.4. Гетерогенный гидролиз низкоазотных нитратов целлюлозы в маловодных средах	70
2.5. Технология эмалей с высоким содержанием сухого остатка на основе утилизируемых пироксилиновых порохов	75
2.6. Энергосберегающая технология низковязких коллоксилинов для лакокрасочных материалов	80
3. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТОВ РАДИАЦИОННО-ДЕСТРУКТИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ.....	85
3.1. Особенности нитрации радиационно-деструктированных целлюлоз и стабилизации получаемых на их основе нитратов	85
3.2. Технологические параметры получения нитратов радиационно-деструктированных целлюлоз различной степени этерификации.....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
Литература	105

ПРЕДИСЛОВИЕ

Все химические процессы, протекающие с нитратами целлюлозы, подразделяются на реакции термического распада, взаимодействия с электрофильными и нуклеофильными агентами, окислителями, восстановителями и радикалами [1–8]. Установление химических и кинетических особенностей каждого из этих процессов, выявление влияния строения нитроэфиров, природы и концентрации реагентов, свойств среды и температуры представляют актуальную задачу в связи с расширением номенклатуры и областей применения нитратов целлюлозы путем их химической модификации.

Ценность научных работ, проанализированных в данной монографии, обусловлена тем, что полученные закономерности гидролиза нитратов целлюлозы в различных условиях необходимы для прогнозирования качества продукции в процессе их изготовления и переработки в изделия, а также их хранения [9–10].

В данной монографии представлены некоторые фундаментальные и прикладные исследования в области модификации азотнокислых эфиров целлюлозы, где рассмотрены их свойства в совокупности с кинетическими и структурными аспектами формирования их физико-химических свойств, в том числе в зависимости от среды и температуры.

Авторы монографии выражают благодарность рецензентам за полезные замечания и ценные предложения по представлению и структурированию результатов исследования, а также заведующему кафедрой ХТВМС КНИТУ профессору А. В. Косточко за общее научное редактирование монографии, редакторские правки и замечания.



ВВЕДЕНИЕ

Создание отечественных промышленных марок и зарубежных нитратов целлюлозы (НЦ) основано исключительно на этерификации хлопковой и древесной целлюлозы серно-азотной кислотной смесью различного состава [11].

Современное состояние отечественной промышленности не позволяет производить НЦ с жесткими требованиями к качественным показателям в соответствии с нормами европейского и мирового стандартов. Особенно это касается наиболее длительной, энергоемкой и экологически несовершенной фазы производства, стадии стабилизации, на которой формируются физико-химические и стойкостные характеристики, ответственные за качество продукта и его безопасность.

Несмотря на значительное количество известных исследований по нитратцеллюлозной тематике, до сих пор отсутствуют в систематизированном и обобщенном виде надежные количественные сведения о побочных процессах деструкции и денитрации, окисления в процессе этерификации, особенностях химического превращения НЦ в процессе стабилизации, при длительном хранении изделий на их основе. Только знания механизма и кинетики указанных процессов позволяют научно обоснованно подходить к оптимизации режимов получения НЦ и разработке новых перспективных методов его стабилизации, создавать современные технологии и новые виды нитратов целлюлозы, не уступающие по свойствам лучшим зарубежным аналогам.

Отечественными учеными Б. С. Светловым и Б. А. Лурье получены и обобщены сведения по химии и кинетике распада и гидролиза НЭ (неполимеров), ответственных за качественные и стойкостные характеристики нитратцеллюлозных композиций, содержащих НЭ [1–8, 12]. Имеются сведения по свойствам побочных продуктов, образующихся в процессе получения НЦ и «загрязняющих» целевой продукт [9].

В наибольшей степени изучены закономерности термического распада НЦ [13–14]. Сведения по гидролитическим превращениям НЦ со знанием кинетики и механизма гидролитического распада НЦ, установлением величин констант скоростей, их зависимости от среды и температуры остаются необобщенными и несистематизированными.

Эти сведения важны для практики, поскольку вода в той или иной степени окружает НЦ и изделия на их основе на всех этапах изготовления, переработки, применения. Специфика химических превращений НЦ характеризуется двойственной природой: с одной сто-



роны, это нитроэфир, а с другой – производное целлюлозы, полимер. Данное обстоятельство обуславливает развитие как минимум двух процессов при разложении НЦ и изделий на их основе: денитрации и деструкции с разрывом гликозидной связи. Причем каждый из двух процессов может идти по-разному в зависимости от условий и среды.

Впервые показал в своих трудах особенности химического превращения НЦ в зависимости от условий проведения испытаний Г. К. Клименко [15]. В последующем решении этих сложных вопросов занимались известные отечественные ученые В. П. Дубина [16–17], В. И. Коваленко [18], Ю. М. Каргин [20]. Далее это направление исследований получило развитие в работах академика РАН Ю. М. Михайлова [21].

Актуальность и своевременность обобщения и систематизации имеющихся сведений по кинетическим особенностям химического превращения НЦ в различных средах обусловлена еще и тем, что в литературе на сегодняшний день встречаются работы разных авторов, в которых гидролитические процессы НЦ рассматриваются исключительно гравиметрическим методом по потере массы продукта в среде концентрированных растворов щелочей и при очень больших степенях превращения НЦ [22–24]. Эти сведения представляют ограниченную и весьма неполную информацию о кинетике и механизмах гидролитического процесса НЦ, поскольку закономерности денитрации и деструкции НЦ в зависимости от среды и температуры существенно различаются, причем при больших степенях превращения гидролитическим превращениям НЦ всегда сопутствуют вторичные окислительные процессы, приводящие к накоплению окисленных функциональных групп в структуре НЦ и деструктивным превращениям с разрывом как гликозидной связи, так и пиранозного фрагмента [25–27].



1. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1.1. Кинетические закономерности гетерогенного гидролиза нитратов целлюлозы

Гидролиз нитратов целлюлозы (НЦ) и его кислотнo-основной катализ обнаружены давно [28, 29]. Процесс этерификации в серно-азотной смеси, стабилизация, изготовление из него многих видов изделий происходят при продолжительном его пребывании в водной среде. Однако кинетические данные по гидролизу НЦ весьма ограничены, что связано со сложностью количественного описания процесса гидролиза. НЦ представляет собой, с одной стороны, полифункциональное соединение – нитроэфир, а с другой – производное целлюлозы. По этой причине для него должны быть типичны реакции, свойственные как нитроэфирам, так и производным целлюлозы, причем соотношения в реакционной способности по различным функциональным группировкам могут существенно меняться в зависимости от вида реакции, природы реагента (вода, кислота, щелочь) и температуры.

Основная особенность кинетики химических превращений НЦ в водных средах заключается в их гетерогенности [30]. Реакция гидролитического распада НЦ может протекать неравномерно по объему вещества из-за химической и физической, морфологической неоднородности полимера [30–32]. По данным работы [33] следует, что скорость деструкции НЦ в воде из сульфитной целлюлозы более чем на порядок выше скорости деструкции НЦ из сульфатной целлюлозы. В работе [34] по данным рентгенографического анализа установлено, что в сульфатной целлюлозе большим областям свойственна структурная упорядоченность, в отличие от сульфитной. Сульфатная и сульфитная целлюлозы кроме физической структуры отличаются распределением лигнина в волокнах, химическим составом, ММР и морфологическими особенностями древесины ели и сосны [35].

В связи с этим методом рентгеноструктурного анализа проведены некоторые структурные исследования образцов НЦ, претерпевших гидролитический распад в различных средах в сравнении с исходным образцом. Действие воды на НЦ при 90–100 °С в течение 8–9 ч практически не отражается на структуре образца НЦ ($N = 13,5\%$). Для исходного образца НЦ отмечено присутствие характерных для тринит-



рата рефлексов при $2\theta = 13^\circ$ и $2\theta = 20^\circ$, а также типичного для динитрата рефлекса при $2\theta = 22^\circ$. Кислый гидролиз этого же образца НЦ приводит к увеличению относительного размера кристаллитов. Чем выше степень превращения НЦ, тем более заметно увеличение размера кристаллитов от $57,8^\circ\text{А}$ до $61,4^\circ\text{А}$ при степени превращения 0,03 % (в растворе 10 % H_2SO_4 при 60°C), а при степени превращения 0,84 % – от $72,5^\circ\text{А}$ до $79,8^\circ\text{А}$ (50 % H_2SO_4 при 50°C). Для другого образца НЦ ($N = 13,37\%$), более аморфного, характерно присутствие рефлекса при $2\theta = 13^\circ$. При щелочном гидролизе этого образца НЦ при степени превращения $\sim 1,8\%$ (в растворе NaOH – 0,25 моль/л при 20°C) наряду с увеличением размера кристаллита от 57°А до $66,5^\circ\text{А}$ наблюдается вырождение двух новых рефлексов при $2\theta = 20^\circ$ и $2\theta = 22,5^\circ$, что указывает на некоторое увеличение доли упорядоченных областей в структуре НЦ за счет удаления легкорастворимой части продуктов денитрации из аморфной части образца и частичного растворения низкомолекулярных фракций НЦ.

Взаимодействие НЦ с водой изучалось в ряде работ [36, 37]. Совершенно очевидно, что гетерогенность процесса нитрации, химическая и физическая неоднородность целлюлозы и самого НЦ оказывают влияние на характер меж- и внутримолекулярных взаимодействий и другие структурные свойства НЦ [38], а следовательно, и на сорбционную способность по отношению к парам воды.

Исследована сорбционная способность НЦ (точность измерения $\pm 0,05\%$ мас.) претерпевшего щелочной гидролиз в растворе 0,10 моль/л при 20°C (степень превращения $\sim 0,9\%$) в сравнении с исходным образцом НЦ ($N = 13,37\%$). Оказалось, что сорбционная способность исходного образца на 1,2 % мас. больше сорбционной способности образца после щелочного гидролиза. Величина сорбции паров воды для исходного и претерпевшего щелочной гидролиз НЦ при $P/P_s = 0,9$ составляет 4,2 и 3,2 % мас. соответственно, что подтверждает сведения об увеличении доли упорядоченных структур после щелочного гидролиза. Полученные данные свидетельствуют, что основной процесс превращения НЦ протекает внутри волокна.

Для изучения процесса гидролиза НЦ в различных средах разработана специальная методика, которая позволила одновременно следить за кинетикой как денитрации, так и деструкции при параллельной оценке количества растворяющегося НЦ. О скорости денитрации судили по накоплению NO_3^- и NO_2^- в водной фазе. В зависимости от среды NO_3^- анализировали разными способами: потенцио-



метрическим (с помощью ион-селективного электрода) [39, 40] или фотоколориметрическим (с помощью 3,5-ксиленола) [41]. NO_2^- определяли фотоколориметрическим (риванолом) [42]. Одновременно за кинетикой накопления NO_3^- и NO_2^- следили по изменению УФ-спектра раствора в процессе гидролиза (рис. 1.2). УФ-спектр жидкой фазы, наблюдаемый после пребывания в ней НЦ, существенно отличается от спектра NO_3^- и NO_2^- и нитрозофира значительным поглощением в длинноволновой области при $\lambda > 250$ нм (рис. 1.1). Поглощение в длинноволновой области является следствием растворения в воде, кислоте или щелочи окисленных продуктов, образующихся как при изготовлении НЦ, так и в ходе его гидролиза. Независимое определение NO_3^- позволяет выделить их спектр и установить закономерности изменения. Способ расчета накапливающегося NO_3^- в водной фазе по спектральной методике представлен следующим образом:

$$C = (D_i - D_0)_{220} - A (D_i - D_0)_{260} / \varepsilon \cdot l,$$

где ε – коэффициент экстинкции NO_3^- при $\lambda = 220$ нм в данной среде; l – толщина кюветы; D_i – текущая, D_0 – начальная оптическая плотность раствора, $A = D_{(220)ф} / D_{(260)ф} = 12$ (в воде), 5–6 (в 50 % H_2SO_4).

В большинстве случаев для анализа продуктов денитрации в водной фазе нужны прозрачные растворы. Отобранная на анализ проба жидкости очищалась от взвеси НЦ специальным способом. Навеска НЦ изменялась от 0,5 до 5 г в 120 мл раствора. Опыты проводились в герметично закрывающейся колбе, перемешивание содержимого осуществлялось периодическим встряхиванием. При температуре выше 100 °С опыты проводили в запаянных ампулах разового использования. Отобранная проба НЦ отфильтровывалась от рабочего раствора и многократно промывалась дистиллированной водой до нейтральной реакции. Образец сушили на воздухе (сутки), а затем в вакуумном сушильном шкафу (при $P \sim 1$ –4 мм рт. ст.) при комнатной температуре до постоянства веса.

Кинетику деструкции НЦ при гидролизе изучали по изменению характеристической вязкости разбавленных ацетоновых растворов. Среднюю степень полимеризации рассчитывали по простой формуле, пригодной для исследуемых растворов: $СП_{ср} = 100 \cdot [\eta]$ [43–44]. Количество разрывов на макромолекулу (S) рассчитывали по закону случая при реализующихся степенях превращения НЦ: в нейтральной среде – до



0,1 %, кислой – 2 %, щелочной – до 10 %. Скорость деструкции рассчитывали как число разрывов/моль зв.НЦ,с в размерности, удобной для сравнения со скоростью денитрации [25]. Надежность определения СП_{ср} НЦ были проверены с помощью независимых методов: методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) и методом седиментации [45, 46].

Изменение УФ-спектра (рис. 1.1 и 1.2) в процессе гидролиза НЦ дает дополнительную информацию о растворимости окисленной НЦ. Кинетические данные по росту оптической плотности органических продуктов в коротковолновой и длинноволновой областях позволяют на основании системы уравнений получить количественные сведения о растворимости окисленной НЦ:

$$D_{(230)ф} = C_{НЭ} \times \epsilon_{230} + C_{ОК} \times \epsilon_{230}.$$

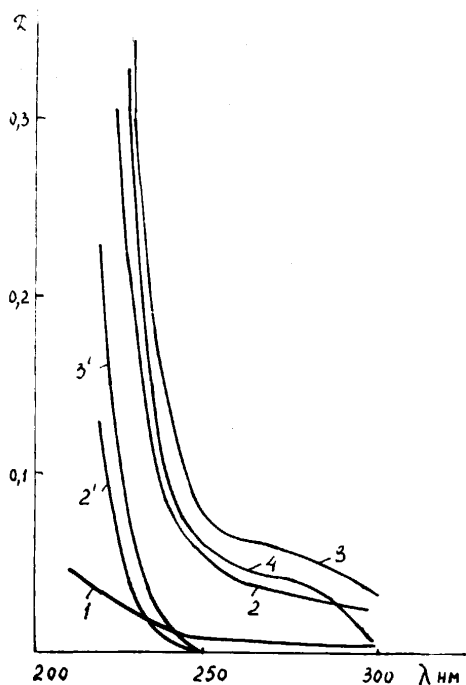


Рис. 1.1. Изменение УФ-спектра раствора в процессе нейтрального гидролиза пироксилина № 1 (1, 2, 3) и коллоксилина (4) при 90 °С в сравнении с образующейся HNO_3 (2' – 167 мин, 3' – 334 мин) при гидролизе пироксилина № 1 при разных степенях превращения: 1 – 0 мин, 2 – 167 мин, 3 – 334 мин, 4 – 426 мин



Нитроэфирные группировки поглощают преимущественно в коротковолновой области спектра: $\varepsilon = 230$ л/моль·см при $\lambda = 230$ нм; $\varepsilon = 9$ л/моль·см при $\lambda = 280$ нм [47]. Качественный состав и коэффициенты экстинкции (ε) окисленных производных НЦ неизвестны. Но ими можно задаться с учетом известных спектров окисленных целлюлоз [48]: $\varepsilon = 100$ л/моль·см при $\lambda = 230$ нм и $\varepsilon = 200$ л/моль · см при $\lambda = 280$ нм, а также низкомолекулярных карбонильных соединений, образующихся при кислом и щелочном [2] гидролизе нитроэфиров.

$$D_{(280)\phi} = C_{\text{НЭ}} \times \varepsilon_{280} + C_{\text{ОК}} \times \varepsilon_{280}.$$

Обработка кинетических результатов по денитрации, деструкции позволила получить количественные параметры гидролиза НЦ во всех средах.

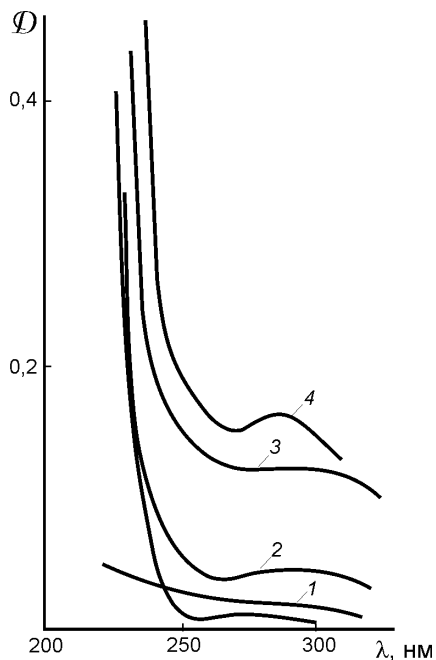


Рис. 1.2. Вид УФ-спектра раствора (1, 2, 3, 4) в процессе гидролиза пироксилина № 1 в 50 % H_2SO_4 при 50 °C при различных степенях превращения: 0 мин (1); 63 мин (2); 179 мин (3); 470 мин (4) в сравнении со спектром накапливающейся HNO_3 за 179 мин (3')



При нейтральном гидролизе константа скорости рассчитана по мономолекулярному закону только отнесением к исходной навеске НЦ без учета специфики действия второго реагента (воды), так как неизвестны его количество и характер распределения по объему волокна, которое и предопределяет количество полимера, участвующего в реакции. При кислотном и щелочном гидролизе константа скорости приводится не к концентрации реагента внутри волокна, а к единственно известной величине – концентрации реагента в водном растворе – при предположении, что в реакции равномерно участвует весь объем твердого вещества.

Эксперименты выполняли на различных образцах НЦ, чтобы получить конкретные представления о влиянии природы образца (содержание азота 11,9–13,5 %, средней степени полимеризации 600–60, удельной поверхности 2–11 м²/г). Скорость денитрации НЦ во всех средах пропорциональна взятой навеске, не зависит от отношения m/V , интенсивности перемешивания (90–900 об/мин).

Скорости денитрации и деструкции НЦ при нейтральном и кислотном гидролизе постоянны при реализующихся степенях превращения. Оказалось, что во всех средах скорость денитрации изученных образцов НЦ при данной степени превращения не зависит от природы исходной целлюлозы (ХЦ, древесная ЦА или РБ), удельной поверхности. Последний факт говорит о преимущественном протекании реакции внутри волокна. Выявлено, что скорость денитрации НЦ слабо зависит от содержания азота в изученном диапазоне (11,9–13,5 %) и только несколько возрастает с уменьшением СП образца в случае действия оснований: воды и раствора $NaOH$. Но это различие небольшое, всего в 2–3 раза (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Влияние природы нитрата целлюлозы на скорость гидролиза

НЦ/ (тип целлюлозы)	N, %	СП _{ср}	Вяз- кость, °Е(сП)	S _{уд} , м ² /г	W _{уд} мольN/мользв.НЦ·с			
					Н ₂ О, 90 °С	30 % Н ₂ SO ₄ , 60 °С	0,1н NaOH, 20 °С	
							NO ₂	NO ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коллоксилин/ (ХЦ)	11,9	30	0,95	2,3	5,2	26,6	58,5	19,4
Коллоксилин/ (РБ)	12,0	30	–	2,05	–	–	65,5	24,5
Коллоксилин/ (ХЦ)	12,06	660	–	1,9	1,4	24,9	27,2	6,1



1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коллоксилин/ (ХЦ)	12,0	370	–	–	–	–	63,7	19,1
Пироксилин № 2/(МОЦ)	12,3	450	(11,46)	–	–	–	20,6	5,1
Пироксилин №2/(ХЦ)	12,3	–	(10,9)	2,4	2,5	–	–	–
Пироксилин № 2/(МОЦ)	12,3	160	1,41	–	–	–	35,7	10,1
Пироксилин № 1/(ЦА)	13,5	320	11,1	3,8 4,1	2,9	22,2	–	–
Пироксилин № 1/(ЦА)	13,3	–	4,28	7,8	–	28,5	–	–
Пироксилин № 1/(ЦА)	13,37	340	–	5,40	–	–	28,9	6,8
Пироксилин №1/(РБ)	13,40	520	–	5,30	–	17,0	–	–
Пироксилин № 1/(РБ)	13,3	470	–	10,7	2,5	22,2	–	–

1.2. Нейтральный гидролиз

Кинетические особенности взаимодействия НЦ в избытке воды изучены Демару [29] при различном содержании азота ($N = 11,8 \div 14,0 \%$) при 120°C в запаянных ампулах. За 120 ч превращения высокоазотного НЦ содержание азота снизилось на 0,79 %, а низкоазотного НЦ – на 1,06 % (т. е. от величины 11,8 % до 10,82 %).

Кинетические закономерности нейтрального гидролиза НЦ исследованы в диапазоне температур $70\text{--}120^\circ\text{C}$. Оказалось, что гидролитическое превращение НЦ в воде протекает сложным образом, механизм процесса существенно зависит от температуры. Температурная зависимость скорости денитрации НЦ в диапазоне $70\text{--}110^\circ\text{C}$ характеризуется величиной $E \sim 98,8$ кДж/моль [25].

$$W = 10^{6,67 \pm 0,21} \cdot \exp(-98800 \pm 1410/RT) \text{ моль } NO_3/\text{моль зв.НЦ} \cdot \text{с.}$$

Оказалось, что с увеличением температуры процесса выше 110°C (для опыта при 120°C) скорость денитрации НЦ становится больше ожидаемой путем экстраполяции кривой от более низких температур. Поэтому в целом температурная зависимость изменения скорости де-



нитрации НЦ искривляется. Рассчитанные скорости превращения НЦ из данных Демару хорошо укладываются на экспериментально полученную температурную зависимость (рис. 1.3).

При температуре $>110^{\circ}\text{C}$ денитрация начинается определяться параллельной реакцией гомолитического термического распада [13]. При высоких температурах гидролиз НЦ идет медленнее термического распада. В условиях автоклавной обработки (140°C) скорость гидролиза на порядок ниже скорости термического распада.

Степень денитрации НЦ за 1 ч обработки (при 96°C) достигает всего 1 %. При более низких температурах картина обратная. При 20°C денитрация в воде протекает на 2,5 порядка быстрее термического распада. Поэтому в условиях длительного хранения НЦ и изделий из нитратов необходимо учитывать превращение за счет нейтрального гидролиза под действием остаточной и сорбированной из атмосферы влаги, а не за счет термического распада [54].

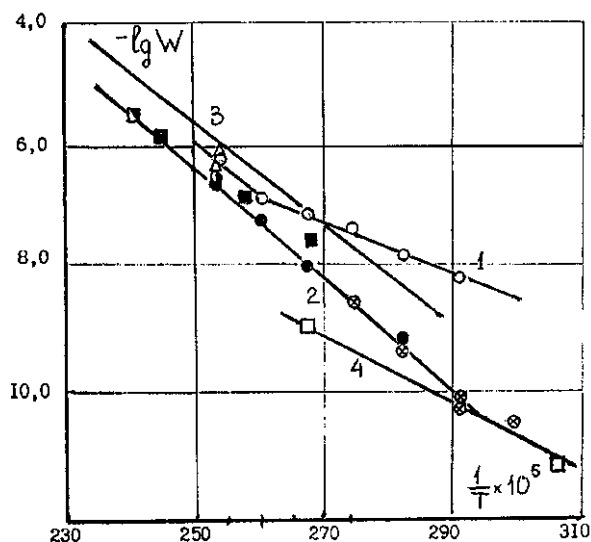


Рис. 1.3. Температурная зависимость скорости денитрации (1) и деструкции (2) при нейтральном гидролизе НЦ. \circ , \bullet – наши данные; \blacksquare – [27], \otimes – [49], \diamond – [29]; \blacksquare – [50]; \bullet – [51]; \triangle – [11]; 3 – денитрация при термическом распаде НЦ (расчетные данные), 4 – деструкция целлюлозы в воде [53]



Как известно, гигроскопичность НЦ в зависимости от содержания азота является линейной, а от относительной влажности воздуха – экспоненциальной (рис. 1.4) [11]. Равновесие между влагой НЦ и влагой воздуха достигается тем быстрее, чем ниже относительная влажность воздуха. При 20 % влажности воздуха равновесие достигается через несколько дней, а при 80 % – через несколько месяцев. Последнее обстоятельство связано с процессом сорбции и капиллярной конденсации влаги.

На основании известного влияния строения нитроэфиров на скорость их реакции с водой [6, 8], которая сильно уменьшается при увеличении индуктивного влияния соседних заместителей, следует ожидать преимущественного гидролиза НЦ по C_6 и C_2 или C_3 , т. е. когда рядом отсутствует нитратная группа.

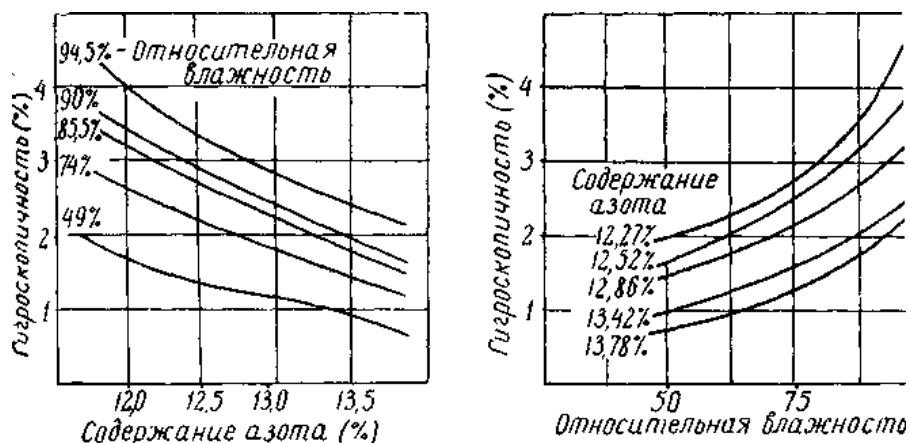
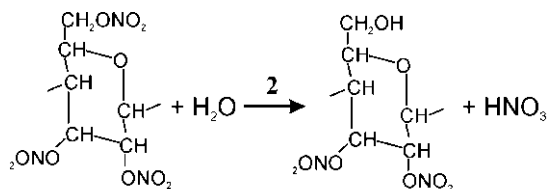
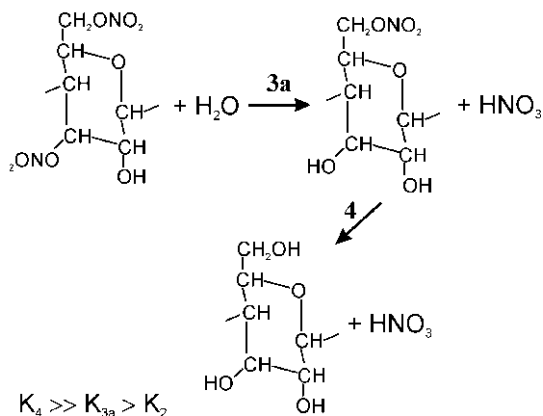


Рис. 1.4. Зависимость гигроскопичности НЦ от содержания азота и относительной влажности воздуха [54]

Механизм денитрации НЦ при нейтральном гидролизе представлен на следующей схеме:





Деструкцию НЦ изучали по изменению характеристической вязкости ацетоновых растворов НЦ в процессе взаимодействия с водой при разных температурах (рис. 1.5а и рис. 1.5б).

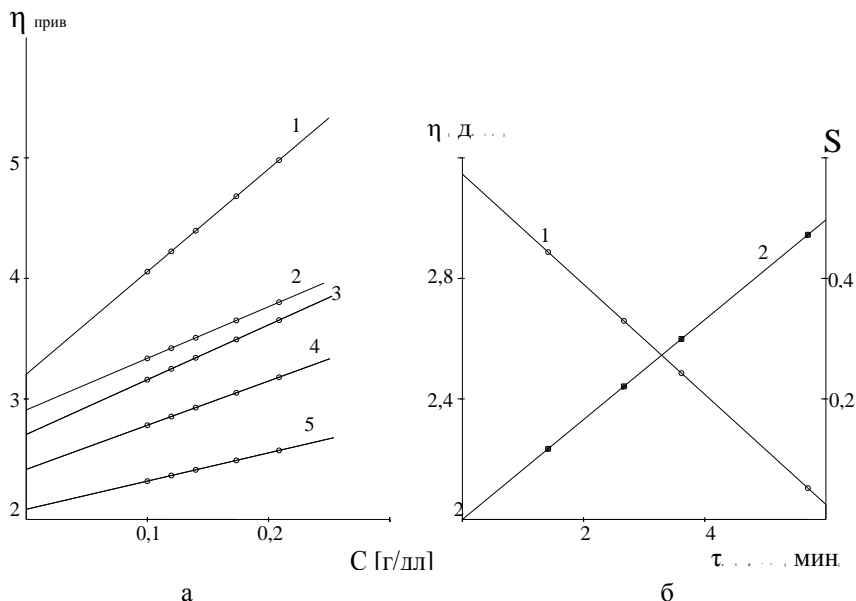


Рис. 1.5. а – изменение приведенной вязкости ацетоновых растворов в зависимости от их концентрации для образцов, отобранных в процессе нейтрального гидролиза НЦ ($N = 13,37\%$) при 100°C : 1 – 0 мин; 2 – 1500 мин; 3 – 2750 мин; 4 – 3950 мин; 5 – 6780 мин; б – кинетика деструкции этого образца НЦ и рост числа разрывов на макромолекулу



Удельную скорость деструкции рассчитывали по росту числа разрывов (S) в процессе гидролиза (рис. 1.6). Она выражается в размерности, удобной для сравнения со скоростью денитрации НЦ:

$$W = \frac{S}{\text{СП}_{0(n)} \cdot \tau} \cdot \frac{\text{разрыв}}{\text{моль зв. НЦ} \cdot \text{с}}.$$

Количество разрывов в макромолекуле определяли по закону случая [25]:

$$S = \text{СП}_0 / \text{СП}_{n-1}.$$

Деструкция НЦ при гидролизе протекает медленнее денитрации и имеет другую температурную зависимость (при температуре $> 70^\circ\text{C}$ (рис. 1.3).

Температурная зависимость скорости деструкции пироксилина № 1 ($N = 13,37\%$) и пироксилина № 2 ($N = 12,3\%$) в воде в диапазоне ($80\text{--}120^\circ\text{C}$) описывается уравнением

$$W = 10^{15,28 \pm 0,11} \cdot \exp\left(-\frac{166240 \pm 7750}{RT}\right), \text{с}^{-1}.$$

Судя по значению энергии активации, деструкция определяется не гидролитическим распадом, а параллельным превращением за счет термического распада. Практически такие же скорости деструкции НЦ получаются при обработке имеющихся экспериментальных материалов других авторов по падению средней степени полимеризации при термическом распаде [13, 50, 51] и превращении в избытке воды [29] и разбавленных растворах минеральных кислот ($0,3\text{--}0,5\%$) [11, 55]. Журавлева [56] изучала кинетику деструкции НЦ ($N = 13,4\%$; $\text{СП} = 630$) в водном растворе азотной кислоты концентрации $0,3\%$ при $125\text{--}140^\circ\text{C}$, параллельно следя за кинетикой снижения остаточной кислоты в образце с помощью кондуктометрического титрования водно-ацетонового раствора НЦ. За кинетикой деструкции следили вискозиметрическим методом по изменению приведенной вязкости разбавленного ацетонового раствора НЦ ($\eta_{\text{уд}}/\text{с}$). В работе [57] рассмотрена кинетика деструкции высоковязкого НЦ ($N = 13,3\%$) со средней степе-



нью полимеризации $СП = 1100$ в процессе стабилизации ($100\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$), следя параллельно за кинетикой снижения остаточной кислотности в образце. За 80 ч обработки при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 0,5 % растворе H_2SO_4 происходит снижение СП до величины 220, а общее содержание сорбированной кислоты снижается от 0,5 до 0,2 %, тогда как при высокой температуре ($115\text{ }^{\circ}\text{C}$) за время обработки в течение 40 ч содержание кислоты внутри волокна НЦ снижается от 0,5 до 0,06 %, а величина СП снижается до значения 120. Е. Л. Матухин [11] исследовал кинетику деструкции и денитрации коллоксилина ($N = 12,3\text{ } \%$; $СП = 600$) при $120\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ в водном растворе серной кислоты 0,3–0,5 %. При $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается снижение СП образца от величины 600 до 400 за 3 ч обработки, а уже при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает значения $СП = 80$ за 2 ч обработки. При этом потеря азота в НЦ составляет величину 0,22 % (т. е. содержание азота падает от 12,25 до 12,03 %). В работе [58] исследовали кинетику деструкции НЦ (12,1 %; $СП=1400$) при $130\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ в условиях обработки в 0,5 % растворе серной кислоты. Температурная зависимость изменения скорости деструкции по данным разных авторов хорошо описывается уравнением Аррениуса, величина энергии активации близка 160,09 кДж/моль независимо от природы исходного сырья (ХЦ, РБ).

При температуре $>120\text{ }^{\circ}\text{C}$ денитрация идет только за счет термического распада. В условиях автоклавной обработки ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается минимальная разница между денитрацией и деструкцией НЦ (всего 3–4 раза). Это говорит о том, что деструкция в этих условиях является следствием вторичных окислительных реакций, сопровождающих термический распад. На эту же зависимость хорошо укладываются результаты Волка по деструкции НЦ в пироксилиновых и баллиститных порохах [49]. Наиболее эффективным способом снижения степени полимеризации НЦ является применение автоклавной варки, при этом снижение азота в НЦ происходит незначительно.

Интересен излом, характерный при температуре $< 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1.3). Здесь температурный коэффициент скорости деструкции становится существенно меньше:

$$W=10^{5,40\pm 2,91} \cdot \exp(-103100\pm 19100/RT).$$

Таким образом, только при низких температурах процесс деструкции НЦ начинает вести собственная реакция гидролиза по гликозидной связи. В этих условиях разница между скоростями денитрации и деструкции составляет почти 2 порядка.



1.3. Кислотный гидролиз нитратов целлюлозы

Процессы этерификации целлюлозы в серно-азотной смеси [60], стабилизации НЦ [11, 55] происходят при продолжительном пребывании их в водной кислой среде.

Кислотный гидролиз НЦ – один из основных побочных процессов, протекающих при его получении, предопределяющий качество готового продукта. Однако кинетические закономерности, позволяющие количественно прогнозировать превращение НЦ в водных растворах кислот разной природы, оставались несистематизированными. Это связано со сложностью количественного описания процесса гетерогенного гидролиза в водных растворах [62], поскольку окислительные процессы всегда сопровождают кислотный гидролиз [2, 14, 62], параллельно идет процесс растворения окисленного продукта [29, 63].

В настоящее время исследованы кинетические закономерности денитрации и деструкции НЦ при действии водных растворов 0,2–60 % H_2SO_4 при разных температурах [62].

В большинстве случаев при выбранных условиях эксперимента NO_3 при гидролизе НЦ накапливается с постоянной скоростью. Небольшое ускорение процесса наблюдали только для коллоксилина при степенях превращения $> 0,3$ % и температурах > 60 °С, когда концентрация $H_2SO_4 > 30$ %. Измеряемая скорость пропорциональна навеске НЦ, практически не зависит от СП и S_{y0} образца (табл. 1.2), содержания азота в нем, степени перемешивании (60–900 об/мин), природы исходной целлюлозы (хлопковая или древесная) и способа ее нитрования.

Влияние концентрации кислоты на скорость денитрации изучено на образце НЦ ($N = 13,5$ %) при 90 °С для разбавленных кислот (0,2–5 %) и при 60 °С – для более концентрированных кислот. Скорость процесса пропорциональна кислотности среды H_0 (рис. 1.7). Но коэффициент пропорциональности между lgw и H_0 меньше в отличие от гомогенного гидролиза более простых нитроэфиров в водных кислотах [2]. В относительно кислых средах при $H_0 < 0$ $lgw/H_0 = 0,8$. При $H_0 > 0$ скорость начинает меняться гораздо слабее: $lgw/H_0 = 0,4$ из-за увеличения вклада параллельной реакции нейтрального гидролиза. При концентрации $H_2SO_4 < 0,5$ % кислотный катализ уже не ощутим.

Влияние температуры на кинетику денитрации изучено в 50 % H_2SO_4 при 30–70 °С на образце НЦ с содержанием азота 13,5 %:



$$w_{\text{уд}} = 10^{9.3} \exp(-94800/RT) \left(\frac{\text{моль } NO_3}{\text{осново}} - \text{моль НЦ} \cdot \text{с} \right),$$

в 40 % H_2SO_4 при 40–60 °С на примере образца НЦ ($N=13,5$ %):

$$w_{\text{уд}} = 10^{8.5} \exp(-91700/RT),$$

где величина E приведена в Дж/моль.

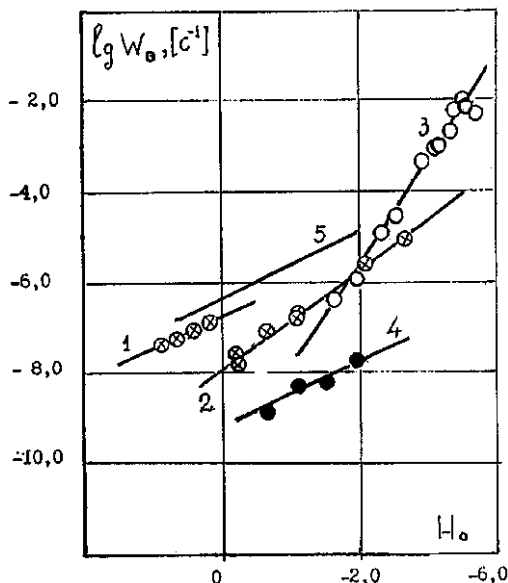


Рис. 1.7. Влияние функции кислотности на кислый гидролиз НЦ в водном растворе H_2SO_4 при 90 °С (1) и при 60 °С (2); 3 – денитрация в водном растворе азотной кислоты при 20 °С [64]; 4 – деструкция НЦ в водном растворе серной кислоты при 60 °С; 5 – кислый гидролиз целлюлозы [65]; 1, 2, 4 – данные автора

Все экспериментальные результаты по действию H_2SO_4 хорошо описываются единой температурной зависимостью скорости, если оперировать ее приведенным значением к соответствующей кислотности водной H_2SO_4 (рис. 1.8):

$$w_{\text{уд}}/h_0^{0.8} = 10^{8.4 \pm 0.2} \exp(-104000 \pm 1500/RT) \left(\frac{\text{моль } NO_3}{\text{моль НЦ}} \cdot \text{с} \right).$$



Этому выражению отвечает превращение в разбавленных кислотах, если из наблюдаемой скорости вычитать скорость нейтрального гидролиза НЦ [25], и подчиняются данные других авторов по гидролизу высокоазотного НЦ ($N = 14\%$) в 4,7 н. H_2SO_4 при 50 °С [29] и коллоксилина в 10 % H_2SO_4 при 100 °С [33].

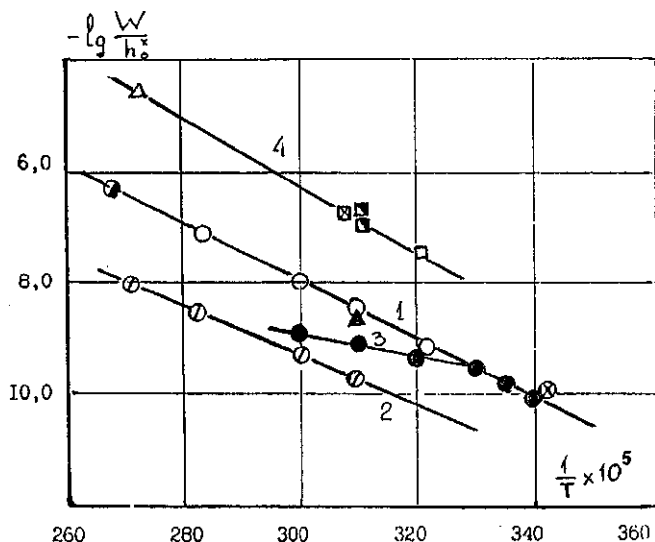


Рис. 1.8. Температурная зависимость приведенной скорости кислого гидролиза НЦ в водном растворе H_2SO_4 : 1 – денитрация НЦ: ○ – наши данные; ● – [33]; ⊗ – [64]; ▲ – [29]; 2 – деструкция НЦ в водном растворе H_2SO_4 (60 °С) (наши данные); 3 – денитрация НЦ в водном растворе HNO_3 [62, 64]; 4 – гидролиз целлюлозы в водном растворе H_2SO_4 : ⊠ – [65], △ – [66], ■ – [67]

Деструкцию изучали на образце НЦ ($N=13,5\%$) при 50–95 °С в диапазоне концентраций H_2SO_4 от 1 до 50 %. Падение характеристической вязкости ацетоновых растворов НЦ в ходе его гидролиза происходит с постоянной скоростью. Соответственно, меняется СП образца и возрастает число разрывов макромолекулы. Скорость деструкции на рассматриваемом этапе превращения практически постоянна. Ее зависимость от концентрации кислоты (рис. 1.7) оказывается более слабой, чем для процесса денитрации: $lgW/H_0 = 0,5$. Такое же отношение lgW/H_0 характерно для гидролиза целлюлозы в H_2SO_4 [68], но реакция с ней идет на 3 порядка быстрее. При 95 °С катализ деструкции кисло-



той не ощущается при $C_{H_2SO_4} = 1 \%$. С понижением температуры это происходит при меньших концентрациях. Температурная зависимость приведенной скорости деструкции НЦ (рис. 1.8) следует уравнению

$$\frac{w}{H_0^{0.5}} = 10^{6.53 \pm 0.29} \exp \left(-100000 \pm \frac{2000}{RT} \right) (\text{разрыв/моль НЦ} \cdot \text{с}).$$

Температурная зависимость приведенной скорости деструкции близка к таковой для денитрации ($E = 100,8$ кДж/моль). Но деструкция НЦ идет медленнее. Зависимость скорости деструкции от концентрации кислоты оказывается более слабой, чем в случае денитрации. Коэффициент пропорциональности между $\lg W$ и H_0 близок к 0,5. Такой же закон характерен для гидролиза целлюлозы в серной кислоте. Но целлюлоза гидролизуется в сравнимых условиях почти на 3 порядка быстрее. Поэтому наблюдаемое снижение СП НЦ в условиях нитрования обусловлено в основном гидролизом исходной целлюлозы в серно-азотной смеси. Избежать падения СП в этих условиях нитрования целлюлозы практически невозможно.

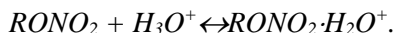
Гораздо меньшая скорость деструкции НЦ по сравнению с целлюлозой (рис. 1.8) может быть связана с ингибирующим влиянием электроотрицательных заместителей на реакцию протонирования ацетальной связи.

При протекании кислотного гидролиза в среде нитроэфира, а именно этот случай реализуется при гетерофазном превращении НЦ, влияние его строения на скорость наиболее ощутимо. Скорость гидролиза тем выше, чем ближе нитратные группы находятся друг к другу, чем сильнее индуктивное воздействие соседних заместителей. НЦ ведет себя как типичный НЭ в отношении механизма химических превращений под действием серной кислоты [26, 63], кинетически ведущей реакцией является разрушение протонированной формы НЭ. Отношение $\lg W/H_0 < 1$ связано с особенностями диссоциации кислоты и протонирования эфира в ней, а также с активным участием воды в кинетически ведущей стадии гидролиза по следующей схеме:

Денитрация кислот:



Протонирование НЭ:



Реакция:



Кислотный катализ гидролиза в разбавленной кислоте при ее концентрации меньше 0,5 % практически не ощутим. Длительная кислая варка НЦ ($N = 13,3$ %) при 368–371 °К в 0,5 % H_2SO_4 в течение 10–80 ч не приводит к ощутимой потере азота за счет денитрации. За 10 ч потеря составляет 0,2 %, за 80 ч – не более 0,9 %, что соответствует потере азота на величины 0,04 и 0,1 % соответственно. При получении новых видов нитратов целлюлозы с регулируемыми вязкостными характеристиками необходимо учитывать возможные потери азота в процессе длительной стабилизации. Влияние природы кислоты на скорость денитрации НЦ оказывается более сложным.

Имеющиеся немногочисленные сведения по химическому превращению НЦ в водных растворах азотной кислоты [29, 62, 64] при их кинетической обработке и сравнении удельных скоростей их денитрации с данными в водных растворах серной кислоты при одинаковой концентрации кислоты и кислотности среды h_0 говорят о более высокой активности азотной кислоты.

Кинетические данные по кислому гидролизу НЦ ($N=11,3\div14,0$ %) и количественные сведения по растворимости продукта гидролиза в процессе обработки НЦ в 25 % водном HNO_3 при 50 °С изучены в работе [29]. За изменением общей потери массы вещества в ходе гидролиза следили гравиметрическим методом. Полученные кинетические результаты представлены в табл. 1.2.

Исследования по кислотному гидролизу в водных растворах азотной кислоты (50–80 %) проводились на различных образцах НЦ, чтобы получить конкретные представления о влиянии природы образца (содержание азота 12,2–13,9 %, средней степени полимеризации 50–2070) на кинетику процесса денитрации и деструкции в сравнении с литературными данными (табл. 1.2).

В выбранных условиях эксперимента скорость денитрации при гидролизе НЦ на начальной стадии постоянна (рис. 1.9).

Максимальная степень превращения НЦ ($N = 12,2$ %) не превышала 8,2 % в кислоте 50 % мас. HNO_3 и около 15,9 % в 80 % HNO_3 .

Ранее было отмечено, что скорость денитрации НЦ в водных растворах серной кислоты не зависит от содержания азота в изученном диапазоне содержания азота (11,9–13,5 %). Максимальная степень превращения НЦ не превышала 1 % в кислоте 60 % H_2SO_4 [63].



Таблица 1.2

Характеристика исходных образцов НЦ и скорости их денитрации, деструкции в растворах азотной кислоты при разных температурах в сравнении с литературными данными

Образец НЦ/цел- люлоза	Содержа- ние азота, %	СП _{ср}	HNO_3 , %	H_0	$W_{уд} \cdot 10^4$ моль N/моль НЦ·с			
					20 °С	$W_{дестр} \cdot 10^8$ разрыв/моль НЦ·с, 19 °С	50 °С	60 °С
Образец № 1/РБ [62]	13,4	600	80,3	-4,66	7,94	—		95
			70,1	-4,00	2,24	—		—
			60,5	-3,46	0,14	—		—
			50,2	-2,89	0,014	—		—
			40,6	-2,39	0,0047	—		—
Образец № 2/ХЦ	12,1	50	80,0	-4,67	—	—	—	16,70
			70,0	-3,99	—	—	—	4,97
			50,0	-2,88	—	—	—	2,90
Образец № 3/ХЦ [64]	13,90	2000	81,7	-4,79	4,83 ^х	1120		
			74,5	-4,30	2,08 ^х	16,10	—	—
			69,9	3,99	0,53 ^х	2,42		
Образец №4 (ра- ми) [29]	14,0	—	25,0	-1,57	—	—	0,0067	—
Образец № 5 (рами) [29]	11,3	—	25,0	-1,57	—	—	0,0097	—

Примечание: х) – значения $W_{уд}$ рассчитаны из экспериментальных данных, полученных при 19 °С.

Известно, что скорость кислотного гидролиза нитроэфиров (НЭ) [2] увеличивается с ростом H_0 (функции кислотности) [69]. HNO_3 проявляет себя в этом отношении аномально.

При протекании процесса в среде НЭ, вероятно, именно из-за параллельной реакции этерификации происходит существенное снижение скорости кислотного гидролиза, когда соотношение между водой и кислотой меньше 1, т. е. концентрация $HNO_3 \geq 85$ % мас. [64].



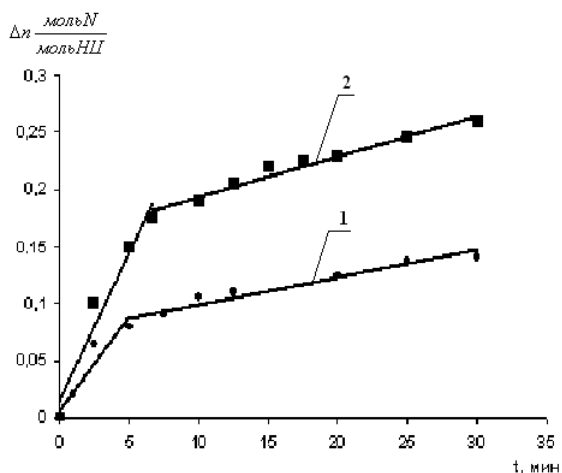


Рис. 1.9. Кинетика денитрации HI ($N = 12,2\%$) в водном растворе азотной кислоты при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 – 50% HNO_3 ; 2 – 70% HNO_3

Особенностью гетерофазного превращения HI под действием HNO_3 является гораздо более сильная зависимость скорости реакции от концентрации кислоты в сравнении с серной кислотой (рис. 1.10).

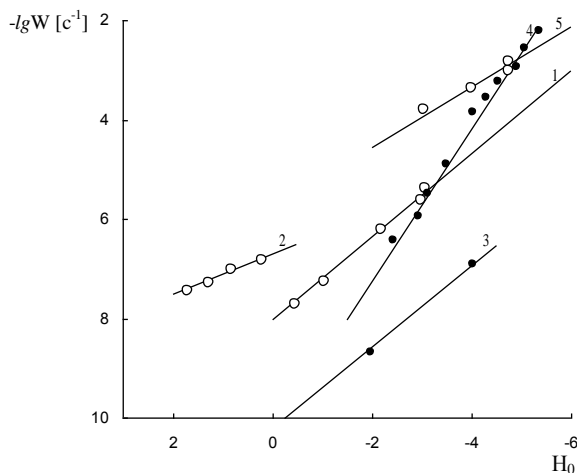


Рис. 1.10. Зависимость скорости денитрации HI от функции кислотности H_2SO_4 (3) и HNO_3 (4) при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; HNO_3 – (5) при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Прямая 3 рассчитана исходя из температурной зависимости скорости по данным [63]. Экспериментальные результаты по влиянию концентрации H_2SO_4 получены при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) и $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2) [14, 63]



Формальный порядок по кислоте выше единицы при 20 °С: $lgW/H_0 = 1,5$. Это отношение в 2 раза выше, чем при превращении НЦ в водных растворах H_2SO_4 [102]. При $H_0 = -5$ (86 % HNO_3) разница в скоростях с серной кислотой достигает двух порядков величины. При экстраполяции зависимости lgW от H_0 в сторону разбавленных кислот при 20 °С получается, что реакционная способность кислот HNO_3 и H_2SO_4 становится одинаковой только при $H_0 = 0$ (рис. 1.10).

Слабая зависимость скорости денитрации от функции кислотности при 60 °С связана, видимо, со снижением активности кислоты из-за ее частичного разложения при температуре ≥ 60 °С. Исследовано влияние разбавления кислоты, m/v и температуры на скорость процесса, при этом установлено, что скорость распада раствора HNO_3 (61,7–98,4 % мол.) при 60,8–128,5 °С определяется разложением N_2O_5 и описывается следующим уравнением [70]:

$$K = 4,8 \cdot 10^9 \cdot \exp(-110040/RT), \text{ с}^{-1}.$$

Высокая химическая активность азотной кислоты по сравнению с серной кислотой в отношении денитрации НЦ может быть обусловлена особенностями ее диссоциации и протонирования НЦ в среде нитроэфира (НЭ) из-за разной растворимости кислоты в НЦ, а также различной сорбционной способностью по отношению к воде. В этом случае в среде НЭ образуется комплекс с двумя молекулами кислоты при 20 °С [62]. Особенностью диссоциации азотной кислоты в НЭ в присутствии воды при более высоких температурах является, по-видимому, то, что для образования наиболее активной протонированной формы необходим ассоциат другого вида с одной молекулой кислоты. Содержание таких комплексов с ростом концентрации кислоты и температуры увеличивается по-разному. В первом случае явно сильнее, чем во втором.

Влияние температуры на кинетику денитрации исследовано в работе [52] в 80,6 % HNO_3 на образце НЦ ($N=13,4$ %) при 20–60 °С. Все экспериментальные результаты по действию HNO_3 ($W/h_0^{1,5}$) и серной кислоты ($W/h_0^{0,8}$) [14] описываются единой температурной зависимостью скорости в области относительно низких температур, если оперировать ее приведенным значением к соответствующей кислотности среды (рис. 1.11):

$$W/h_0^x = 10^{8,4} \cdot \exp(-104500/RT) \text{ атом } N/\text{моль НЦ} \cdot \text{с}.$$



На эту зависимость (кривая 1, рис. 1.11) хорошо накладываются экспериментальные данные по денитрации НЦ ($N=13,4\%$) в водных растворах HNO_3 (40–85,5 %) [62] при 20 °С, а также данные по денитрации НЦ ($N = 11,8 \div 14\%$) при 50 °С в 25 % HNO_3 [29].

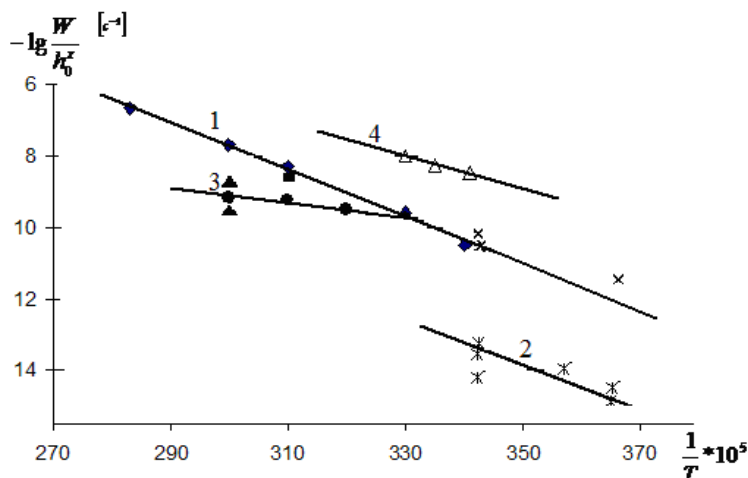
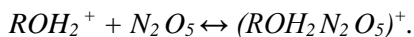


Рис. 1.11. Температурная зависимость приведенной скорости денитрации НЦ в водном растворе серной кислоты (1) [63]; в азотной кислоте: ■ – [64]; ▼ – [29]; ▲ – экспериментальные данные при 60 °С (50–70 % HNO_3); 2 – деструкции НЦ в водном растворе HNO_3 ; 3 – денитрации НЦ в водном растворе HNO_3 [62]; 4 – денитрации в 45 % серно-азотной смеси ($H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$) [11]

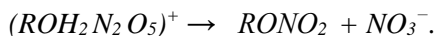
При температуре выше 30 °С приведенные скорости в 80,6 % азотной кислоте оказываются меньше ожидаемых, если исходить из данных для низкотемпературной зависимости скорости процесса.

Полученные и обобщенные кинетические данные по денитрации НЦ свидетельствуют о специфике действия HNO_3 в отличие от других кислот, заключающейся в сильной конкуренции обратной реакции этерификации.

В предложенном ранее механизме этерификации спиртов и целлюлозы предусматривается также участие азотного ангидрида и образование протонированных форм НЭ [60]:



На заключительной стадии этерификации протонированные формы взаимодействуют с нитрат анионом с образованием НЭ и азотной кислоты:



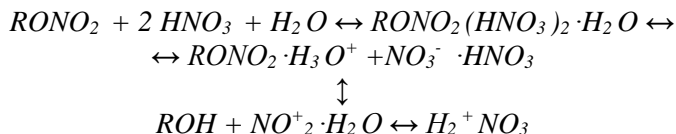
В наиболее явной форме конкуренция проявляется в прекращении денитрации НЦ ($N = 13,4 \%$) при концентрации $HNO_3 \geq 94 \%$ мас. [62]. Аналогичную картину обнаружили при гидролизе органических нитроэфиров (НЭ) (неполимеров) в условиях протекания его в среде самого НЭ [4]. Вклад реакции этерификации при денитрации НЦ минимальный на начальном этапе гидролиза, когда содержание ОН-групп в молекуле сравнительно невелико при $H_0 \geq -4,5$, поскольку при $20^\circ C$ скорость этерификации целлюлозы меньше денитрации ТНЦ примерно в 5 раз. Снижение скорости денитрации обусловлено преимущественно уменьшением наиболее реакционноспособного нитропроизводного целлюлозы – ТНЦ. При протекании кислотного гидролиза в среде НЭ этот случай реализуется именно при гетерофазном превращении НЦ [14, 63], влияние его строения на скорость весьма ощутимо [2, 3]. Скорость процесса тем выше, чем сильнее индуктивное воздействие соседних заместителей. Из известной зависимости $lgK = f(\delta_{ср}^*)$ для гидролиза жидких НЭ под влиянием HNO_3 [2] ожидаемое соотношение скоростей денитрации ТНЦ и ДНЦ составляет примерно 5 раз, ДНЦ и МНЦ также примерно 5 раз. Однако реальная скорость превращения НЦ с различным содержанием азота (12,2–13,9 %) под действием азотной кислоты показывает близкую величину (табл. 1.2.), что связано, очевидно, со структурно-химической неоднородностью образцов.

До достижения $[N]_{равн} = 1$, что соответствует образованию мононитрата целлюлозы (МНЦ) в случае взаимодействия с 78% HNO_3 (состав – $HNO_3 \cdot H_2O$), до $[N]_{равн} = 2$, что соответствует образованию динитрата с кислотой 87% (состав – $2 HNO_3 \cdot H_2O$) при $20^\circ C$. В этом случае в среде НЭ образуется комплекс с двумя молекулами кислоты [62].

Расчетные оценки энергии активации реакций распада протонированных форм НЭ близки между собой и составляют величину 100–122 кДж/моль, что близко к величине энергии активации кислотного гидролиза НЭ и НЦ. На основании обобщенных данных [62, 64]



по кислотному гидролизу механизм денитрации НЦ под действием азотной кислоты можно представить в виде схемы



Особенностью диссоциации серной кислоты в НЭ в присутствии воды является, по-видимому, то, что для образования наиболее активной протонированной формы необходим ассоциат другого вида с одной молекулой кислоты. Содержание таких комплексов с ростом концентрации кислоты увеличивается по-разному. В первом случае явно сильнее, чем во втором.

НЦ ведет себя как типичный НЭ в отношении механизма химических превращений под действием серной кислоты [26, 63], кинетически ведущей реакцией является разрушение протонированной формы НЭ. Отношение $lg W/H_0 < 1$ связано с особенностями диссоциации кислоты и протонирования эфира в ней, а также с активным участием воды в кинетически ведущей стадии гидролиза.

Скорости кислого гидролиза НЦ меньше почти на 2 порядка значений для НЭ при гомогенном гидролизе [2–4]. Вероятно, это связано с изменением свойств среды.

Деструкцию НЦ при действии азотной кислоты (69,9–81,7 % мас.) исследовали на примере НЦ ($N=13,9$ %) при 0,6–19 °С (рис. 1.12). Скорость деструкции НЦ при достижении степени превращения ≥ 1 существенно уменьшается при 19 °С. В случае кислоты 69,9 % мас. скорость деструкции НЦ на всем протяжении опыта постоянна, а для 74,5 % кислоты наблюдается переход на вторую стадию при степени деструкции 1,2 разрыва макромолекул. Характерной особенностью кинетики деструкции для кислоты 86,9 % является остановка процесса деструкции после достижения степени превращения 1,5 разрыва макромолекул. Денитрация НЦ ($N=13,9$ %) в этих условиях за 15 мин действия кислоты составляет 1,395 моль N /мольНЦ ($W=15,5 \cdot 10^{-4}$ моль N /мольНЦ \cdot с), т. е. содержание азота в НЦ снижается до значения 9,3 %. Это означает, что здесь с большей скоростью (почти на 2 порядка) идет процесс этерификации МНЦ, нежели его денитрация и деструкция.



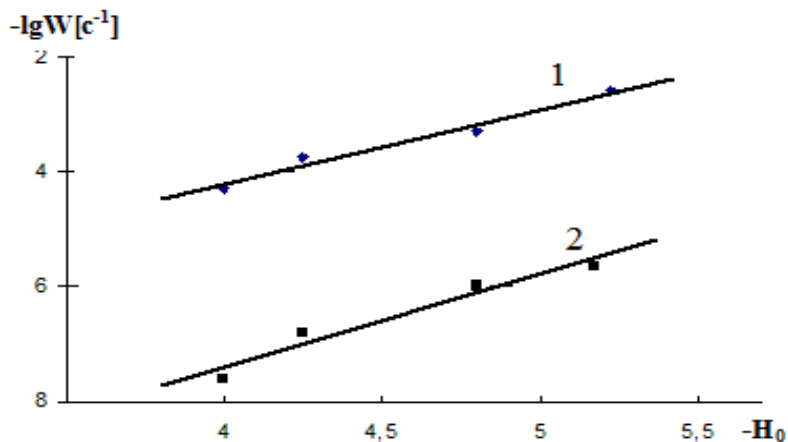


Рис. 1.12. Концентрационная зависимость скорости денитрации (1) и деструкции (2) НЦ ($N=13,9\%$) в водных растворах азотной кислоты при $19\text{ }^{\circ}\text{C}$

Отличительной особенностью деструкции НЦ в водных растворах HNO_3 в сравнении с аналогичной зависимостью для серной кислоты является сильная зависимость скорости деструкции НЦ от концентрации кислоты. Коэффициент пропорциональности между $\lg W$ и H_0 близок к 1,4 при $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1.12):

$$-\lg W_{19} = 13,3 + 1,4H_0 \quad (r = 0,997).$$

Известно, что для серной кислоты зависимость скорости деструкции НЦ ($N = 13,4\%$) от концентрации кислоты отмечается существенной слабейшей при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]:

$$-\lg W_{60} = 9,2 + 0,5H_0 \quad (r = 0,996),$$

где r – коэффициент корреляции.

Закономерности гидролиза целлюлозы в большом диапазоне концентрации азотной кислоты не изучены, но в известной области концентраций (5–54 % мас.) [68] наблюдается аномально сильная концентрационная зависимость в сравнении с гидролизом целлюлозы в серной кислоте.

Особенностью кислого гидролиза НЦ в водных растворах HNO_3 является температурная зависимость приведенной скорости деструкции при низких температурах ($0,6\text{--}19\text{ }^{\circ}\text{C}$):



$$W/h_0^x = 10^{5,22} \exp(-104200/RT), c^{-1}.$$

Отличительной особенностью действия азотной кислоты является то, что деструкция НЦ в процессе гидролиза протекает медленнее денитрации почти на 3 порядка в изученном интервале температур (рис. 1.11). Следует отметить, что зависимость скорости деструкции НЦ в водных растворах азотной кислоты (от кислотности среды) существенно отличается от аналогичной зависимости для серной кислоты (10–50 % мас.) [26]. По-видимому, в кинетически ведущей стадии участвует 2 молекулы азотной кислоты, где определяющей стадией гидролиза является протонированная форма гликозидной связи.

Гораздо меньшая скорость деструкции НЦ по сравнению с целлюлозой (на 2,5 порядка) может быть связана с ингибирующим влиянием электроотрицательных заместителей на реакцию протонирования ацетальной связи. Подобный же эффект наблюдается на производных целлюлозы [71], нитрате целлюлозы под действием серной кислоты [26, 63].

С целью установления зависимости между условиями гидролитического превращения НЦ в водных растворах азотной кислоты и свойствами продуктов гидролиза изучены кинетические закономерности гидролиза и проведен анализ структурных свойств нитратов.

На начальных стадиях процесс кислотного гидролиза (рис. 1.9) протекает с наибольшей скоростью, при этом денитрация и деструкция НЦ происходят с участков макромолекул, расположенных в аморфной области, легкодоступных для гидролизующего реагента. На стадиях процесса, протекающего с меньшей скоростью, гидролиз осуществляется с плотноупакованных участков макромолекул.

В табл. 1.3 представлено отнесение полос поглощения в ИК-спектре исходного образца НЦ с содержанием азота 12,2 %. Отнесение полос нитратных групп в ИК-спектре НЦ идентифицировано достаточно надежно в ряде работ [18, 72]. Полосу 2922 см^{-1} в ИК-спектре исходного образца следует связывать с составной частотой $\nu_a(NO_2 + \nu_s(NO_2))$, усиленной резонансом Ферми (РФ) с полосой $\nu_a(CH_2)$.

В области поглощения антисимметричных валентных колебаний $\nu_a(NO_2)$ наблюдается широкая полоса с максимумом $1654,57\text{ см}^{-1}$. Полоса $1279,92\text{ см}^{-1}$ характеризует симметричные валентные колебания $\nu_s(NO_2)$. Отнесение полос $837,65\text{ см}^{-1}$ и $748,13\text{ см}^{-1}$ к колебаниям нитратной группы – валентному $\nu(N-O)$ и веерному



$\gamma_w(NO_2)$ соответственно – хорошо согласуется с литературными данными.

Таблица 1.3

Отнесение полос в ИК-спектре исходного коллоксилина

Частота, см ⁻¹	Отнесение
3435,38	$\nu(OH)(OH...OH)$
2966,66	$\nu_a(CH_2)(PФ)$
2922,25	$\nu_s(CH_2), (\nu_a(NO_2) + \nu_s(NO_2))(PФ)$
1654,57	$\nu_a(NO_2)$
1428,98	$\delta(COH)$
1382,90	$\delta(CH)$
1279,92	$\nu_s(NO_2)$
1162,10	$\nu(C-O)$
1067,20	пиранозный остов
837,65	$\nu(N-O)$
748,13	$\gamma_w(NO_2)$
688,22	пиранозный остов

Отнесение полос колебаний гидроксильных групп. В области 3300–3600 см⁻¹ в ИК-спектре НЦ наблюдается полоса валентных колебаний $\nu(OH)$ в виде широкой полосы сложного контура. Она принадлежит гидроксильным группам НЦ, участвующим в образовании водородных связей. Наиболее вероятными акцепторами протонов являются нитратные группы, сами *ОН*-группы и кислородные атомы *O*₅ пиранозных циклов. Поглощение с максимумом при 3435 см⁻¹ в ИК-спектре исходного коллоксилина характеризует межмолекулярную водородную связь типа *ОН...ОН* и внутримолекулярную водородную связь *O*₃*H* ... *O*₅... соседних глюкопиранозных циклов. Полоса 1428,98 см⁻¹ относится к деформационному колебанию $\delta(OH)$.

Отнесение полос глюкопиранозного остова. Полоса 1382,9 см⁻¹ в ИК-спектре исходного образца может быть отнесена к деформационному $\delta(CH)$ колебанию. Серия полос в области 1200–1000 см⁻¹ свя-



зана с валентными колебаниями $\nu(C-O)$, причем судя по значительному дихроизму, полосу $1162,1 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям гликозидной связи.

В табл. 1.4 дано отнесение полос в ИК-спектре образца после кислотного гидролиза в 50 % кислоте.

В области колебаний $3300 - 3600 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются изменения. Повышение частоты максимума $\nu(OH)$ (с $3435,38$ до $3458,56$), т. е. сдвиг полосы в область более высоких частот, свидетельствует об ослаблении гидроксильных связей. Полоса становится шире, она симметрична относительно максимума ($a/b = 1,1$). Величина оптической плотности полосы $\nu(OH)$ $A = 0,213$. Это говорит о том, что происходят изменения межмолекулярных взаимодействий в структуре обработанного кислотой коллоксилина.

Таблица 1.4

Отнесение полос в ИК-спектре НЦ, обработанного 50 % азотной кислотой в течение 2 ч

Частота, см^{-1}	Отнесение
3458,56	$\nu(OH)(OH...OH)$
2957,14	$\nu_a(CH_2)(P\Phi)$
2920,82	$\nu_s(CH_2), (\nu_a(NO_2) + \nu_s(NO_2))(P\Phi)$
1651,07	$\nu_a(NO_2)$
1432,74	$\delta(COH)$
1368,56	$\delta(CH)$
1279,95	$\nu_a(NO_2)$
1170,18	$\nu(CO)$
1069,53	пиранозный остов
837,49	$\nu(N-O)$
748,13	$\gamma_w(NO_2)$
689,03	$\delta(NO_2)$, пиранозный остов



В табл. 1.5 дано отнесение полос в ИК-спектре образца НЦ после гидролиза в 70 % кислоте при 60 °С.

Видно, что полоса колебаний гидроксильных групп $\nu(OH)$ сдвигается влево – в область более высоких частот, что свидетельствует об ослаблении гидроксильных связей. Полоса менее симметрична относительно максимума ($a/b = 0,85$). Возрастает величина оптической плотности полосы $\nu(OH)$ $A = 0,314$.

Сравнительная характеристика результатов обработки данных по ИК-спектрам коллоксилина и гидролизованных образцов НЦ представлена в табл. 1.6.

Таблица 1.5

Отнесение полос в ИК-спектре НЦ после обработки в 70 % азотной кислоте в течение 2 ч

Частота, см ⁻¹	Отнесение
3445,09	$\nu(OH)(OH...OH)$
2950	$\nu_a(CH_2)(P\Phi)$
2917,69	$\nu_s(CH_2), (\nu_a(NO_2) + \nu_s(NO_2))(P\Phi)$
1650,93	$\nu_a(NO_2)$
1428,50	$\delta(COH)$
1379,24	$\delta(CH)$
1280,08	$\nu_a(NO_2)$
1162,90	$\nu(CO)$
1069,57	пиранозный остов
837,63	$\nu(N-O)$
748,90	$\gamma_w(NO_2)$
693,30	пиранозный остов

С увеличением концентрации раствора азотной кислоты изменяются величины оптической плотности (A) валентных колебаний OH -групп, отношения D_{13829}/D_{292225} , характеризующие степень кристалличности системы, а полоса поглощения $\nu(OH)$ становится менее симметричной. Незначительные изменения наблюдаются в области поглощения ассиметричных валентных колебаний $\nu_a(NO_2)$ с максимумами 1654,57; 1651,07 и 1650,93 см⁻¹ соответственно для исходного,



образцов обработанных 50 и 70 % азотной кислотой соответственно в течение 2 ч, что свидетельствует об уменьшении в колебательных процессах вклада NO_2 -групп, связанном со снижением содержания азота в образцах коллоксилина. Очевидны изменения полос поглощения, характеризующих межмолекулярную водородную связь типа $\text{OH}\dots\text{OH}$ и внутримолекулярную водородную связь $\text{O}_3\text{H}\dots\text{O}_5$ соседних глюкопиранозных циклов, в области колебаний $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1.6

Сравнительные ИК-спектральные характеристики исходного НЦ и после кислотного гидролиза при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в области валентных колебаний OH

Образец НЦ	$\nu(\text{OH})_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	A	a/b	$D_{13829} / D_{2922,25}$
Исходный коллоксилин	3435,38	0,122	1	0,859
НЦ после гидролиза в 50 % HNO_3	3458,56	0,213	1,1	0,971
НЦ после гидролиза в 70 % HNO_3	3445,09	0,314	0,85	0,8235

Имеющиеся различия в конформации пиранозных циклов и интенсивности меж- и внутримолекулярных связей несомненно оказывает влияние на свойства нитратов целлюлозы, в частности на способность к растворимости.

В образце НЦ, полученном при кислотном гидролизе в 70 % кислоте, деструкция произошла за счет вторичных окислительных реакций, сопутствующих гидролизу. Эти данные согласуются с результатами анализа ИК-спектров; степень упорядоченности НЦ после гидролиза в 70 % азотной кислоте ниже, чем у образца, полученного при гидролизе 50 % раствором азотной кислоты.

Таким образом, использовать прием химической обработки НЦ в 70 % азотной кислоте при $60\text{ }^\circ\text{C}$ нецелесообразно для получения однородных качественных продуктов с высокой степенью растворимости в этиловом спирте.

Особенности окислительных процессов, сопутствующих кислотному гидролизу. Сравнительно высокая реакционная способность азотной кислоты по сравнению с серной кислотой, очевидно, связана с ее окисляющей функцией. По данным Демару [29], содержание азота в НЦ (11,3–14 %) слабо влияет на начальную скорость денитрации



в 25 % HNO_3 (НЦ получены в среде азотная кислота – уксусный ангидрид – уксусная кислота) – на начальной стадии гидролиза низкоазотного НЦ ($N = 11,3$ %) характерны большая скорость денитрации при 50 °С (в 1,5 раза) и скорость растворения (в 2 раза) в сравнении с высокоазотными образцами НЦ. Однако разложение НЦ в HNO_3 сопровождается ускорением, оно наступает тем раньше, чем ниже содержание азота в НЦ за счет реакций под действием накапливающейся HNO_3 и продуктов ее распада. Скорость денитрации низкоазотного НЦ на последующих этапах возрастает уже в 6 раз. Потеря азота в низкоазотном НЦ составляет в ходе гидролиза (168 ч) 2,39 % (снижение азота от 11,3 до 8,91 %), для высокоазотного НЦ потеря азота составляет за 312 ч обработки 2,06 %. По-видимому, ускорение имеет ту же природу, что и в водных растворах серной кислоты. О развитии окисления при кислотном гидролизе НЦ свидетельствуют спектральные данные и результаты по газовой выделению [26].

Вид УФ-спектра жидкой фазы несколько меняется в зависимости от природы исследуемого образца НЦ, содержания в нем окисленных примесей и кислотности среды. С увеличением концентрации H_2SO_4 поглощение в длинноволновой области спектра возрастает, D_{280}/D_{230} становится больше. Количество органических продуктов, растворяющихся в 50 % H_2SO_4 , в десятки раз выше, чем в воде. Подобная же картина отмечается и с повышением степени превращения в ходе гидролиза. Это свидетельствует о том, что денитрация сопровождается частичным окислением.

Кинетические данные по росту оптической плотности органических продуктов в коротковолновой и длинноволновой областях позволяют на основании системы уравнений получить количественные сведения о растворимости окисленной НЦ:

$$D_{(230)ф} = C_{НЭ} \times \epsilon_{230} + C_{ОК} \times \epsilon_{230},$$

$$D_{(280)ф} = C_{НЭ} \times \epsilon_{280} + C_{ОК} \times \epsilon_{280}.$$

Нитроэфирные группировки поглощают преимущественно в коротковолновой области спектра: $\epsilon = 230$ л/моль см при $\lambda = 230$ нм, $\epsilon = 9$ л/моль см при $\lambda = 280$ нм [2]. Качественный состав и коэффициенты экстинкции (ϵ) окисленных производных НЦ неизвестны. Но ими можно задаться с учетом известных спектров окисленных целлюлоз [47, 48]: $\epsilon = 100$ л/моль см при $\lambda = 230$ нм, $\epsilon = 200$ л/моль·см при



$\lambda = 280$ нм, а также низкомолекулярных карбонильных соединений, образующихся при кислотном гидролизе нитроэфиров [2].

Температурная зависимость скорости накопления окисленных продуктов в жидкой фазе не описывается в координатах уравнения Аррениуса одной прямой линией [63] (рис. 1.13). При температурах ниже 50°C она искривляется в сторону больших значений скоростей.

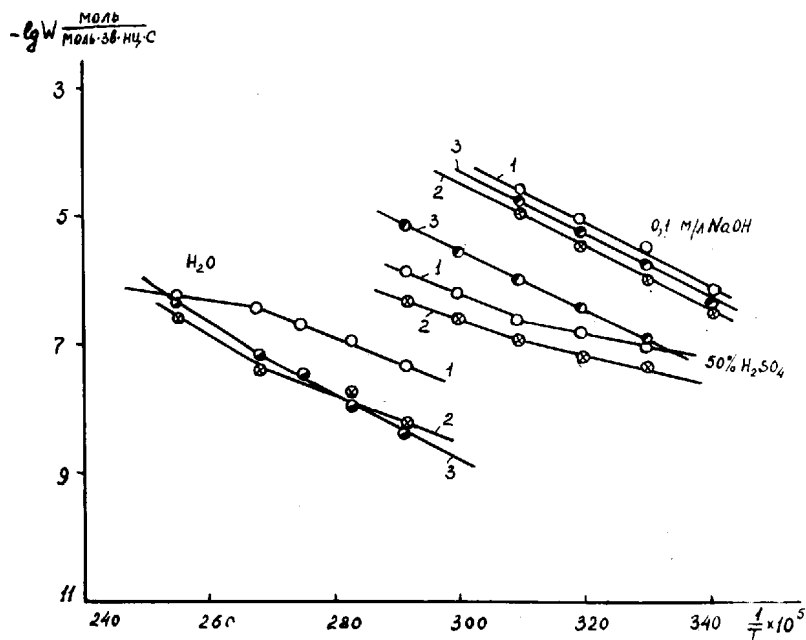


Рис. 1.13. Единая температурная зависимость скорости изменения нитроэфирных (1) и окисленных (2) соединений^{х)} в сравнении с аналогичной зависимостью для скоростей денитрации (3) в процессе гидролиза НЦ ($N=13,4\%$) в воде, в $50\% \text{H}_2\text{SO}_4$ и в $0,4\%$ растворе NaOH .

^{х)} — скорости изменения нитроэфирных и окисленных соединений приведены в виде приведенной оптической плотности раствора ($\Delta D/\Delta \tau \cdot l$) (V/m) при омылении НЦ для поглощения NO_2 при 230 нм (3) и органических продуктов при 230 нм (1) и 280 нм (2) после вычета поглощения NO_3

За счет этого при комнатной температуре поглощения от NO_3 — и от растворяющихся органических продуктов при 280 нм становятся соизмеримыми. Но скорость денитрации даже в этих условиях остается существенно большей, так как $E_{\text{NO}_3^-} \ll E_{\text{он.гр.}}$



Накопление и количественную оценку окисленных продуктов в водной фазе в процессе кислотного гидролиза НЦ в более жестких режимах можно обнаружить по росту оптической плотности при $\lambda \geq 260$ нм. Образование карбонильных соединений и карбоновой кислоты в составе продуктов, накапливающихся в кислом растворе, а также состав газов указывают на то, что основными процессами, сопровождающими превращение в водных растворах серной кислоты и HNO_3 являются окислительно-восстановительные реакции.

Неоднородность химической, молекулярной и морфологической структуры образцов НЦ после гидролиза в водных растворах азотной кислоты обуславливает более низкое значение растворимости НЦ, прозрачности растворов. Это, безусловно, связано с большей (на 2,5 порядка) скоростью протекания денитрации, нежели процесса деструкции НЦ и сопутствующих ему окислительных реакций.

Вторичные процессы, сопровождающие кислотный гидролиз НЦ в растворе 50 % H_2SO_4 при 323–363 К при $M = 1:25$, исследованы манометрическим методом по газовыделению в условиях замкнутого объема (рис. 1.14).

Состав газов при 333 К к моменту выделения $10 \text{ см}^3/\text{г}$ следующий: NO – 57 %; N_2O – 8 %; N_2 – 14 %; CO – 3 %; CO_2 – 13 %. Наблюдаемый состав газов указывает на интенсивные окислительно-восстановительные превращения при достижении степени превращения НЦ 2–3 %, которые развиваются в основном по истечении индукционного периода (рис. 1.14).

Изменение $T_{\text{инд.}}$ с температурой в 50 % H_2SO_4 описывается уравнением $lgt = 4450/T - 10,77$, где t измеряется в минутах.

Величина E процесса, ответственного за продолжительность индукционного периода, составляет 95 кДж/моль. Для газообразования характерен выход на стационарный режим, где скорость постоянна. Изменение ее (по количеству N в газах) с температурой описывается выражением

$$w_{\text{уд}} = 10^{11.02 \pm 0.74} \exp\left(-104300 \pm \frac{4800}{RT}\right) \cdot \left(\frac{\text{моль} \sum N}{\text{моль}} \text{НЦ} \cdot \text{с}\right).$$

Сопоставление скоростей разложения НЦ в замкнутом объеме на стадии интенсивных окислительно-восстановительных превращений со скоростью его гидролиза показывает, что скорость распада в замкнутом объеме в 2,5–3 раза выше (табл. 1.7).



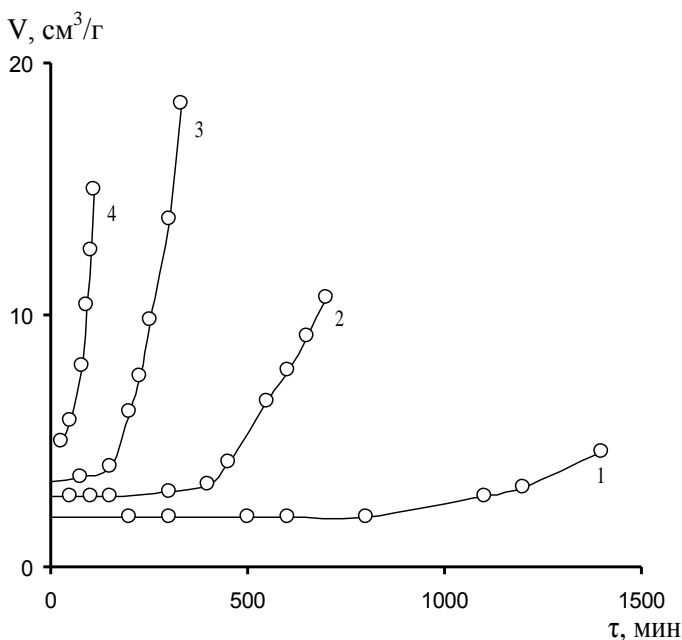


Рис. 1.14. Кинетика газовыделения системы НЦ – 50 % серная кислота при разных температурах: 1 – 50 °С; 2 – 60 °С; 3 – 70 °С; 4 – 80 °С

Больше ожидаемой получается и степень превращения, когда ее величина начинает превышать 0,2 моль $\sum N$ / моль зв.НЦ. Это может свидетельствовать о реализации еще одного параллельного пути разрушения нитроэфира через его гетеролитическое нитрозирование [73].

Накапливающиеся при гидролизе HNO_3 в присутствии легкоокисляющихся функциональных (ОН-групп) НЦ обладают ограниченной стойкостью. Распад ее ускоряется с появлением HNO_2 и NO . Под их влиянием сильно увеличивается скорость окисления за счет действия NO_2 и NO^+ [73]. Поэтому на определенном этапе кислого гидролиза наступает ускорение выделения газов в виде продуктов восстановления HNO_3 (NO , N_2O_4 , N_2 , N_2O) и окисления органических соединений (CO и CO_2).

HNO_3 способна непосредственно восстанавливаться за счет ОН групп НЦ до HNO_2 :



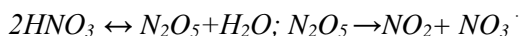
Таблица 1.7

Газовыделение при химическом превращении НЦ ($N = 13,4\%$) в $50\% \text{H}_2\text{SO}_4$ и кинетика денитрации НЦ в этих условиях

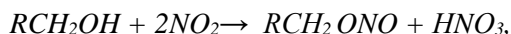
$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность опыта t , мин	Газовыделение			Гидролиз	
		$t_{\text{инд}}$, мин	$w \cdot 10^3$, моль/основомоль НЦ*с	ΣN , моль/моль НЦ	$w \cdot 10^4$, моль NO_3^- /моль НЦ*с	Количество HNO_3^* , моль/моль НЦ
50	2750	1000	0,22	0,2	0,11	0,17(0,063)
60	740	415	0,5	0,12	0,34	0,15(0,085)
	870			0,16		0,18
70	340	120	1,72	0,12	0,68	0,14(0,05)
80	128	50	5,74	0,3	1,78	0,14(0,053)
90	47	18	14,2	0,29	4,37	0,12(0,047)

Примечание: * – количество азотной кислоты, рассчитанное в конце индукционного периода.

Второй порядок реакции по HNO_3 и данные работы [74, 75] свидетельствуют в пользу первичного развития взаимодействия по пути равновесного превращения HNO_3 в N_2O_5 :



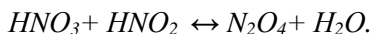
Этот путь разложения HNO_3 способен сильно ускоряться при наличии легкоокисляющихся функциональных групп в НЦ:



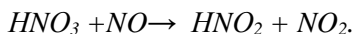
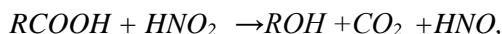
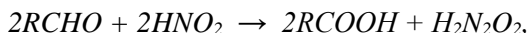
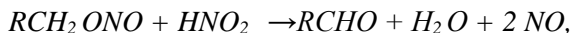
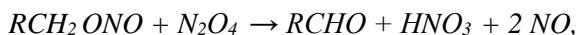
Данный процесс оказывается кинетически ведущим на начальной стадии окисления:



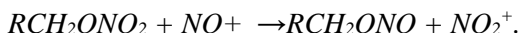
Далее восстановление HNO_3 быстро самоускоряется за счет автокатализа образовавшейся HNO_2 :



Азотистая кислота является катализатором процессов окисления нитритов, альдегидных и карбоксильных фрагментов НЦ по следующей схеме [76, 77]:

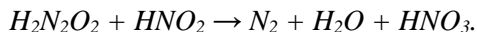
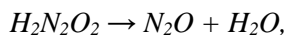


Накопление (NO^+) и HNO_2 должно способствовать увеличению скорости разрушения НЦ за счет параллельной (с гидролизом) реакции нитрозирования [12] по схеме



Гетеролитическое окисление протекает дальше, по-видимому, ввиду склонности карбонильных соединений к превращениям с первичным присоединением по двойной связи [73, 76].

Накопление N_2 и N_2O в продуктах окисления НЦ связано с окислением альдегидных и карбоксильных фрагментов НЦ по схеме



Практическую значимость представляют результаты обработки кинетических данных [11] по денитрации пироксилина № 1 в течение 2 ч обработки при 20–30 °С высокоазотного НЦ в разбавленных серноазотных смесях, где $H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$. Рассчитанные по этим данным скорости превращения НЦ оказываются больше почти на 1,5 порядка значений, найденных по зависимости для серной кислоты. Это может быть следствием или более высокой реальной кислотности образцов из-за сильной сорбции кислоты, остающейся после нитрования, или параллельного протекания денитрации за счет реакции нитрозирования оксидами азота, которые всегда присутствуют в ОКС.



1.4. Щелочной гидролиз

Щелочной гидролиз – один из основных побочных процессов при получении НЦ, предопределяющий его химическую чистоту и эксплуатационные характеристики изделий на основе нитратов. Он реализуется на этапе содовой обработки и часто применяется в технологической практике для эффективного снижения вязкостного показателя пироксилина № 1 и пироксилина № 2 [11].

Количественные сведения о кинетике взаимодействия НЦ со щелочью различной природы, позволяющие надежно прогнозировать денитрацию и деструкцию НЦ в процессе стабилизации, ограничены. Г. К. Клименко изучал кинетику щелочного гидролиза в 5 % водном растворе Na_2CO_3 при 80 °C [15]. За 6 ч обработки НЦ ($N=13,3\%$) в этих условиях содержание азота снизилось до 12,74 %, в то время как величина средней СП уменьшилась от 550 до значения 270. При более высокой температуре ощутима потеря азота и при более низких концентрациях раствора соды (0,1 % раствор) за 2 ч обработки НЦ ($N=13,31\%$) при 100 °C содержание азота упало до значения 13,05 % [78]. В условиях обработки пироксилина № 1 ($СП_0 = 600$) при 96 °C в течение 25 ч в 0,05 % водном растворе соды средняя СП снизилась до 540, однако в этих условиях практически отсутствуют кинетические данные по денитрации [37]. В работе [79] в разных условиях изучали состав продуктов щелочного гидролиза НЦ. Основными продуктами омыления НЦ ($N=12,14\%$) при 100 °C под действием 1,5 % раствора $NaOH$ в водно-ацетоновой среде являются NO_2^- и NO_3^- . Нитрита больше в 1,5 раза.

Кинетические исследования поведения образцов НЦ ($N=11,9-13,37\%$) в водных растворах (0,08–8 % масс.) $NaOH$ при 20–50 °C [26, 80] и растворах KOH [81] подтверждают известные сведения о природе образующихся продуктов денитрации в растворе. Процесс идет преимущественно по пути элиминирования с отщеплением NO_2^- и образованием эквивалентного количества карбонильных производных НЦ. Количество NO_3^- в 3–5 раз меньше. Такое превращение НЦ хорошо согласуется с известными закономерностями щелочного гидролиза нитроэфиров (НЭ) [5–7], для которых характерны несколько параллельных путей протекания процесса по различным механизмам с сильно различающимися вкладами каждо-

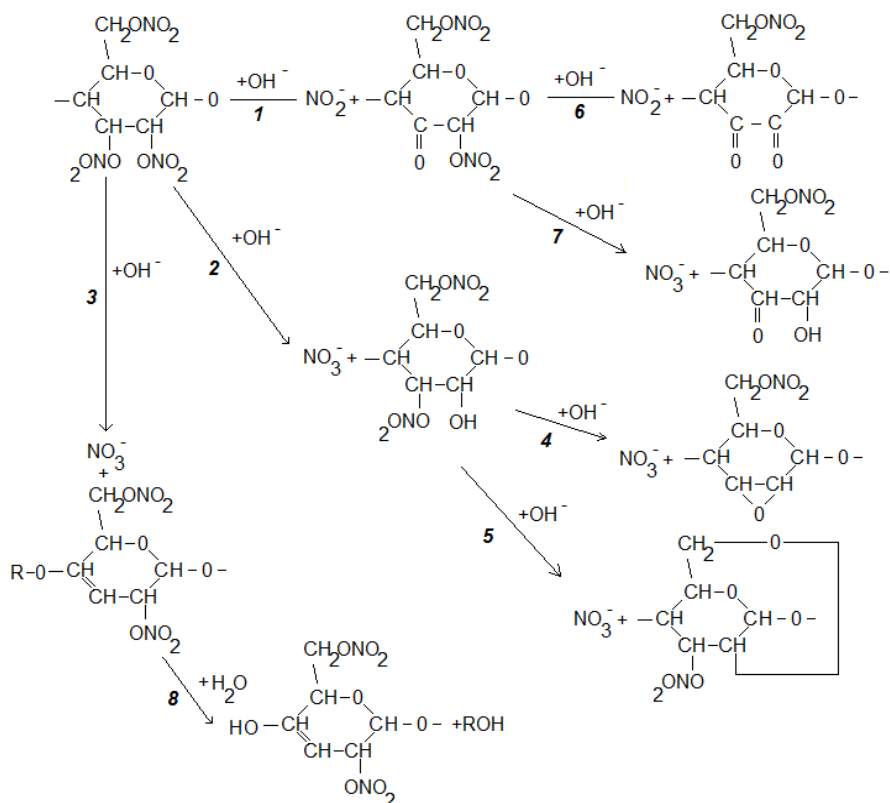


го из них в зависимости от особенностей строения вещества, взаимного расположения нитратных групп в НЭ. Выделение NO_2^- обусловлено нуклеофильным отщеплением атома водорода у α -углерода относительно реагирующей нитратной группы. Этот путь приводит к элиминированию NO_2 от нитроэфира и образованию карбонильного производного. Применительно к НЦ это основной путь превращения его ТНЦ в положениях C_2 и C_3 с образованием кетонных группировок. Параллельно идет процесс накопления NO_3^- , который может идти по разному и с образованием различных органических продуктов. Обычное нуклеофильное замещение, дающее в качестве основного продукта спирт, судя по скоростям накопления NO_3^- при щелочном гидролизе нитрогликоля (НГЛ, 1,4-бутиленгликоля (1,4-БГДН), метилнитрата (их соотношение при 80 °С составляет 30:2:10) [6–7]. Одним из основных источников NO_3^- применительно к НЦ в водных растворах $NaOH$ должно быть омыление нитратгликолевых структур, характерных для ДНЦ и МНЦ. Для них типично нуклеофильное отщепление атома водорода от гидроксила с образованием эпоксисоединений. Скорости данного процесса велики и значительно превосходят обычное замещение. Поэтому в положении C_6 следует ожидать существенно меньших значений скорости такой реакции по сравнению с положениями C_2 и C_3 .

Один возможный источник NO_3^- реакция нуклеофильного отщепления атома водорода от β -углерода относительно нитратной группы с образованием непредельных соединений. Образующаяся после отрыва NO_3^- от C_2 или C_3 двойная связь может быть ответственна за довольно интенсивное УФ-поглощение водных растворов НЦ в процессе гидролиза [80]. Наиболее вероятным местом нуклеофильной атаки β -положения в целлюлозном звене следует считать водородные атомы при ацетальной связи в положениях C_1 и C_4 . Но для перехода продукта в раствор необходима деструкция макромолекулы на мелкие фрагменты. Подобное можно представить при преимущественном протекании деструкции с конца макромолекулы.

Возможно, что образование двойной связи $C=C$ благоприятствует последующему гидролизу рядом расположенной ацетальной группировки, как показано на схеме денитрации НЦ при щелочном гидролизе.





Одна из особенностей кинетики гетерогенного щелочного гидролиза НЦ – ускорение (рис. 1.15).

Скорость возрастает слабо (в 2–3 раза) и в течение короткого времени. Поэтому для процесса характерна двустадийность. Оно, по-видимому, обусловлено протеканием с гораздо большей скоростью денитрации частично окисленной НЦ, образующейся после первичной реакции.

Порядок реакции по щелочи на начальном этапе процесса близок к единице. При 20 °С для реакции элиминирования $\lg W = -5,4 + 1,1 \lg C_{\text{OH}}$ и для реакции отщепления нитрата $\lg W = -5,9 + 1,24 \lg C_{\text{OH}}$.

На второй стадии он возрастает до 1,5: для реакции элиминирования $\lg W = -4,95 + 1,4 \lg C_{\text{OH}}$, а для реакции отщепления нитрата $\lg W = -5,33 + 1,65 \lg C_{\text{OH}}$. Отличия от единицы можно связывать с осо-



бенностями распределения OH^- между водной фазой и волокном, внутри которого протекает взаимодействие.

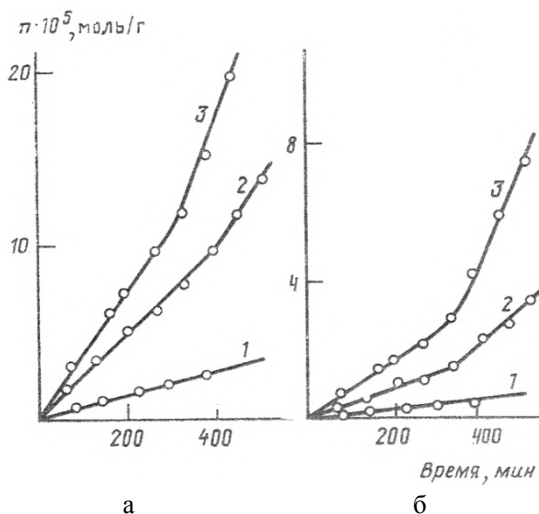


Рис. 1.15. Кинетика накопления а) $-NO_2$ и б) $-NO_3$ в водных растворах $NaOH$ при гидролизе пироксилина № 1 при 20 °С; концентрация раствора 1–0,1; 2–0,25; 3–0,5 моль/л

Щелочной гидролиз НЦ в разбавленном содовом растворе (0,04 %) идет по тем же законам, что и в водном растворе $NaOH$ (рис. 1.16). Кинетическая обработка экспериментальных результатов [15] по гетерогенному гидролизу НЦ (13,3 %) в 5 % растворе соды при 80 °С (за 6 ч обработки содержание азота в образце снизилось до 12,74 %), образца НЦ (13,3 %) в 0,1 % растворе соды при 100 °С [78], двух образцов НЦ (12,6 % и 13,3 %) в 1,7 % раствора щелочи при 100 °С (по накоплению нитрата с помощью ион-селективного электрода) [79] дает близкие значения $W_{уд}$ (рис. 1.16).

Денитрация НЦ при щелочном гидролизе протекает гораздо быстрее, чем при кислом и нейтральном гидролизе. В сравнимых условиях (80 °С, 1 Мреагент) щелочной гидролиз протекает быстрее кислого на 4,5 порядка, нейтрального – на 5,5 порядка. Поэтому в условиях содовой варки НЦ при 95–98 °С в растворе 0,04 % соды в течение 20 часов степень превращения по азоту достигает до 5 % (потеря азота – на 0,4 %, т. е. снижение азота от 13,5 до 13,1 %).



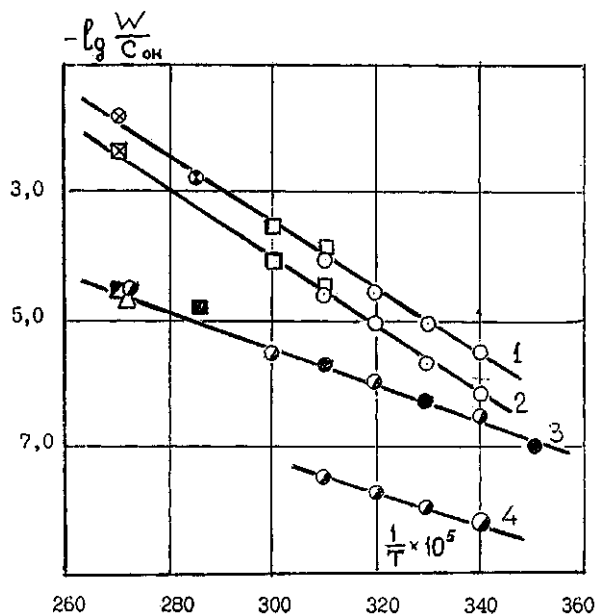


Рис. 1.16. Единая температурная зависимость приведенных скоростей щелочного гидролиза НЦ в растворе NaOH при денитрации:

1 – накопление NO_2 ; 2 – NO_3 , \square – 0,04 % мас. раствор соды; \otimes – [78]; \otimes – [15]; \boxtimes – [79]; \circ – наши данные; 3 – деструкции НЦ; \blacksquare – [15]; \triangle – [37]; \bullet – наши данные; 4 – деструкция целлюлозы [82]

Температурная зависимость скорости реакции элиминирования NO_2 характеризуется следующим выражением:

$$\frac{W}{C_{OH^-}} = 10^{11,63 \pm 0,45} \cdot \exp\left(-\frac{96000 \pm 2500}{RT}\right) \frac{\text{моль } NO_2}{\text{моль НЦ} \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

Для реакций, приводящих к выделению NO_3 , характеризуется выражением

$$\frac{W}{C_{OH^-}} = 10^{12,1 \pm 0,42} \cdot \exp\left(-\frac{102500 \pm 2300}{RT}\right) \frac{\text{моль } NO_3}{\text{моль НЦ} \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

Кинетические закономерности деструкции НЦ в растворах щелочи изучали на примере превращения пироксилина № 1 в интервале температур 16–96 °С. Достоверность полученных кинетических ре-



зультатов по щелочному гидролизу НЦ подтверждается данными независимых методов анализа (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Значения среднемассовых молекулярных масс НЦ в процессе щелочного гидролиза в 0,1 н *NaOH* при 60 °С, полученные разными независимыми методами

Образец НЦ <i>N</i> , %	Продолжительность гидролиза, мин	ММ·10 ⁻³		
		Метод ^х скоростной седиментации	Метод ГПХ	Вискозимет- рический метод
13,37	0	122	125	98
13,07	40	100	112	80
12,70	90	–	110	72
11,50	150	90	95	–

Кинетика деструкции НЦ происходит с постоянной скоростью при реализующихся степенях превращения. Деструкция идет в десятки и сотни раз медленнее денитрации и с меньшим температурным коэффициентом (рис. 1.15). Температурная зависимость скорости деструкции НЦ (*N* = 13,37 %) и НЦ (*N* = 12 %) в растворе 0,1 моль/л *NaOH* характеризуется выражением

$$\frac{W}{C_{OH}} = 10^{2,93 \pm 0,81} \cdot \exp\left(-\frac{53820 \pm 4393}{RT}\right) \frac{\text{разрыв}}{\text{моль НЦ} \cdot \text{с}} \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

В эту же зависимость хорошо укладываются скорости, рассчитанные исходя из экспериментальных данных по деструкции пироксилина № 1, полученных методом гель-проникающей хроматографии [80] в условиях содовой варки, также по снижению характеристической вязкости ацетоновых растворов НЦ (*N* = 12,2 %) и НЦ (*N* = 13,2 %) в условиях содовой варки [79, 80] (рис. 1.16).

Значение энергии активации реакции деструкции НЦ имеет близкое значение, как и для целлюлозы [82], но скорость превращения нитратных производных выше в 30–40 раз. Большая скорость деструкции НЦ в сравнении с целлюлозой хорошо укладывается в механизм, приведенный в схеме, где деструкция идет за счет прогидролизованного продукта.

В сравнимых условиях деструкция НЦ идет значительно медленнее денитрации. В изученном диапазоне температур разница в ско-



ростях достигает до двух порядков. В условиях содовой варки скорость денитрации почти на 3 порядка выше скорости деструкции. Поэтому использование содовой варки НЦ (более 20 ч) с целью снижения СП продукта нецелесообразно, так как НЦ «загрязняется» окисленными группировками (кетонные, эпокси-альдегидные).

Сделана попытка оценить количественно вклад растворенных окисленных продуктов НЦ в различных средах (рис. 1.13). Наблюдаемые скорости растворения НЦ при гидролизе, оцениваемые в количестве перешедших в раствор НЭ и окисленных фрагментов НЦ на моль звена НЦ, сравниваются со скоростями денитрации и деструкции. Скорость накопления НЭ-групп в воде оказывается на порядок выше скорости денитрации и характеризуется довольно низкой ($E \sim 15$ ккал/моль). Растворенная в воде НЦ представляет собой примеси, содержащиеся в исходном образце НЦ в виде окисленных низкомолекулярных фрагментов (максимально в пироксилине № 1 и пироксилине № 2 их может быть 1,3–2 %). В наших опытах переходит в раствор на порядок меньшее количество. Растворение в кислой среде (50 % серная кислота) (рис. 1.14) идет гораздо быстрее, чем в воде (на 1,5 порядка), но медленнее, чем денитрация (в 3–10 раз). В этих условиях уже растворяются не примеси или не столько примеси, сколько продукты окисления НЦ, следующие за гидролизом. В пользу такого предположения говорит существенно большее количество окисленных групп по сравнению с количеством НЭ-групп (всего НЭ/ОК ~ 2), чем в случае действия воды. Искривление температурной зависимости скорости накопления окисленной НЦ, видимо, связано с тем, что удельный вес окисления по отношению к денитрации различен в зависимости от температуры. Наибольшая скорость растворения окисленной НЦ наблюдается в водном растворе щелочи. Она почти на 2 порядка больше в 0,4 % растворе щелочи, чем в 50 % растворе серной кислоты. Несколько завышенная скорость накопления НЭ-групп в растворе по сравнению со скоростью денитрации обусловлена, видимо, вкладом деструкции НЦ с конца макромолекулы, который наиболее ощутим именно в щелочной среде.

Конкретный вид и состав растворяющихся органических продуктов не исследовали. Ориентировочные количественные оценки по наименьшим из возможных коэффициентов экстинкции ожидаемых карбонильных соединений показывают, что их содержание в растворе значительно уступает количеству выделившегося суммарного азотсодержащих продуктов $\sum N$.



Таким образом, кинетические результаты по гидролизу в совокупности с обобщенными данными по термическому распаду нитратов целлюлозы позволяют надежно прогнозировать превращение нитратов целлюлозы и химическую стойкость в условиях получения, эксплуатации, переработки нитратов целлюлозы и длительного хранения изделий на их основе.

Применяемая длительная кислая обработка НЦ при 368–369 К в водном растворе 0,3–0,5 % серной кислоты в течение 20–80 ч не приводит к ощутимой денитрации: для пироксилина № 1 степень превращения по азоту составляет не более 0,2 % за 20 ч обработки, а для коллоксилина – до 0,9 % за 80 ч обработки. Однако в этих условиях наблюдается ощутимая деструкция НЦ: для пироксилина № 1 – до 0,15 разрывов на макромолекулу (за 20 ч), а для коллоксилинов – до 1 разрыва на макромолекулу (за 80 ч).

Использование длительной (более 20 ч) содовой обработки нитратов целлюлозы приводит к загрязнению продукта карбонильными и кетонными функциональными группировками. Использование приема содовой обработки нецелесообразно для регулирования вязкостных характеристик высококачественных видов НЦ.

Для изготовления некоторых типов высококачественных низковязких нитратов целлюлозы регулирование вязкостных характеристик следует проводить до начала этерификации путем использования гидролизованной чистой и структурно однородной целлюлозы.

Вязкость раствора нитратов целлюлоз является одной из важнейших характеристик, которая зависит от условий подготовки исходного сырья, режимов этерификации и технологического процесса стабилизации. При одинаковом содержании азота в нитрате целлюлозы и близких молекулярно-массовых распределениях полимера вязкость раствора дает информацию о средней степени полимеризации, которая в значительной мере предопределяет физико-механические свойства нитратцеллюлозных композиций, покрытий и пленок, лаков, красок. В связи с этим практическую значимость имеют вопросы получения нитрата целлюлозы с регулируемыми вязкостными параметрами и прогнозирование эксплуатационных характеристик в процессе производства новых видов нитратов целлюлозы с заданными свойствами.

В связи с развитием направления по созданию продукции двойного назначения актуальной является проблема разработки новых видов НЦ гражданского назначения при жестких требованиях к каче-



ственным показателям, не уступающим зарубежным аналогам фирм США *RCA* и *PikcherTjubDivirhl*. Отечественные аналоги отсутствуют.

Эфиры целлюлозы ($N = 12-12,3 \%$) применяются в виде раствора биндера (смесь растворителей) концентрацией 1,2–2,3 % мас. В составе связующего в нитратцеллюлозных материалах для склеивания элементов и конструкций электронной и электровакуумной промышленности (ЭВП). Такие составы важны и необходимы в тех случаях, когда практически невозможно применять спайку или сварку изделий. НЦ для ЭВП подразделяются в соответствии с требованиями стандарта 33-№ 21 «Материалы для электроники» (США) и стандарта 2-8012-I-93pp «Нитроцеллюлоза» (США) по величине вязкости ацетонных растворов на типы 1–V 1. Отечественные аналоги также отсутствуют.

Полученные кинетические закономерности гетероненного гидролиза НЦ в щелочных средах позволяют прогнозировать химические превращения нитратцеллюлозного шлама при их утилизации, а также при химической переработке порохов с истекшим сроком хранения [83, 84]. Кинетические закономерности химического превращения НЦ в водных растворах гидроксида аммония расширяют научные данные по влиянию природы щелочного реагента на кинетику и механизм процесса гидролиза НЦ [85].

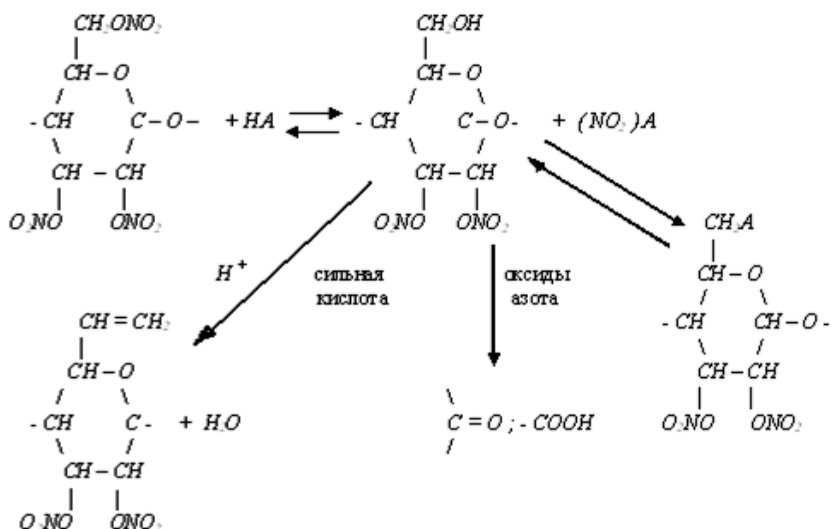


2. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОВЯЗКИХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МАЛОВОДНЫХ СРЕДАХ

2.1. Кислотный гидролиз нитратов целлюлозы

Нитраты целлюлозы в отличие от целлюлозы относительно устойчивы к действию кислот. Вступление остатков азотной кислоты в молекулу целлюлозы изменяет ее отношение к гидролизующему действию кислот, повышая устойчивость кислородных мостиков к гидролизу. Не действуя на НЦ, кислые растворы при нагревании разрушают присутствующие в ней низкомолекулярные частично нитрованные сахаристые вещества, сульфоазотные эфиры и т. д. Действие кислот на НЦ зависит в большей степени от концентрации кислоты. Так, разбавленные растворы серной кислоты с массовой долей моногидрата 0,2–0,3 % не вызывают изменения свойств НЦ даже при длительном кипячении. Этим пользуются при получении НЦ в процессе их стабилизации [1]. Было установлено, что кипячение с разбавленными растворами кислот не только не снижает содержания азота, а наоборот, даже увеличивает его вследствие удаления низконитрованных примесей. Растворы серной кислоты с массовой долей моногидрата более 20 % вызывают денитрацию НЦ даже на холоде. Концентрированные растворы минеральных кислот действуют на НЦ разрушающе. Например, 98 % серная кислота не только денитрует, но и разрушает НЦ, полностью их разрушая; при повышении температуры разложение идет до образования оксидов азота и диоксида углерода. При обработке концентрированной азотной кислотой НЦ постепенно отщепляет остатки азотной кислоты, т. е. денитруется, разрушается и превращается в растворимые в кислоте и воде соединения, одним из которых является щавелевая кислота. 100 % фосфорная кислота при температурах 15–25 °С не взаимодействует с НЦ. Кипячение в растворах 50–60 % уксусной кислоты не изменяет содержания азота в НЦ. Растворы уксусной кислоты с массовой долей моногидрата более 80 % незначительно снижают содержание азота в НЦ при нагревании. Взаимодействие НЦ с протонами кислоты (HA) является сложным процессом. Наряду с протонированием сложноэфирного кислорода с последующим разрывом связи $-ON$. Возможно протекание вторичных реакций – этерификации вновь образующихся гидроксильных групп сильной кислоты, их дегидратации и окисления оксидами азота [2].





Кислотный гидролиз НЦ является одним из основных побочных процессов, протекающих при ее получении, и во многом определяет качество готового продукта. Особенностью процесса является его гетерофазность. Он может идти на поверхности волокна, внутри него и в объеме жидкой фазы (раствор НЦ).

Рассмотренные выше работы посвящены исследованию процессов гидролиза в водных растворах кислот и щелочей, а закономерности процессов в маловодных средах практически не изучены. В работах по кислотному гидролизу в качестве катализаторов использовались азотная и серная кислоты. Исследование процессов с другими катализаторами кислотного типа также не изучены.

Известно [3], что проведение гидролиза НЦ в гомогенных условиях приводит к ускорению реакции и получению продукта более однородного по своим свойствам. Существует несколько патентов [4, 5], в которых снижение вязкости НЦ осуществляется в гомогенной среде.

2.2. Гидролитическая деструкция нитратов целлюлозы в маловодных средах

Среди промышленных марок НЦ большим потребительским спросом, в том числе и на мировом рынке, пользуются низковязкие коллоксилины для производства широкого круга лакокрасочных материалов. Молекулярная масса НЦ, характеризуемая обычно значениями



вязкости их растворов в ацетоне, является лимитирующим показателем длительности фазы стабилизации и в целом технологического процесса изготовления промышленных низковязких нитратов целлюлозы, что в конечном итоге определяет эффективность применения продукта.

В производственных условиях снижение вязкости НЦ проводят в водной среде при давлении 0,5–0,7 МПа и температуре порядка 140 °С. Длительность операции и большие энергетические затраты при высокотемпературных обработках взвеси НЦ вызывают необходимость поиска альтернативных способов регулирования их молекулярно-массовых характеристик. Вопрос является особенно актуальным при получении низковязких лаковых коллоксилинов, когда использование периодических автоклавов связано с определенными технологическими трудностями.

Вышеизложенное указывает на необходимость поиска методов, позволяющих перейти к более мягким температурным режимам обработки в сравнении с используемыми в настоящее время, а также к способам безавтоклавного снижения вязкости, что позволило бы значительно снизить производственные затраты и повысить качество получаемых НЦ. Закономерности гидролиза НЦ в водных средах достаточно подробно описаны в литературе, тогда как закономерности деструкции НЦ в маловодных средах органических растворителей представлены ограниченно.

Поиск и исследование методов снижения степени полимеризации и этерификации НЦ пироксилиновых порохов показали [6], что наиболее простым и широко используемым способом снижения молекулярной массы нитратов целлюлозы является автоклавная обработка в водной среде при давлении 0,5–0,9 МПа и температуре порядка 140 °С.

В работе [6] было изучено действие различных реагентов щелочного характера на промышленную нитроцеллюлозу с исходной приведенной вязкостью 0,5 % раствора в метилэтилкетоне 4,8 дл/г и содержанием азота 11,9 % при гидролизе. Было установлено, что наиболее интенсивно деполимеризация нитрата целлюлозы идёт под действием аминоганидина, гидразина, диметилгидразина и уротропина, которые позволяют значительно снижать вязкость растворов НЦ. Однако их действие сопровождается потемнением нитроцеллюлозы в процессе ее обработки. При этом имеет место глубокий гидролиз, в результате которого структура НЦ изменяется, образуются различ-



ного рода низкомолекулярные продукты. Более мягко действуют на НЦ мочевины и гидроксилламин. Они позволяют заметно снижать вязкость растворов нитратов целлюлозы, при этом сохраняются морфологическая структура и цвет получаемого продукта. Однако действие мочевины не приводит к снижению содержания азота. Для изучения влияния содержания гидроксилламина в исходном реакционном растворе на свойства получаемого продукта была использована пороховая крошка, полученная из ПП марки 14/7, с размерами частиц около 0,25–1 мм. Нитроцеллюлоза ПП имела исходную приведенную вязкость 0,5% раствора метилэтилкетоне 7,26 дл/г и содержание азота 12,6 %. Как показали результаты исследований, при щелочном гидролизе в растворах гидроксилламина происходит значительное снижение содержания азота нитроцеллюлозы ПП. Например, при проведении гидролиза в растворе с содержанием гидроксилламина 8 % были получены аналоги лаковых коллоксилинов по содержанию азота – 12 %. Однако при этом остается несколько завышенной степень полимеризации получаемого продукта, в связи с чем необходима его дополнительная автоклавная обработка.

Рассмотренные выше результаты исследований указывают на необходимость поиска методов, позволяющих более эффективно снижать вязкость НЦ.

2.3. Гомогенный гидролиз нитратов целлюлозы

Как известно, скорость процессов гидролиза целлюлозы и ее эфиров в гомогенной среде всегда значительно выше, чем в гетерогенной среде [7,3]. В этой связи нами исследовалась возможность понижения вязкости НЦ путем их гидролитической деструкции в среде различных органических растворителей в присутствии катализаторов. На начальном этапе была проведена оценка каталитического действия соединений различной природы (перекись водорода, гидроксид аммония, серная, ортофосфорная, хлорная и азотная кислоты) при гидролизе НЦ в гомогенных условиях [8].

В качестве исходных веществ использовали устаревший пироксилиновый порошок марки 6/7, содержащий высокоазотный пироксидин, а также коллоксилины марок ВВ и НХ. Некоторые условия и экспериментальные данные о глубине гидролитической деструкции НЦ в среде органических растворителей приведены в табл. 2.1.



Таблица 2.1

Экспериментальные данные по изменению вязкости и содержания азота НЦ
в ходе гидролиза в среде органических растворителей

Марка НЦ ¹⁾	Реакционная среда (раствори- тель), мл	Катализатор, % от массы НЦ	Темпе- ратура, °С	Продол- житель- ность гидроли- за, ч	Содер- жание азота, %	Время исте- чения 2% р-ра НЦ че- рез капилляр вискозимет- ра, с
1	2	3	4	5	6	7
Коллоксиллин ВВ						48,0
--/--	ЭА, 30	$HClO_4^{2)}$ 1	70	1	–	6,2
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 1	60	1	–	8,1
Коллоксиллин НХ					11,66	81,9
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 1	60	1	–	18,0
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 2	60	2	–	5,9
--/--	ЭА, 50	$HClO_4$ 1	60	1	–	16,0
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 1	70	1	–	10,1
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 1	70	2	–	7,1
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 2	70	1	–	5,8
--/--	БА : ЭА = 50:50, 30	$HClO_4$ 1	70	2	–	7,4
--/--	БА, 30	$HClO_4$ 1	70	2	–	7,0
--/--	ЭА, 30	H_2SO_4 1	70	2	–	49,2
--/--	ЭА, 30	$H_3PO_4^{3)}$ 1	70	2	–	30,0
--/--	ЭА, 30	$HNO_3^{4)}$ 1	70	1	9,34	37,7
--/--	ЭА, 30	$H_2O_2^{5)}$ 1	70	7	10,93	41,4
--/--	ЭА, 30	H_2O_2 5	70	7	10,04	30,8
--/--	ЭА, 30	H_2O_2 10	70	7	9,48	18,8
--/--	ЭА, 30	$NH_4OH^{6)}$ 10	70	4	6,14	32,7
Устаревший ПП марки 6/7					13,10	210,0
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 1,0	60	2	–	80,0
--/--	ЭА, 50	$HClO_4$ 1,0	60	2	–	70,0
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 2,0	60	1	–	38,2
--/--	ЭА, 30	$HClO_4$ 2,0	60	2	–	9,1



Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 2,0	60	3	–	7,1
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 3,0	60	1	–	12,2
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 3,0	60	2	–	6,3
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 2,0	50	2	–	71,4
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 1,0	70	1	–	30,1
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 1,0	70	2	–	12,0
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 1,0	70	3	–	5,1
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 2,0	70	1	–	16,5
–/–	ЭА, 30	$HClO_4$ 2,0	70	2	–	6,1
–/–	ЭА, 50	$HClO_4$ 1,0	70	2	–	40,0

Примечания: ¹⁾ – навеска НЦ для всех опытов 5 г;

²⁾ – в виде 55 % водного раствора;

³⁾ – в виде 65 % водного раствора;

⁴⁾ – в виде 70 % водного раствора;

⁵⁾ – в виде 33 % водного раствора;

⁶⁾ – в виде 24 % водного раствора.

Как видно, ослабление интенсивности межмолекулярного взаимодействия и снижения роли диффузионной составляющей процесса путем растворения НЦ приводит к существенному ускорению их гидролитической деструкции. Сопоставление полученных экспериментальных данных с результатами работ [9, 10] указывает на существенное ускорение в гомогенной среде как реакции гидролиза НЦ по C_1-O-C_4 гликозидной связи, так и реакции гидролиза $-C-O-NO_2$ фрагментов (омыление, денитрование НЦ), что хорошо согласуется с общепринятыми представлениями о более высокой скорости гидролиза целлюлозы и ее производных в гомогенных средах.

Природа катализатора оказывает большое влияние на степень деструкции и скорости составляющих реакций. Перекись водорода является наименее активной в ряду изученных веществ, однако при этом значительно уменьшается роль реакции омыления НЦ. Каталитическая активность кислот убывает в ряду и качественно коррелирует с их константами диссоциации ($pK_a HClO_4 \approx -8,0$; $HNO_3 \approx -1,64$; $H_3PO_4(1) \approx 2,12$).



Наблюдается слабая зависимость падения вязкости ацетоновых растворов НЦ в ходе гидролиза от среды проведения реакции (этилацетат, бутилацетат: этилацетат = 50:50, бутилацетат) поскольку значения времени истечения их растворов близки (опыты 7, 9, 10 в табл. 2.1).

Увеличение содержания катализатора в системе существенно ускоряет процессы гидролитической деструкции НЦ. Так, увеличение содержания хлорной кислоты с одного до двух процентов от массы НЦ приводит к снижению вязкости почти вдвое при прочих равных условиях. Повышение температуры проведения реакции способствует более интенсивному протеканию гидролиза. Например, повышение температуры с 60 до 70 °С приводит к снижению вязкости НЦ в 1,5–2 раза, а с 50 до 60 °С – почти в 8 раз.

Таким образом, полученные данные о протекании каталитической деструкции НЦ в маловодных средах показали перспективность использования полученных результатов с целью детального исследования закономерностей ее протекания и разработки высокоэффективной технологии НЦ.

2.3.1. Гидролиз высокоазотных нитратов целлюлозы в гомогенной среде

В данном разделе представлены результаты исследований процесса гидролитической деструкции пироксилина № 1 в этилацетате в присутствии катализаторов. Выбор этилацетата в качестве органического растворителя объясняется тем, что этот растворитель наиболее часто используется в качестве основного компонента лакокрасочных композиций. В качестве катализаторов использовались хлорная, как наиболее эффективная, и соляная кислоты в количестве от 1 до 2 % мас. по отношению к НЦ.

Деструкцию оценивали по изменению времени истечения ацетоновых растворов НЦ. В табл. 2.2–2.4 и на рис. 2.1–2.3 приведены данные по изменению характеристической вязкости пироксилина № 1 в зависимости от условий и времени проведения гидролиза.

Анализ полученных результатов показывает, что во всех опытах наблюдается снижение вязкости НЦ с увеличением продолжительности гидролиза. Наиболее интенсивно процесс гидролитической деструкции протекает при 70 °С и при использовании в качестве катализатора хлорной кислоты в количестве 0,00796 моль/л (кривая 2 на рис. 2.1).



Таблица 2.2

Условия и некоторые результаты гидролиза пироксилина № 1*
в этилацетате при 70 °С

Катализатор	Содержание катализатора в системе, моль/л (% масс.)	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч					
			0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
1. $HClO_4$	0.00398 (1,0)	0.01481	2,67	2,55	1,86	1,41	0,96	0,55
2. $HClO_4$	0.00796 (2,0)	0.02962	2,67	1,40	1,19	0,56	0,42	0,31
3. HCl	0.00398 (1,0)	0.01298	2,67	2,40	2,40	2,10	1,99	1,86
4. HCl	0.00796 (2,0)	0.02596	2,67	2,54	2,40	1,90	1,57	1,33

Примечание: * – навеска П№1–5 г.

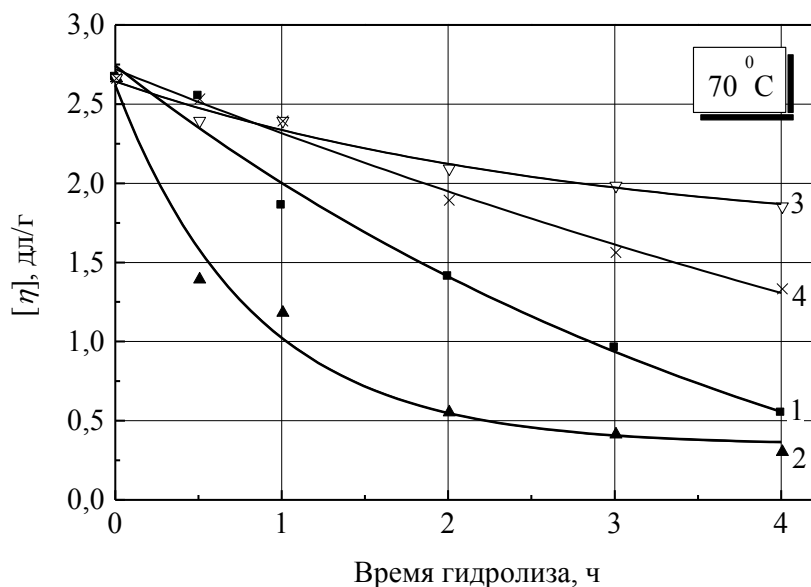


Рис. 2.1. Зависимости снижения вязкости пироксилина № 1 (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.2)

Как видно, на скорость гидролиза большое влияние оказывает содержание катализатора в системе. Так, при прочих равных условиях увеличение содержания катализатора вдвое приводит к возрастанию скорости реакции на начальных этапах (1–2 ч) примерно в 1,5 раза, а затем – в 3–4 раза (опыты 1 и 2 в табл. 2.2).



Таблица 2.3

Условия и некоторые результаты гидролиза пироксилина № 1*
в этилацетате при 50 °С

Катализатор	Содержание катализатора в системе, моль/л (% мас.)	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч					
			0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
1. $HClO_4$	0,0033 (0,5)	0,0373	2,67	2,11	2,11	2,05	2,03	1,94
2. $HClO_4$	0,0033 (0,5)	0,9260	2,67	2,20	2,16	2,14	2,06	2,00
3. $HClO_4$	0,0099 (1,5)	0,0373	2,67	2,27	2,06	1,92	1,80	1,80
4. $HClO_4$	0,0099 (1,5)	0,9260	2,67	2,40	2,27	2,02	2,02	—

Примечание: * – навеска П№ 1 – 5 г.

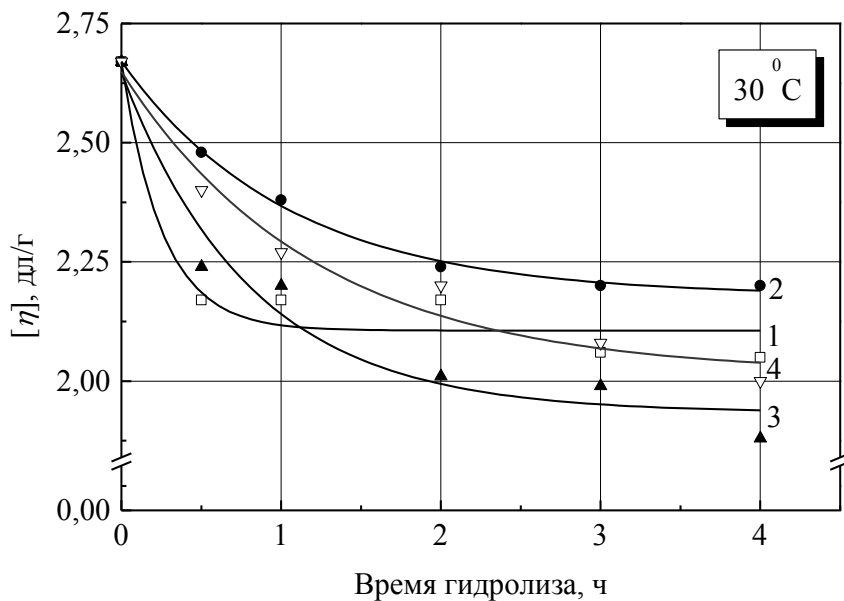


Рис. 2.2. Зависимости снижения вязкости пироксилина № 1 (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.4)



Таблица 2.4

Условия и некоторые результаты гидролиза пироксилина № 1*
в этилацетате при 30 °С

Катализатор	Содержание катализатора в системе, моль/л (% мас.)	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч					
			0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
1. $HClO_4$	0,0033 (0,5)	0,0373	2,67	2,17	2,17	2,17	2,06	2,05
2. $HClO_4$	0,0033 (0,5)	0,9260	2,67	2,48	2,38	2,24	2,20	2,20
3. $HClO_4$	0,0099 (1,5)	0,0373	2,67	2,24	2,20	2,01	1,99	1,88
4. $HClO_4$	0,0099 (1,5)	0,9260	2,67	2,40	2,27	2,20	2,08	2,00

Примечание: * – навеска П№ 1 – 5 г.

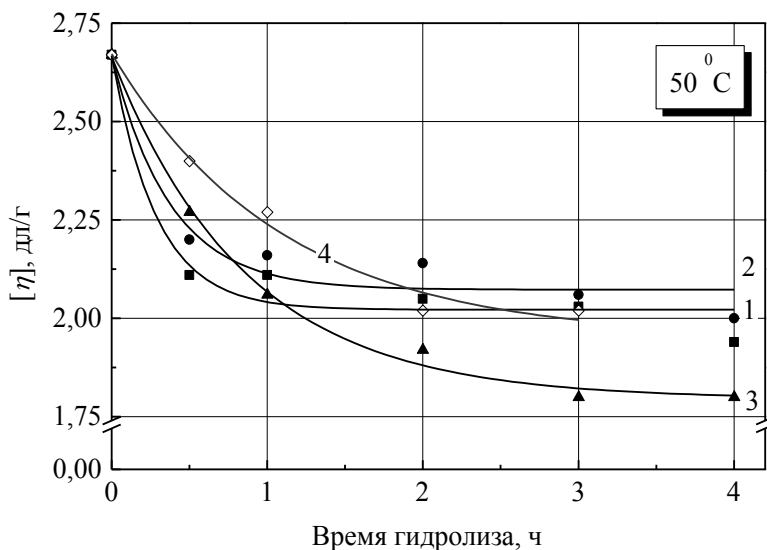


Рис. 2.3. Зависимости снижения вязкости пироксилина № 1 (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.3)

Соляная кислота катализирует процесс гидролиза значительно слабее хлорной кислоты, что демонстрируют опыты 1 и 3, 2 и 4 (табл. 2.2).

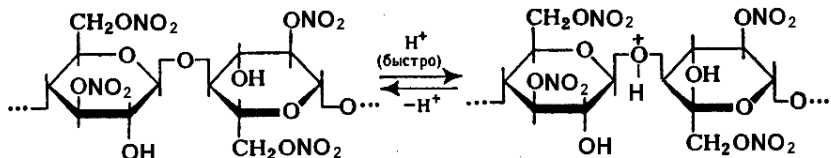
Гидролиз НЦ является сложным процессом, в котором основным является гидролиз макромолекул с разрывом 1,4 β -глюкозидных



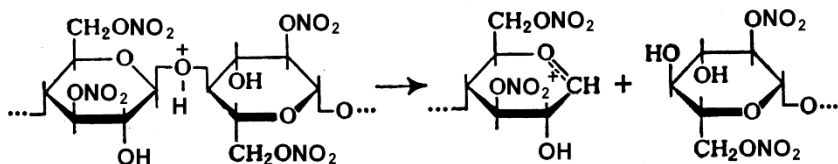
связей и гидролиз азотнокислых эфиров, осложненный окислительно-восстановительными реакциями [11].

Механизм гидролиза 1,4 β -глюкозидных связей макромолекул НЦ (деструкция), по-видимому, аналогичен механизму гидролиза целлюлозы и включает в себя следующие стадии:

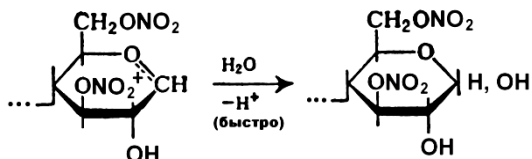
а) протонирование глюкозидного кислорода с образованием оксониевого иона:



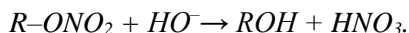
б) оксониевый ион медленно диссоциирует с образованием гликозил-катиона (наиболее медленная стадия гидролиза):



в) гликозил-катион реагирует с водой:



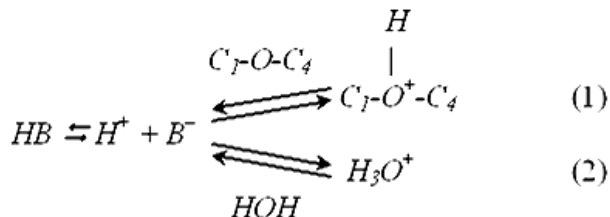
С достаточным основанием можно полагать, что снижение вязкости растворов НЦ определяется в основном гидролизом по 1,4 β -глюкозидным связям. Вместе с тем гидролиз азотнокислых эфиров представляет собой расщепление органических нитратов на спирт и кислоту и является, по существу, реакцией омыления:



Необходимо отметить, что на скорость реакции существенное влияние оказывает содержание воды в системе. При этом скорость



гидролиза повышается с уменьшением содержания воды в реакционной смеси, что можно наблюдать в опытах 1 и 2, 3 и 4 (табл. 2.3) и 1 и 2, 3 и 4 (табл. 2.4). По всей вероятности, это связано с тем, что понижается концентрация промежуточного оксониевого иона (1) вследствие протекания конкурирующей реакции образования гидроксоний-катиона (2) и смещения равновесия в системе в соответствии со схемой



Таким образом, гидролиз П№1 в условиях эксперимента протекает наиболее интенсивно в присутствии катализатора хлорная кислота (2 % мас.), при 70 °С и наименьшем содержанием воды в системе. При этом характеристическая вязкость П№ 1 снижается до уровня характеристической вязкости лакового коллоксилина за 2 ч.

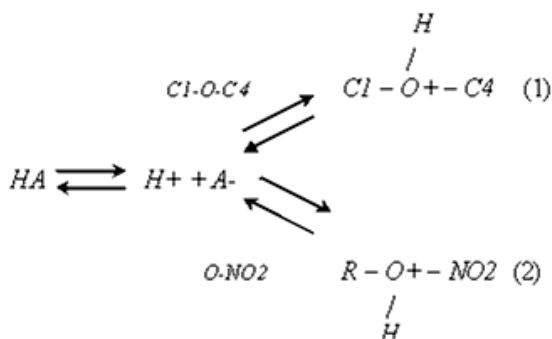
2.3.2. Гидролиз низкоазотных НЦ в гомогенной среде

В данном разделе приведены результаты гидролиза коллоксилинов различных марок в этилацетате при использовании катализаторов кислотного типа. О глубине гидролитической деструкции судили по падению вязкости ацетоновых растворов НЦ. Процесс денитрования контролировали по содержанию азота, определенному ферросульфатным методом.

В табл. 2.5–2.7 и на рис. 2.4, 2.5 и 2.7 представлены данные по изменению характеристической вязкости низкоазотных НЦ в зависимости от условий гидролиза.

Как видно из табл. 2.5, во всех опытах наблюдается понижение вязкости и содержания азота в ходе реакции, что свидетельствует как о разрыве ацетальной связи $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ полимерной цепи через промежуточную реакцию образования оксониевого иона (1), так и о протекании гидролиза по нитратным группам (2) в соответствии со схемой





Следует отметить, что при проведении гидролиза коллоксилина ВВ в среде этилацетата в присутствии хлорной кислоты был получен НЦ, частично нерастворимый в ацетоне (опыты 3 и 4 в табл. 2.5). Изменение растворимости продуктов реакции можно, вероятно, объяснить глубокой степенью гидролиза нитратных групп НЦ.

Таблица 2.5

Условия и некоторые результаты гидролиза коллоксилина ВВ*
в этилацетате при 70 °С

Катализатор	Содержание катализатора в системе, моль/л (% мас.)	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч						N, %
			0	1	2	4	6	8	
1. HCl	0,00597 (1,0)	0,01947	2,00	1,94	1,90	1,90	1,86	1,86	6,0
2. HCl	0,01194 (2,0)	0,03894	2,00	1,51	1,43	1,42	1,41	1,35	11,5
3. HClO ₄	0,00597 (1,0)	0,02222	2,00	1,86	1,86	1,85	1,85	1,85	1,0
4. HClO ₄	0,01194 (2,0)	0,04444	2,00	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83	7,0

Примечание: * – навеска НЦ – 3 г; ** – неполное растворение образцов в ацетоне.

Для получения информации о структуре образцов гидролизованного коллоксилина ВВ были исследованы Фурье-ИК-спектры. О природе ассоциации гидроксильных групп судили по характеру полосы (ее частоте, интенсивности и контуру) в области 3600–200 см⁻¹. Контуров полос очень чувствительны к меж- и внутримолекулярным взаимодействиям групп, что использовали для установления типов взаимодействия в НЦ (слабое или сильное). По интенсивности полос поглощения судили о степени этерификации НЦ.



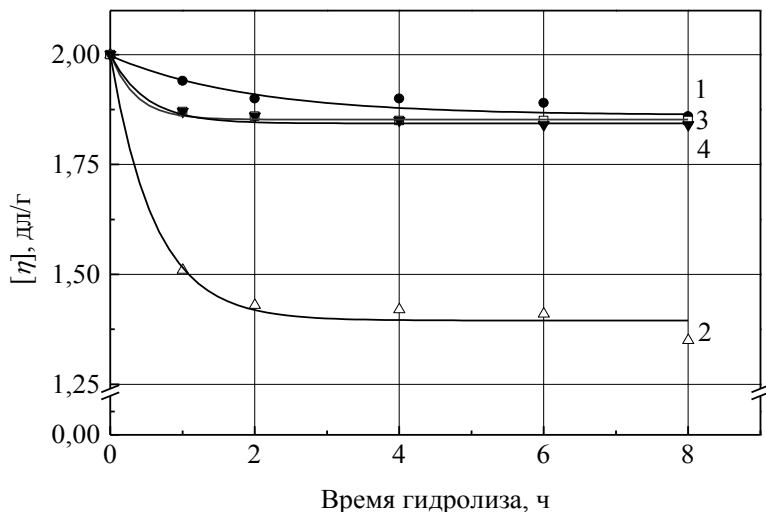


Рис. 2.4. Зависимости снижения вязкости коллоксилина ВВ (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.5)

Как видно из рис. 2.5, с повышением степени гидролиза наблюдается усиление интенсивности поглощения гидроксильных групп в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о повышении содержания гидроксильных групп [12].

Смещение пика в низкочастотную область (3430 см^{-1}) можно объяснить увеличением содержания гидроксильных групп, ассоциированных водородными связями $\text{—OH}\dots\text{OH}$, в то время как пик при 3570 см^{-1} , характерный для исходного НЦ, отнесен к колебаниям гидроксильных групп, участвующих в водородной связи $\text{—OH}\dots\text{O}_2\text{NO}$. Полосы поглощения в области $3200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями связей $\equiv\text{C}\text{—H}$ в группах $\text{—CH}_2\text{OH}$ и $\text{—CH}_2\text{ONO}_2$, приводят к сильному поглощению в области $1660\text{--}625\text{ см}^{-1}$ [13]. Сильные полосы, обусловленные симметричными колебаниями, проявляются в области $1300\text{--}1255\text{ см}^{-1}$ [14].

В спектрах образцов 2 и 3 (время гидролиза 4 ч и 8 ч соответственно) появляются интенсивные полосы поглощения в области 1733 см^{-1} , отсутствующие в спектре исходного НЦ (образец 1), которые можно отнести к валентным колебаниям появившихся C=O групп, что объясняется протеканием побочной реакции окисления образующихся в ходе гидролиза гидроксильных групп до карбонильных и карбоксильных групп.



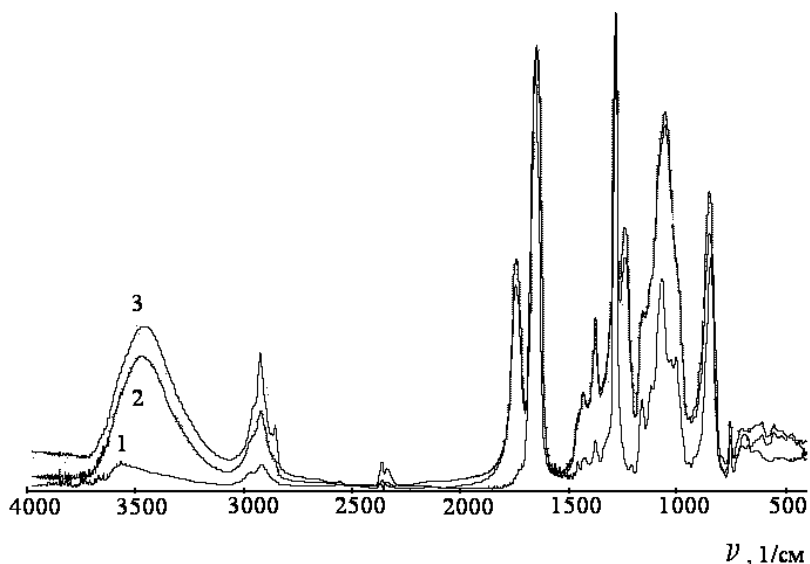


Рис. 2.5. Фурье-ИК-спектры НЦ: 1 – исходный коллоксилин ВВ;
2 – коллоксилин ВВ, подвергнутый гидролизу в течение 4 ч;
3 – коллоксилин ВВ, подвергнутый гидролизу в течение 8 ч

Как известно [7], при некотором расстоянии между взаимодействующими гидроксильными группами макромолекул целлюлозы и ее не полностью замещенных эфиров, равном $2,8\text{--}5,0 \text{ \AA}$, связь осуществляется за счет Ван-дер-Ваальсовых сил побочного сродства. Однако если по тем или иным причинам расстояние между гидроксильными группами оказывается меньше $2,6 \text{ \AA}$, происходит полное взаимное насыщение гидроксильных групп соседних молекул и образование более прочной водородной связи [15]. Такие же связи могут образовываться и между гидроксильными группами одних макромолекул и карбоксильными других. Такие «более прочные» связи могут также вновь образовываться при осаждении целлюлозы и ее производных из растворов всякий раз, когда имеются необходимые для этого условия, т. е. когда группы, имеющие более прочные связи сближаются между собой на такое расстояние, когда их сродство полностью расходуется на образование прочных связей. Этим, вероятно, и объясняется изменение растворимости полученных образцов коллоксилина ВВ. Полученные спектры имеют качественный одинаковый вид полос в области частот $1200\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $\text{C}\text{--}\text{O}$ различных типов) и



полос с максимумами около 2965 и 2910 см^{-1} (валентные колебания $=\text{CH}_2$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$ соответственно).

В табл. 2.6 и на рис. 2.6 приведены условия гидролиза в этилацетате и значения характеристической вязкости полуфабриката коллоксилина ВНВ, взятого после фазы предварительной стабилизации.

Таблица 2.6

Условия и некоторые результаты гидролиза коллоксилина ВНВ*
в этилацетате при 70 °С

Катализатор	Содержание катализатора в системе, моль/л (% мас.)	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч						
			0,0	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	5,0
1. HClO_4	0,00597 (1,0)	0,02222	3,00	2,29	2,17	–	2,11	–	1,99
2. HClO_4	0,00597**(1,0)	0,02222	3,00	2,31	2,18	1,71	–	1,71	1,47
3. HClO_4	0,00597*** (1,0)	0,02222	3,00	2,29	2,16	1,69	–	1,42	1,42

Примечание: * – навеска НЦ – 4 г; ** – через 2 ч после введения первой порции катализатора дополнительно ввели 0,00299 моль/л хлорной кислоты; *** – через 2 ч после введения первой порции катализатора дополнительно ввели 0,00597 моль/л хлорной кислоты.

Как видно из полученных экспериментальных данных в начальный период гидролиза (1–2 ч) вязкость снижается в 1,3–1,4 раза, а в дальнейшем изменяется незначительно (опыт 1). Дополнительное введение катализатора после 2 ч гидролиза способствует ускорению процесса гидролитической деструкции. Так, введение дополнительной порции катализатора в количестве 0,5 % от массы НЦ способствует снижению вязкости НЦ в 1,7–2,0 раза по сравнению с исходной (опыт 2 в табл. 2.6). Увеличение вводимой дозы катализатора до 1 % от массы НЦ уже не приводит к значительным изменениям вязкости (опыт 3 в табл. 2.6).

В табл. 2.7 и на рис. 2.7 представлены значения характеристической вязкости коллоксилина Н в зависимости от условий и продолжительности гидролиза. Во всех опытах наблюдается снижение вязкости с увеличением времени проведения гидролитической деструкции. Уксусная кислота катализирует процесс гидролиза слабее хлорной (опыты 5 и 3 в табл. 2.7).



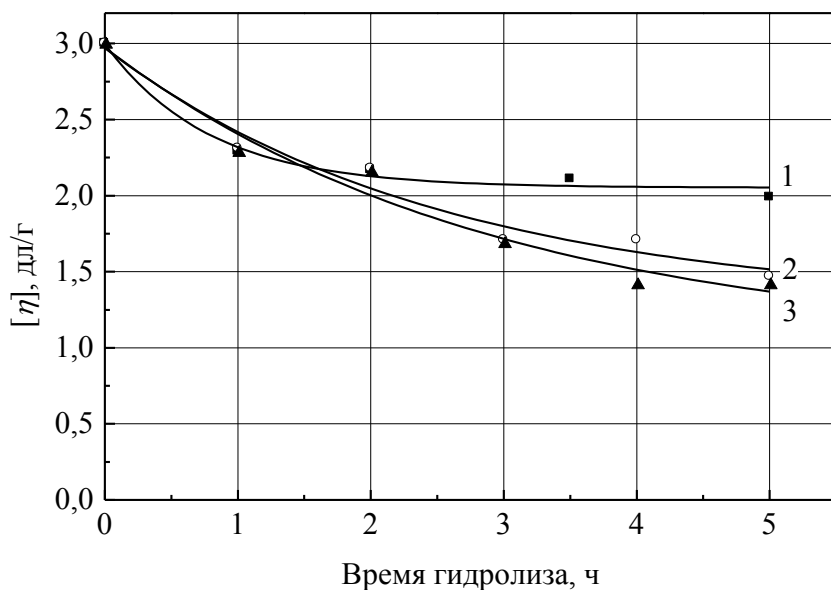


Рис. 2.6. Зависимости снижения вязкости коллоксилина ВНВ от условий гидролиза (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.6)

Таблица 2.7

Условия и результаты гидролиза коллоксилина Н* в этилацетате при 70 °С

Катализатор	Содержание катализатора в системе, моль/л (% мас.)	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч				
			0	1	2	3	4
1. $HClO_4$	0,00996 (1,0)	1,15566	1,24	0,88	0,74	0,68	0,58
2. $HClO_4$	0,00996 (1,0)	0,60000	1,24	0,78	0,70	0,66	0,51
3. $HClO_4$	0,00996 (1,0)	0,04444	1,24	0,55	0,29	0,25	0,17
4. $HClO_4^{**}$	0,00996 (1,0)	0,04444	1,24	0,91	0,52	0,28	0,18
5. CH_3COOH	0,01667 (1,0)	—	1,24	0,84	0,74	0,64	0,63
6. $HClO_4^{***}$	0,00500 (1,0)	55,58000	1,24	1,19	1,11	—	1,05

Примечание: * – навеска НЦ – 3 г; ** – в качестве среды проведения гидролиза использовалась смесь этилацетат: толуол = 50:50; *** – в качестве среды проведения гидролиза использовалась вода.



Среда проведения реакции (этилацетат или этилацетат:толуол = 50:50) имеет существенное влияние лишь на начальных этапах процесса (1–2 ч), далее значения вязкости становятся близкими (опыты 3 и 4 в табл. 2.7).

Как видно из полученных данных, в выбранных условиях эксперимента решающим фактором, оказывающим влияние на скорость гидролиза, является содержание воды в системе. Например, уменьшение содержания воды в реакционной смеси до минимального (вводимого только с раствором кислоты) приводит к снижению вязкости в 2–3 раза (опыты 1, 2 и 3 в табл. 2.7).

С химической точки зрения гидролиз целлюлозы и ее эфиров аналогичен гидролизу дисахаридов. В присутствии кислотных катализаторов происходит быстрое образование промежуточного комплекса между глюкозидным кислородом и протоном, приводящее к медленному расщеплению глюкозидной связи у C_1 [16].

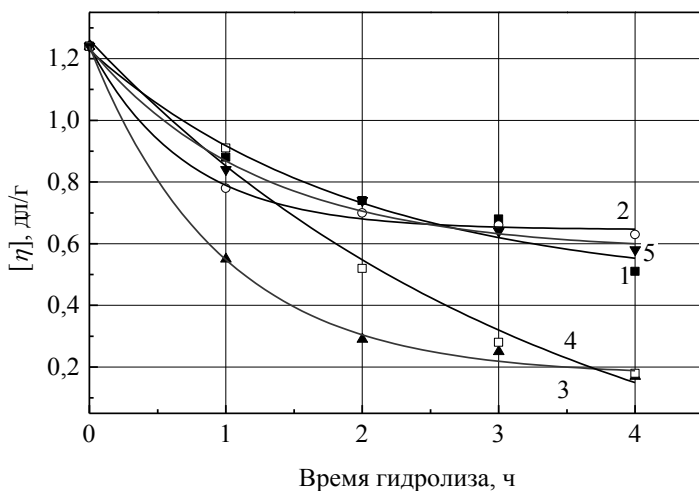


Рис. 2.7. Зависимости снижения вязкости коллоксилина H от условий гидролиза (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.7)

При изучении кинетики гидролитической деструкции скорость реакции устанавливается по понижению степени полимеризации (P) в зависимости от времени гидролиза [16]. Так, для макромолекулы, содержащей тысячу элементарных звеньев, разрыв одной связи соответствует степени гидролиза 0,1 %, что, однако, приводит к уменьшению степени полимеризации с 1000 до 500. Реакция имеет первый порядок:



$$\frac{dn}{dt} = -k_1 \cdot n,$$

где n – общее усредненное число связей в макромолекулах целлюлозы, связано с P следующим уравнением:

$$n = A - \frac{A}{P},$$

где A – общее число элементарных звеньев в системе (константа количества), а P – среднечисловая степень полимеризации.

Это уравнение отражает тот факт, что число связей в макромолекуле на одну меньше числа элементарных звеньев. Поэтому

$$\begin{aligned} \frac{d[1 - (1/P)]}{dt} &= -k_1 \left(1 - \frac{1}{P}\right) \\ \ln\left(1 - \frac{1}{P_t}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{P_0}\right) &= k_1 t, \end{aligned}$$

где P_t – степень полимеризации после времени гидролиза t .

Реакция расщепления глюкозидной связи у $C_{(1)}$ подчиняется при избытке воды, как правило, уравнению первого порядка. На начальных стадиях процесса, когда значения степени полимеризации велики, справедливо соотношение

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \approx k_1 \cdot t. \quad (1)$$

Принимая во внимание, что в уравнении Марка–Хаувинка $[\eta] = k \cdot P^\alpha$ константы для растворов НЦ в ацетоне составляют $k = 5 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{г}$ и $\alpha = 1,0$ [15] соотношение (1) можно представить в виде

$$\frac{1}{[\eta]} - \frac{1}{[\eta_0]} \approx k_{\text{эф.}} \cdot t, \quad (2),$$

где $k_{\text{эф.}}$ – эффективная константа, учитывающая значение k и степень полидисперсности данного препарата НЦ.

На основании данных табл. 2.7 были рассчитаны значения $1/[\eta] - 1/[\eta_0]$ и построены их зависимости от времени гидролиза. Для сравнения на графике представлена аналогичная зависимость для процесса гидролиза коллоксилина Н в водной среде. Как видно из рис. 2.8, независимо от условий реакции экспериментальные данные удовлетворительно описываются соотношением (2).



Наиболее интенсивно процесс гидролиза протекает в среде этилацетата (катализатор $HClO_4$), в водной среде вязкость снижается значительно медленнее. Это хорошо согласуется с литературными данными об ускорении процессов омыления и гидролиза в присутствии веществ, вызывающих набухание и растворение НЦ [11].

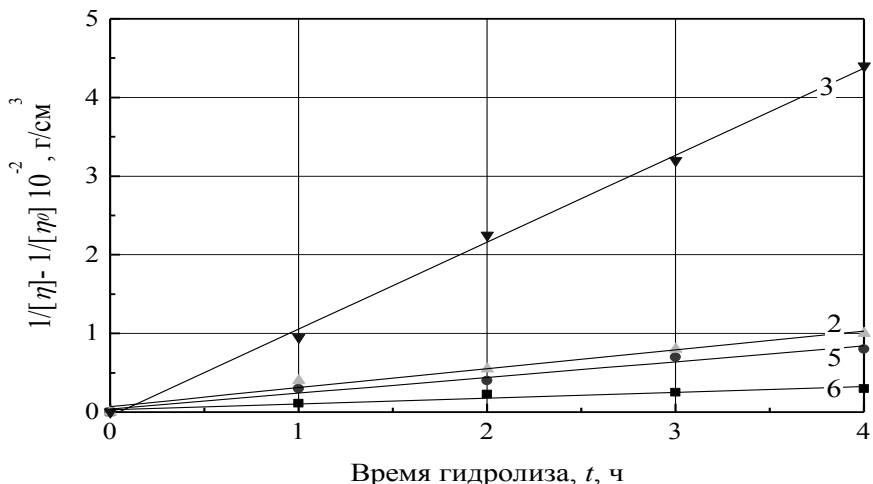


Рис. 2.8. Зависимость $1/[\eta] - 1/[\eta_0]$ от времени гидролиза (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.7).

Следует отметить, что скорость реакции повышается с уменьшением содержания воды в системе. Как было отмечено выше, это объясняется повышением роли конкурирующей реакции взаимодействия кислоты с водой с образованием гидроксоний катиона и, как следствие, снижением концентрации промежуточного оксониевого иона.

2.4. Гетерогенный гидролиз низкоазотных нитратов целлюлозы в маловодных средах

В данном разделе представлены результаты исследований некоторых закономерностей гетерогенного кислотного гидролиза коллоксилинов различных марок в спиртах и органических носителях при малом содержании воды в системе.



В табл. 2.8 и на рис. 2.9 представлены условия и результаты исследования кинетики снижения характеристической вязкости полуфабриката коллоксилина ВНВ, взятого после предварительной стабилизации и подвергнутого гидролизу в спиртах. Для сравнения здесь же приведены данные по снижению вязкости в водной среде. Как видно из результатов экспериментов, во всех опытах наблюдается снижение вязкости с увеличением продолжительности проведения гидролиза. Наиболее интенсивно процесс гидролитической деструкции протекает в среде метилового спирта, а наименее интенсивно – в водной среде. Очевидно закономерное снижение скорости гидролиза с увеличением молекулярной массы спирта.

Таблица 2.8

Условия и некоторые результаты гидролиза коллоксилина ВНВ
в различных средах при 70 °С *

Среда проведения реакции	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч				
		0,0	1,0	2,0	3,5	5,0
1. Вода	55,57778	3,00	2,77	2,33	2,23	1,97
2.** Метиловый спирт	–	3,00	1,91	1,71	1,56	1,36
3. Этиловый спирт	2,24444	3,00	1,87	1,70	1,70	1,44
4. Изопропиловый спирт	–	3,00	2,13	1,92	1,79	1,54
5. Бутиловый спирт	0,02786	3,00	2,76	2,00	2,00	1,66

Примечание: * – содержание катализатора $HClO_4$ в системе 0,00597 моль/л (1 % мас. к НЦ); ** – гидролиз проводился при 60 °С.

Таблица 2.9

Условия и некоторые результаты гидролиза коллоксилина Н
в различных средах

Среда проведения гидролиза	Катализатор	Температура, °С	Содержание катализатора в системе, моль/л (% мас.)	Содержание воды в системе, моль/л	Значение характеристической вязкости (дл/г) при времени гидролиза, ч					
					0,0	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0
1. Вода	$HClO_4$	70	0,00996	55,6000	1,24	1,22	–	1,08	–	1,02
2. Толуол	HNO_3	40	–	–	1,24	1,17	0,70	–	0,64	0,51
3. Толуол	HCl	40	0,22743	0,09074	1,24	0,67	0,56	–	0,45	0,41
4. Толуол	$HClO_4$	40	0,00996	0,04444	1,24	0,62	0,53	–	0,35	0,29



Для метилового и этилового спиртов характерно резкое снижение вязкости в течение первых двух часов, а в случае изопропилового и бутилового спирта вязкость снижается равномерно в течение всего времени гидролиза. Как видно из рис. 2.9, при времени 5 ч скорости гидролиза НЦ в разных спиртах становятся близкими.

В табл. 2.9 и на рис. 2.10 представлены условия и результаты исследования кинетики снижения характеристической вязкости коллоксилина Н, подвергнутого гидролизу в толуоле при использовании в качестве катализаторов различных кислот. Для сравнения здесь же приведены данные по снижению вязкости в водной среде.

Из рис. 2.8 видно, что скорость гидролиза в толуоле значительно выше, чем в воде и зависит от эффективности катализатора и содержания воды в системе. Как было показано выше, вода оказывает сильное ингибирующее действие на процесс гидролиза.

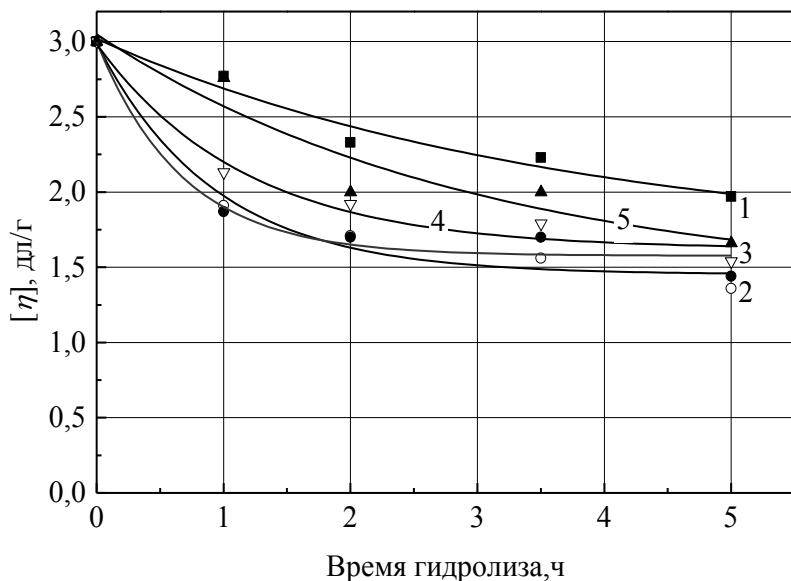


Рис. 2.9. Зависимости снижения вязкости коллоксилина ВНВ от среды реакции (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.8)

Наиболее эффективным катализатором в данных условиях является хлорная кислота, имеющая наибольшее значение константы диссоциации. Азотная же кислота обладает более низкой каталитиче-



ской активностью по сравнению с соляной и хлорной кислотами. Например, через час после введения в реакцию смесь азотной кислоты наблюдается снижение вязкости в 1,06 раза, тогда как хлорная кислота вызывает снижение вязкости в 2,00 раза. А через четыре часа после введения катализатора в присутствии азотной кислоты вязкость снижается в 2,43 раза, а хлорной кислоты – в 4,28 раза.

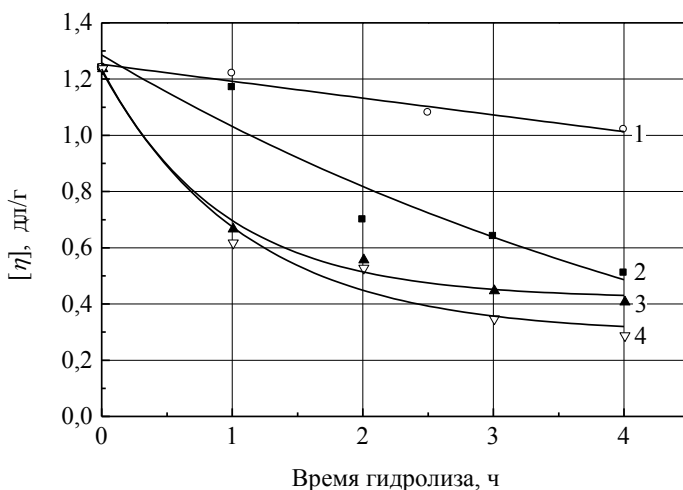


Рис. 2.10. Зависимости снижения вязкости коллоксилина Н от условий реакции (номер зависимости совпадает с номером опыта в табл. 2.9)

На рис. 2.11 представлены результаты исследования кинетики снижения характеристической вязкости коллоксилина Н, подвергнутого гидролизу в некоторых ароматических углеводородах и хлористом метиле при использовании в качестве катализатора хлорной кислоты. Гидролиз проводили при содержании катализатора в системе 0,00996 моль/л (1,0 % мас. к НЦ) и содержании воды 0,04444 моль/л. Как видно, несмотря на гетерогенность процесса и сравнительно мягкие температурные условия реакции, во всех опытах наблюдается значительное снижение вязкости НЦ. В хлористом метиле (кривая 4) реакция протекает с меньшей скоростью, чем в бензоле, толуоле и ксилоле, но гораздо быстрее, чем в воде (кривая 1 на рис. 2.10). Наиболее интенсивно процесс гидролиза протекает в среде ксилола (кривая 3).



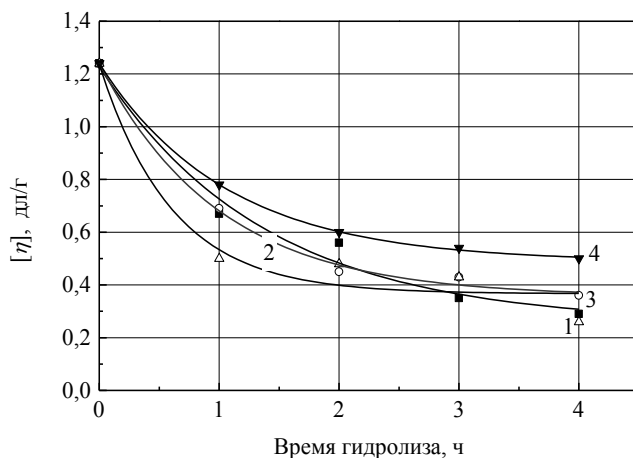


Рис. 2.11. Зависимости снижения вязкости коллоксилина Н в различных средах: 1 – толуол, 2 – бензол, 3 – ксилол, 4 – метилхлорид

Для исследуемых систем были рассчитаны значения $1/[\eta] - 1/[\eta_0]$ и построены их зависимости от времени гидролиза (рис. 2.12). Для сравнения на графике также представлены аналогичные зависимости для процесса гидролиза коллоксилина Н в водной среде и этилацетате.

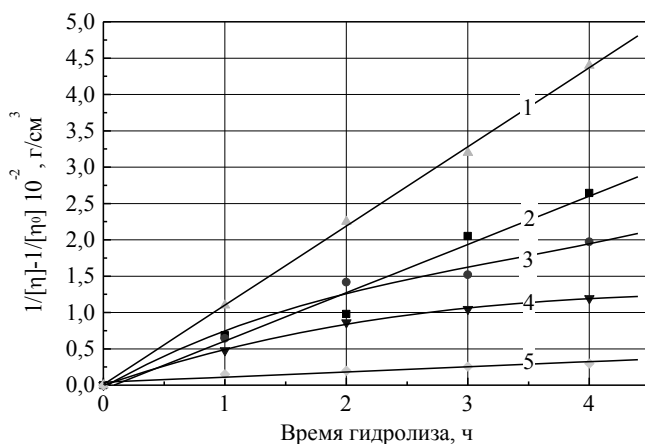


Рис. 2.12. Зависимость $1/[\eta] - 1/[\eta_0]$ от времени гидролиза коллоксилина Н в различных средах: 1 – этилацетат; 2 – толуол; 3 – бензол; 4 – метилхлорид; 5 – вода



Следует отметить, что при гомогенном процессе кинетические кривые имеют прямолинейный характер (в нашем случае это гидролиз в этилацетате, т. е. реакция подчиняется закономерностям реакций первого порядка). В случае гетерогенного гидролиза прямолинейность наблюдается лишь на начальном этапе (1–2 ч). Дальнейшее увеличение продолжительности гидролиза приводит к нарушению прямолинейного характера, что, вероятно, обусловлено возрастанием роли диффузионных процессов.

Сопоставление полученных результатов показывает, что, несмотря на то, что гидролиз протекает в гетерогенной среде в более мягких температурных условиях, скорость реакции остается достаточно высокой, что позволяет снижать вязкость НЦ до значений, соответствующих вязкости лакового коллоксилина НВ с $[\eta] = 0,66$ дл/г.

2.5. Технология эмалей с высоким содержанием сухого остатка на основе утилизируемых пироксилиновых порохов

С целью оценки возможности использования установленных ранее закономерностей при получении лакокрасочных материалов на основе устаревших пироксилиновых порохов изучено снижение вязкости раствора пироксилинового пороха марки 4/1 в смеси растворителей.

Гомогенный гидролиз проводили в составе реакционной смеси, в которую входили следующие компоненты:

Состав 1:

1. Порох марки 4/1, г	10,0
2. Этилацетат, мл	8,6
3. Бутилацетат, мл	26,4
4. Тoluол, мл	13,1
5. Катализатор $HClO_4$, % мас. к ПП	1,5
6. Перекись водорода, % мас. к ПП	9,0
7. Гипохлорит кальция, % мас. к ПП	1,0

Состав 2:

1. Порох марки 4/1, г	10,0
2. Этилацетат, мл	8,6
3. Бутилацетат, мл	26,4
4. Тoluол, мл	13,1
5. Катализатор $HClO_4$, % мас. к ПП	1,5
6. Гипохлорит кальция, % мас. к ПП	1,0



Гипохлорит кальция и перекись водорода использовались для ослабления окрашивания реакционной массы за счет присутствия ДФА и связанных им продуктов распада ПП. Гидролиз проводили при температуре 70 °С. Порцию пороха и катализатор дозировали в два приема: в начале эксперимента и через 1,5 ч.

В опыте 1 перекись водорода вводили в систему через 3,5 ч после начала ведения гидролиза. Гипохлорит кальция дозировали через 6,5 ч. Полученные в ходе гидролиза данные по кинетике снижения вязкости представлены на рис. 2.13.

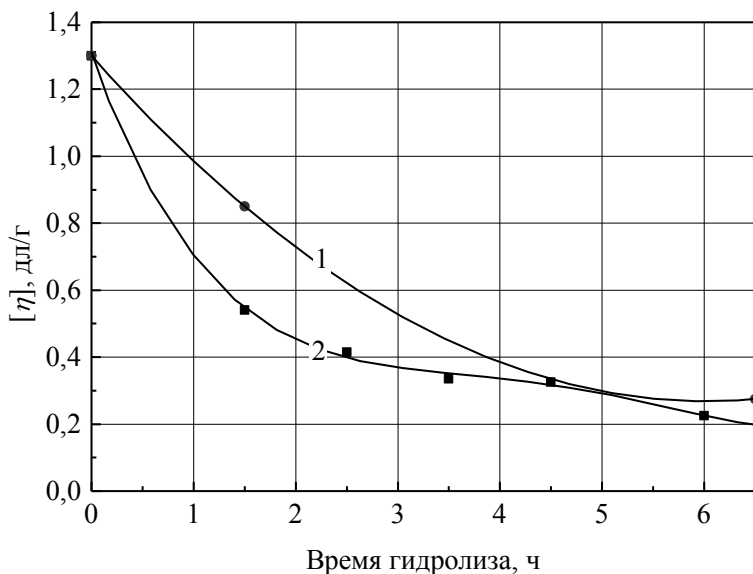


Рис. 2.13. Зависимости снижения вязкости ПП 4/1 в различных средах:
1 – состав 1; 2 – состав 2

Как видно, гидролиз пороха в смеси растворителей протекает достаточно интенсивно. Введенные в систему перекись водорода и гипохлорит кальция не оказывают на гидролиз ингибирующего действия и приводят к незначительному обесцвечиванию реакционной массы, что позволяет получать ЛКМ с более высокой белизной (для белых эмалей) и чистотой цвета (для цветных эмалей).

Несмотря на то, что модуль ванны данной системы достаточно низкий (1:5, что позволяет получить растворы концентрации 20 %), вяз-



кость за 1–2 ч гидролиза снижается до значения вязкости лакового коллоксилина НВ $[\eta] = 0,66$ дл/г.

На основе полученных выше данных были проведены исследования по разработке технологии получения нитроцеллюлозных ЛКМ с высоким содержанием сухого остатка из устаревших и утилизируемых пироксилиновых порохов.

Для получения ЛКМ был выбран штатный пироксилиновый порошок ПП 6/7 и исследована кинетика снижения вязкости раствора НЦ, входящего в его состав.

Загрузку компонентов проводили в следующей последовательности:

1. Заливали в реактор весь растворитель, затем загружали 43 % ПП 6/7, перемешивали 1,5 ч.

2. Оставшуюся навеску НЦ (ПП 6/7) загружали равными частями в 4 приема с промежутками 15–20 мин при постоянном перемешивании. Перемешивание производилось до полного растворения навески в течение 30 мин. Общее время растворения ~ 3 ч.

3. По каплям дозировали катализатор при работающей мешалке.

Контроль процесса гидролиза осуществляется по изменению вязкости ацетоновых растворов НЦ. Результаты определения представлены в виде графиков на рис. 2.14.

В табл. 2.10 приведены значения характеристической вязкости пироксилина, входящего в состав пороха ПП 6/7, при гидролизе в среде этилацетата и бутилацетата.

Таблица 2.10

Значение характеристической вязкости и средневязкостной молекулярной массы растворов пироксилина, входящего в состав пороха ПП 6/7

Продолжительность гидролиза, ч	В среде этилацетата		В среде бутилацетата	
	$[\eta]$	\bar{M}_η	$[\eta]$	\bar{M}_η
0	1,59	60364,68	1,64	60364,68
1	1,00	31746,59	1,38	46938,00
2	0,80	26837,58	1,25	42034,89
3	0,72	21369,90	1,10	36816,88
4	0,55	16477,47	0,75	25239,87
5	0,40	9893,90	0,68	19814,64

На рис. 2.14 видно, что скорость гидролиза зависит от используемого растворителя. Время гидролиза пироксилина, входящего в состав пороха ПП 6/7, в среде бутилацетата, необходимого для до-



стижения характеристической вязкости лакового коллоксилина, – 240 мин, что значительно больше времени необходимого для достижения такой же вязкости при гидролизе в среде этилацетата (140 мин).

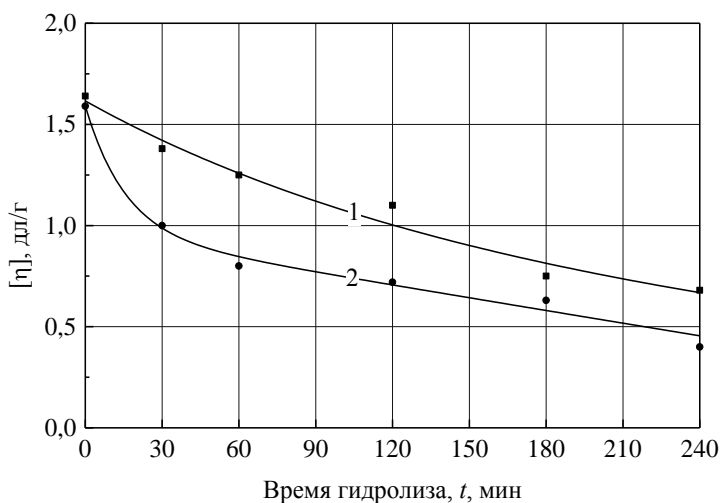


Рис. 2.14. Зависимости снижения вязкости НЦ в ПП 6/7 в различных средах: 1 – этилацетат; 2 – бутилацетат

Это может быть обусловлено природой растворителя, которая влияет на скорость гидролиза. Несмотря на то, что гидролиз пироксилина в среде этилацетата идёт более интенсивно, для получения ЛКМ нами был выбран бутилацетат, так как ЛКМ на его основе имеют лучшие показатели качества.

На основе полученных растворов гидролизованного пироксилина в бутилацетате нами была составлена композиция эмали. За основу полученной ЛКМ принята рецептура эмали НЦ 132К, состав которой приведен в табл. 2.11. В этой же таблице приведен состав эмали, полученной на основе лакового коллоксилина и гидролизованного ПП.

Согласно разработанному лабораторному технологическому регламенту на получение нитроэмали с высоким содержанием сухого остатка на основе устаревших и конверсируемых ПП получены эмали, которые прошли испытания по штатным методикам для ЛКМ.

В табл. 2.12 представлены основные показатели качества изготовленных эмалей и сравнительные показатели для эмали НЦ 132К.



Таблица 2.11

Составы эмалей

Состав эмали	НЦ 132К ГОСТ 6631-74	На основе лакового коллоксилина (Состав 1)	На основе гидроли- зованного пирокси- лина ПП 6/7 (Состав 2)
Растворители, %:			
– бутилацетат	10,0	10,0	10,0
– бутилцеллозольв	8,0	8,0	8,0
– ацетон	10,0	10,0	10,0
– этиловый спирт	22,0	22,0	22,0
– толуол	50,0	50,0	50,0
Сухие компоненты, мас. ч.:			
– НЦ	1,0	1,0	0,5
– ПП 6/7	–	–	0,5
– смола 188, 50 % раствор	2,0	2,0	2,0
– хлорпарафин ХП-470	0,3	0,3	0,3
– дибутилфталат	0,3	0,3	0,3
– диоксид титана	1,7	1,0	1,0
– оксид цинка	–	0,7	0,7

Таблица 2.12

Сравнительные показатели качества эмалей

Показатель	Выпускаемая эмаль НЦ – 132К ГОСТ 6631-74	Состав 1	Состав 2
1. Массовая доля нелетучих компонен- тов, %, не менее	28	34,28	36
2. Вязкость по ВЗ-4, с, не менее	100	226	249
3. Степень перетира, мкм, не более	10	45	30
4. Укрывистость, в пересчете на сухую пленку, г/м ²	30–120	60	40
5. Твердость по М-3 при 18–23 °С, усл.ед., не менее	0,15	0,316	0,32
6. Блеск пленки, %	–	10	10
7. Белизна пленки	90	87	70
8. Прочность пленки при изгибе, мм, не более	1	1	1
9. Прочность пленки при ударе, нм, не менее	5	50	50
10. Адгезия, балл			
– метод решетчатых надрезов	1	1	1
– метод параллельных надрезов	3	3	3
11. Водостойкость (методом погружения)	удвл.	удвл.	удвл.



Как видно из табл. 2.12, основные показатели качества эмали на основе ПП 6/7 удовлетворяют требованиям ГОСТа, за исключением степени перетира. Значение этого показателя может быть достигнуто подбором параметров работы аппарата (скорость вращения, время). Показатель белизны, важный только для белой эмали, несколько ниже нормируемого значения из-за присутствия в ПП окрашенных продуктов разложения и ДФА. Улучшение этого показателя, как показали предыдущие исследования, возможно за счет предварительной экстракции ДФА или введения гипохлорита кальция и перекиси водорода в процессе каталитической деструкции нитроцеллюлозы ПП.

Вместе с тем при высоком содержании нелетучих компонентов и высокой вязкости, эмаль обладает хорошей укрывистостью, имеет в ~ 2 раза выше твердость и в 10 раз выше прочность пленки при ударе при прочих равных условиях.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно предложить технологический процесс, который предусматривает следующие основные операции:

- растворение ПП в смеси растворителей (исключая спирты);
- снижение вязкости и денитрование НЦ в растворе в присутствии катализатора в течение 1–3 ч при 40–70 °С;
- дозировка оставшихся компонентов и приготовление ЛКМ по стандартной технологии.

Предложенная технология позволяет получать качественные нитроцеллюлозные ЛКМ с высоким содержанием сухого остатка и позволяет существенно снизить энергозатраты по сравнению с существующими технологиями переработки ПП в ЛКМ за счет исключения таких энергоемких операций, как измельчение ПП и гидролиз НЦ основы в одной среде в автоклавах.

2.6. Энергосберегающая технология низковязких коллоксилинов для лакокрасочных материалов

Анализ проведенных исследований показал, что снижение вязкости высоковязких НЦ в среде органических носителей (растворителей и нерастворителей) в присутствии катализаторов кислотного типа проходит в более «мягких» и выгодных энергетических условиях по сравнению с существующими промышленными методами снижения вязкости. В связи с этим нами проведены исследования по разработке энергосберегающей технологии лаковой основы для нитроэмалей.



Для исследования выбран полуфабрикат коллоксилина ВНВ, полученный в заводских условиях, взятый после фазы нитрования и промывки (после вытеснителя). В лабораторных условиях продукт подвергали кислой варке в водной среде с концентрацией азотной кислоты 0,3 % в течение 3 ч при 90–95 °С и стабилизации в 2 % растворе мочевины. После промывки и сушки НЦ до постоянной массы был проведен гидролиз при температуре 70 °С в смеси растворителей, входящих в состав нитроцеллюлозных эмалей: бутилацетат, этилацетат, толуол и этиловый спирт в присутствии катализатора, хлорная кислота, которая вводилась в два приема – в начале реакции и через 2 ч. Состав реакционной среды был взят из расчета состава штатного растворителя 647. Однако при проведении гидролиза в реакционную смесь не вводился бутиловый спирт, а этиловый спирт был взят из расчета 25 % спиртовой влажности НЦ, что соответствует влажности НЦ после обезвоживания и спиртоотжима в центрифугах в заводских условиях. Минимальное количество спиртов в смеси выбрано на основании ранее установленного ингибирующего действия их на процесс гидролиза НЦ в растворе (спирты могут участвовать в конкурирующей реакции образования оксониевых ионов, что приводит к понижению скорости гидролитической деструкции НЦ по гликозидным связям).

На рис. 2.15 представлены кинетические кривые изменения характеристической вязкости полуфабриката коллоксилина ВНВ от продолжительности гидролиза.

Как видно, во всех опытах наблюдается снижение вязкости НЦ с увеличением продолжительности гидролиза. Особенно интенсивно снижение вязкости происходит в начальный период времени (1–2 ч), а затем вязкость изменяется уже незначительно. Увеличение содержания катализатора в системе не приводит к существенному ускорению процесса каталитической деструкции (зависимости 1 и 2). Повышение температуры реакции с 70 до 80 °С также не способствует значительному снижению вязкости НЦ (зависимости 2 и 3).

Несмотря на значительное снижение вязкости (в 1,5–2,5 раза) полуфабриката коллоксилина ВНВ, в заданных условиях эксперимента не удается достичь значений характеристической вязкости, соответствующих лаковым коллоксилинам. С целью ослабления замедляющего действия спирта на процесс деструкции НЦ нами была предпринята попытка вытеснения спирта из НЦ промывкой толуолом. С этой целью проводили двукратную промывку НЦ 25 % спиртовой влажности толуолом при модуле 1:4,5. После каждой промывки массу отжимали до



остаточного содержания толуола ~ 30 %. При последующем проведении гидролиза такого НЦ содержащийся в нем толуол учитывался при составлении реакционной среды (смеси растворителей). Как видно из графика (рис. 2.15, зависимость 4), значение характеристической вязкости, соответствующее лаковому коллоксилину, достигается при времени 3,5–4 ч.

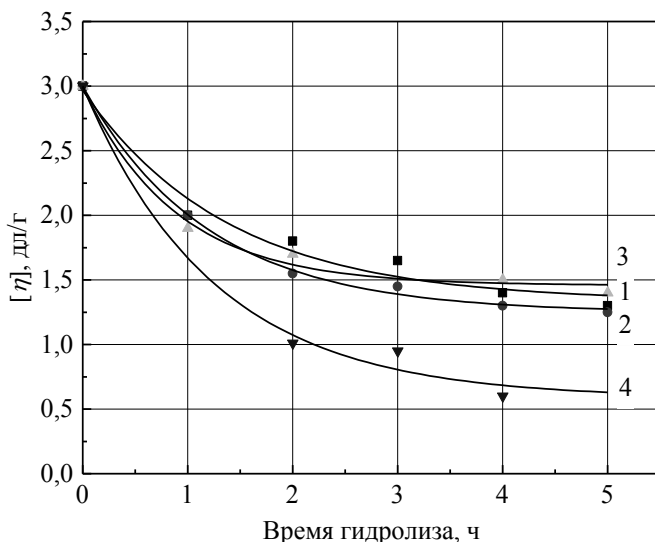


Рис. 2.15. Зависимости снижения вязкости полуфабриката коллоксилина ВНВ при гидролизе в различных условиях: 1 – количество катализатора 1 % мас. к НЦ+1 % мас. к НЦ; 2 – количество катализатора 2 % мас. к НЦ+ 1 % мас. к НЦ; 3 – количество катализатора 1 % мас. к НЦ+ 1 % мас. к НЦ, $t=80^{\circ}\text{C}$; 4 – спирт из НЦ вытесняли толуолом, количество катализатора – 2 % мас. к НЦ

Результаты экспериментов, проведенных в опытно-промышленных условиях (табл. 2.13), показывают, что основные показатели полученных НЦ соответствуют нормам.

Следует отметить, что при проведении гидролиза в смеси растворителей при температуре 80°C были получены образцы НЦ, частично растворимые в ацетоне. Для данных образцов были сняты Фурье-ИК-спектры, которые приведены на рис. 2.16.

По данным ИК-спектров можно наблюдать существенное изменение структуры НЦ в ходе гидролиза. Видно, что образец, частич-



но растворимый в ацетоне (спектры были сняты отдельно для растворимой и нерастворимой частей образца), имеет четко выраженный максимум при 3570 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям остаточных гидроксильных групп в НЦ, участвующих в водородной связи $-\text{OH}\dots\text{O}_2\text{NO}-$, а в случае образцов, растворимых в ацетоне, максимум наблюдается при 3430 см^{-1} .

Таблица 2.13

Некоторые характеристики НЦ

Наименование показателей	Норма для коллоксилинов марки ПСВ, сорт В	НЦ после вытеснителя	НЦ после безавтоклавной стабилизации	НЦ после каталитической деструкции
1. Содержание азота, мл $\text{NO}/\text{г}$	190–196	199,3	200,5	189,6
2. Условная вязкость раствора, $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ($^{\circ}\text{Э}$)	0,6–1,0 (0,98–1,02)	Не измеряется	Не измеряется	0,9
3. Химическая стойкость мл $\text{NO}/\text{г}$, не более	2,5	Нестойкий	2,8	2,2

Эта полоса отнесена к колебаниям гидроксильных групп, участвующих в водородной связи $-\text{OH}\dots\text{OH}-$. Контур полос в интервале $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ претерпевает в нерастворимой части некоторое изменение. Вероятно, это связано с образованием промежуточных соединений.

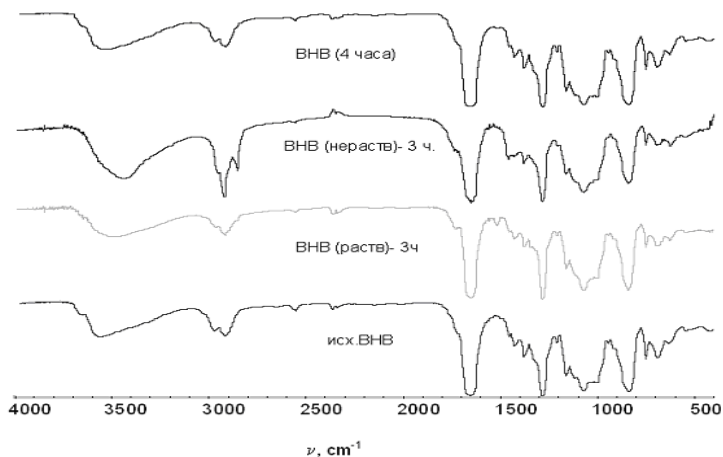


Рис. 2.16. Фурье-ИК-спектры коллоксилина ВНВ на различных стадиях гидролиза



Таким образом, замена стабилизации коллоксилина в автоклавах на низкотемпературный процесс снижения вязкости в среде растворителей в процессе гидролиза возможна только при вытеснении спирта из НЦ после стадии обезвоживания. В частности, вытеснение можно проводить толуолом, который входит в состав растворителей нитроцеллюлозных ЛКМ.

Учитывая полученные экспериментальные данные, можно предложить технологическую схему процесса получения лаковой основы для нитроцеллюлозных ЛКМ, включающую следующие операции и фазы:

1. Подготовка целлюлозы.
2. Приготовление РКС.
3. Нитрование целлюлозы и рекуперация РКС.
4. Промывка НЦ водой (в мутильниках) и кислая варка 1–2 ч при 90–95 °С с последующей промывкой водой.
5. Отжим и вытеснение воды из НЦ спиртом (в центрифугах).
6. Вытеснение спирта из НЦ толуолом (в центрифугах).
7. Дозировка НЦ, компонентов растворителя (исключая спирты) и катализатора (в смесителе для ЛКМ).
8. Снижение вязкости НЦ ($\tau = 1\text{--}3$ ч; $t = 40\text{--}70$ °С).
9. Нейтрализация катализатора, дозировка оставшихся компонентов ЛКМ и приготовление их по существующей технологии.



3. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТОВ РАДИАЦИОННО-ДЕСТРУКТИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

3.1. Особенности нитрации радиационно-деструктированных целлюлоз и стабилизации получаемых на их основе нитратов

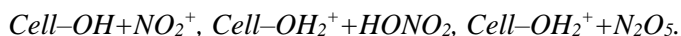
Нитрат целлюлозы является одним из наиболее важных производимых в промышленности сложных эфиров целлюлозы [1–6]. В качестве исходного сырья для его производства используются хлопковая и древесная целлюлоза. В процессе этерификации природных целлюлоз, подвергнутых специальной химической обработке при выделении и их очистке [5, 11, 84, 85, 87], образуются нитраты целлюлозы, которые для оптимизации их молекулярных характеристик и вязкостных показателей подвергаются дополнительным технологическим обработкам.

С целью сокращения технологического цикла изготовления нитратов целлюлозы и повышения их качественных показателей целесообразным является рассмотрение возможности применения в качестве исходного сырья деструктированных форм целлюлозы, имеющих пониженную вязкость.

Нитрование целлюлозы с использованием обычных в промышленных условиях кислотных смесей $HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O$ рассматривается как гетерогенный процесс, включающий в себя [108]:

- диффузию кислотной смеси в полимерную матрицу;
- образование активных пар;
- взаимодействие активных пар, результатом которого являются замещение реакционности групп в целлюлозе.

При том указывается, что скорость диффузии, очевидно, может варьироваться в зависимости от способности нитрующей смеси «разрыхлять» целлюлозную матрицу при определяющей роли в формировании молекулярно-структурной неоднородности стадии образования активных пар элементарной реакции



Хотя диффузия этерифицирующего реагента иона нитрония даже в кристаллические участки целлюлозы является настолько эффективной, что следует ожидать малого значения на результат процесса различной упорядоченности отдельных областей целлюлозы [109]. Полученный продукт имеет характеристики, в значительной степени



предопределяемые составом нитрующей смеси, и наряду с нитратными группами содержит незамещенные гидроксильные группы и некоторое количество сульфатных групп.

Облучение исходных образцов целлюлозы при поглощенных дозах менее 500 кГр не приводит к изменению их надмолекулярной структуры. Однако возникающие скрытые дефекты структуры могут проявиться после облучения под действием различных внешних факторов и в том числе таких химических реагентов, как нитрующие кислотные смеси. С целью определения вероятных пострadiaционных эффектов в процессе этерификации облученных образцов целлюлозы проводились дополнительные исследования изменения структуры образцов методом рентгеновской дифракции.

На рис. 3.1 представлены дифрактограммы образцов целлюлозы марки РБ, облученных дозами 20; 40; 60; 80; 100 кГр и затем нитрованных смесью азотной и серной кислот с различной продолжительностью воздействия кислотной смеси. Дифрактограммы всех образцов представляют серию пиков на плавной линии фона. Регистрируемые пики на рентгенограммах имеют одинаковое положение независимо от дозы облучения исходной целлюлозы и времени нитрования. Дифракционные максимумы во всех случаях лежат на одних и тех же брегговских углах $2\theta = 20^\circ$ и 22° , что соответствует структурной модификации целлюлозы II. В области $2\theta = 15^\circ$, характерной для модификации целлюлозы I, наблюдается незначительное искривление кривой интенсивности, что не может свидетельствовать о наличии целлюлозы I в исследованных образцах.

С увеличением времени воздействия кислотных смесей происходят существенные изменения исходной структуры целлюлозы, заключающиеся в разрушении первоначальной структуры целлюлозы I и формировании новой упорядоченной структуры – структуры нитрата целлюлозы. Проявлением этого процесса являются наблюдаемые во всех испытательных образцах изменения интенсивности и полуширины дифракционного рефлекса.

Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что рост упорядоченности полимерных цепей нитрата целлюлозы наблюдается во всем концентрационном диапазоне от 20 до 60 % HNO_3 . При малых временах реакции (менее 15 с) кривые располагаются очень близко друг к другу и начинают расходиться в области сравнительно больших времен. По-видимому, предварительное облучение образцов целлюлозы в исследованном интервале поглощенных доз и



последующая их нитрация смесью азотной и серной кислот не приводит к структурным и фазовым превращениям нитратов, отличным от необлученных образцов.

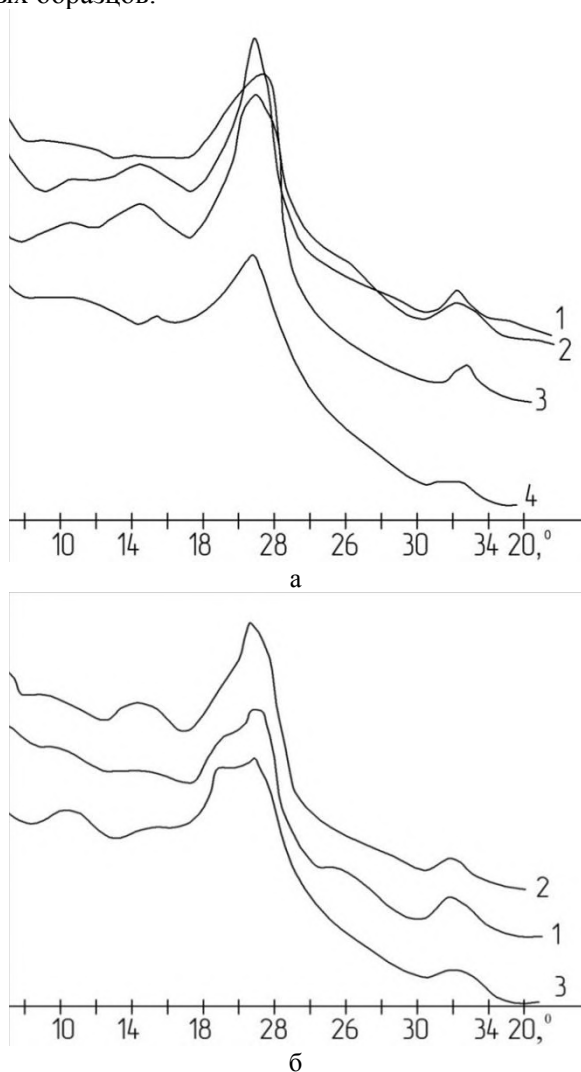


Рис. 3.1. Дифрактограммы образцов облученной целлюлозы РБ после этерификации смесью азотной и серной кислоты. Время обработки: 1 – 20 с; 2 – 60 с; 3 – 300 с; 4 – 1000 с



Зависимость относительного параметра упорядоченности S [102] нитрата целлюлозы от продолжительности реакции представлена на рис. 3.2.

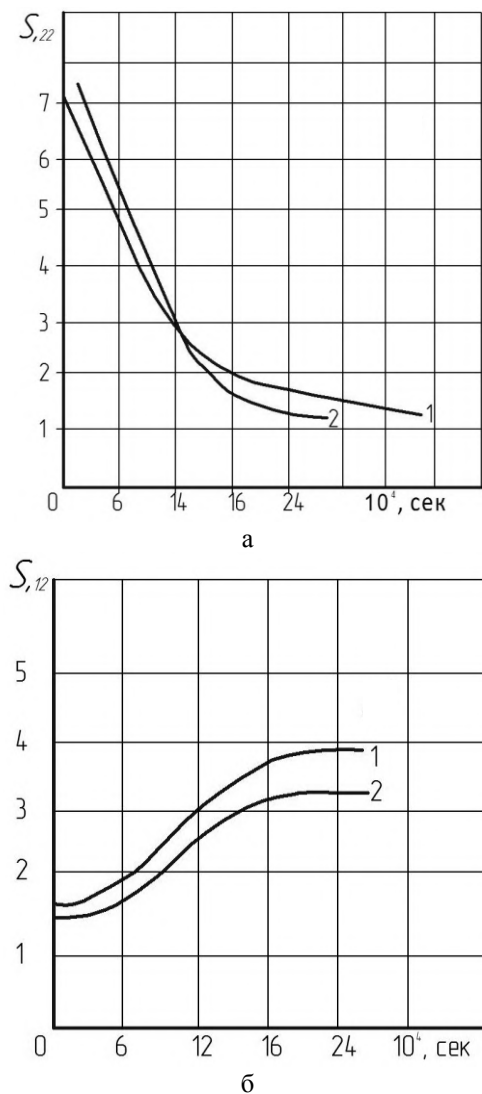


Рис. 3.2. Изменения степени совершенства упорядоченных областей целлюлозы (а) и ее нитрата (б) при этерификации (1 – 20 кГр; 2 – 40 кГр)



На рис. 3.3 представлены ИК-спектры нитратов целлюлозы после облучения.

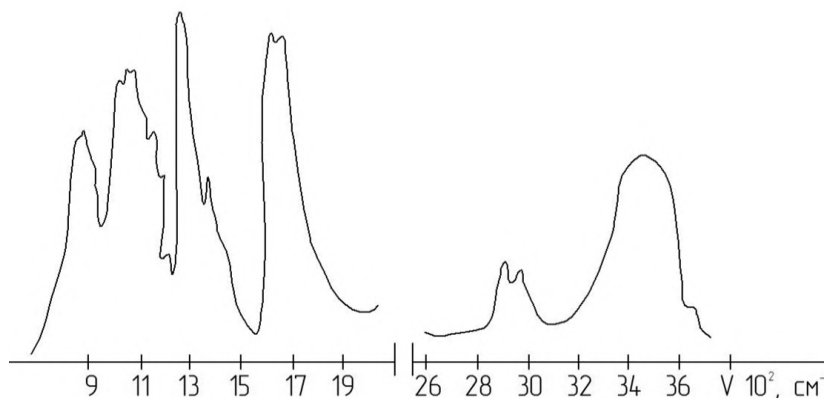


Рис. 3.3. ИК-спектр нитрата целлюлозы

Известно, что нитраты целлюлозы имеют весьма специфический спектр, отражающий наличие новых функциональных групп и связей, изменения в структуре полимера [108]. Для нитратов целлюлозы характерно наличие сильных полос групп ONO_2 около $1650, 1280\text{ см}^{-1}$. Полоса OH -групп значительно размыта в длинноволновую сторону. Весьма размытый характер полосы гидроксильной группы нитрата целлюлозы может свидетельствовать о наличии нескольких типов H -связей. Наблюдаемая интенсивность полосы групп $COOH$ и $C=O$ в области $1660\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ не позволяет проследить количественное изменение окисленных групп в облученных образцах нитратов целлюлозы.

Учитывая, что в облученных образцах целлюлозы возникают радикалы различной природы и стабильности [91–94], целесообразно было провести исследования по изменению их концентрации в процессе последующей этерификации. Необходимость таких исследований определяется тем, что образование радикалов под действием облучения и их концентрация зависят от структуры полимера и характера заместителей в молекуле [73, 74, 81, 93]. Неоднократно также высказывалось предположение об участии свободных радикалов в реакциях полимера, инициированных излучением высокой энергии [74, 93].

В табл. 3.1 представлены результаты исследования кинетики гибели радикалов в облученной целлюлозе марки РБ.



Таблица 3.1

Кинетика гибели радикалов в γ -облученной при комнатной температуре целлюлозе в зависимости от условий обработки

Условия обработки целлюлозы	Время проведения эксперимента	Величина поглощения дозы, кГр							
		20		40		60		100	
		Отн. ед.	%	Отн. ед.	%	Отн. ед.	%	Отн. ед.	%
Облученная целлюлоза	На второй день	703	100	1251	100	1692	100	1584	100
Облучение и химическая обработка – 20 с	Обработка через два дня	57	8,1	59	4,7	107	6,3	143	9,0
Облучение и обработка – 1 мин		45	6,4	94	7,5	117	6,9	108	6,6
Облучение и обработка – 5 мин		43	6,1	64	5,1	144	8,5	97	6,1
Облучение и обработка – 20 мин		23	3,3	64	5,1	58	3,4	65	4,1
Целлюлоза, облученная и необработанная химическими реагентами	Временная гибель на воздухе	231	32,8	452	36,1	574	23,9	591	37,3

Из приведенных данных видно, что количество радикалов в облученной при комнатной температуре целлюлозе зависит от величины поглощенной дозы излучения: при поглощенной дозе 100 кГр число парамагнитных центров в 2 раза больше, чем при дозе 20 кГр.

В процессе последующего термостатирования образцов облученной целлюлозы на воздухе происходит дальнейшая гибель радикалов. Через 168 ч после обработки целлюлозы излучением высокой энергии содержание радикалов снижается в среднем до 33–7 %.

При обработке облученной целлюлозы химическими реагентами резко ускоряется процесс рекомбинации и гибели радикалов. При этерификации радиационно-модифицированной целлюлозы кислотной смесью состава $HNO_3 : H_2SO_4 : H_2O = 20 \% : 63 \% : 17 \%$ происходит особенно сильное снижение содержания свободных радикалов до уровня 8–9 % от общего первоначального количества. Эта тенденция сохраняется для всех исследованных величин поглощенных доз излучения. Следует отметить, что увеличение продолжительности этерификации образцов целлюлозы с 20 до 1200 с способствует снижению количества радикалов всего лишь на 3–4 %. При сравнении содержа-



ния свободных радикалов в исходной и обработанной нитрующей смесью целлюлозе видно, что обработка кислотной смесью повышает скорость гибели радикалов примерно в четыре раза, а общее содержание их на восьмой день после облучения отличается почти на порядок.

Исследовалось изменение концентрации радикалов в облученной целлюлозе, обработанной нитрующими смесями различного состава. Установлено, что наиболее сильное снижение концентрации свободных радикалов происходит в первые пять секунд после обработки нитрующей смесью. Дальнейшее увеличение времени воздействия нитрующих смесей на целлюлозу не приводит к существенному изменению концентрации свободных радикалов в исследованных образцах. Количество остаточных стабильных радикалов при этерификации облученных образцов целлюлозы смесями 1, 2, 3 составляет 5–8 %.

Состав нитрующей смеси не оказывает существенного влияния на остаточное содержание устойчивых свободных радикалов. Однако следует отметить, что при обработке целлюлозы смесью 1 содержание стабильных радикалов соответствует наименьшему значению. Таким образом, в целлюлозе имеются некоторые структурные области, которые характеризуются сохранением стабильных радикалов при действии активных нитрующих смесей при проведении реакции в гетерогенных условиях. В нитрующих смесях азотной, серной кислот и воды количество остаточных радикалов в целлюлозе примерно в два раза больше, чем при использовании более активных нитрующих смесей, что, вероятно, связано как с большей активностью последних, так и с более существенными структурными изменениями полимерной матрицы.

При получении нитратов целлюлозы в производственных условиях процесс нитрации целлюлозы сопровождается ее деструкцией. Число разрывов глюкозидных связей, подвергнутых деструкции в процессе обработки, по данным [88], составляет $(2-3) \cdot 10^{-4}$. Основными факторами деструкции целлюлозы в процессе ее этерификации являются нитрующей смеси и температура обработки [1–10]. Число разрывов полимерной цепи на исходную молекулу S может быть определено как сумма разрывов, происходящих непосредственно в процессе этерификации под действием гидролизующих агентов и при облучении целлюлозы:

$$S = S_x + S_p,$$

где S_x – число разрывов молекулы под действием химических реагентов; S_p – число разрывов молекулы под действием радиационных факторов.



При этом S_x может быть оценено из результатов исследования молекулярных масс нитратов целлюлозы, полученных при обработке различными нитрующими смесями. Однако, как видно из данных рис. 3.5, значения вязкости для деструктурированной целлюлозы существенно зависят от поглощенной дозы и при дозах более 50 кГр практически $\rightarrow 0$.

Таким образом, в области сравнительно больших доз поглощения в целлюлозе, вероятно, отсутствуют связи, которые могут быть дополнительно разорваны под действием химических реагентов нитрующих смесей.

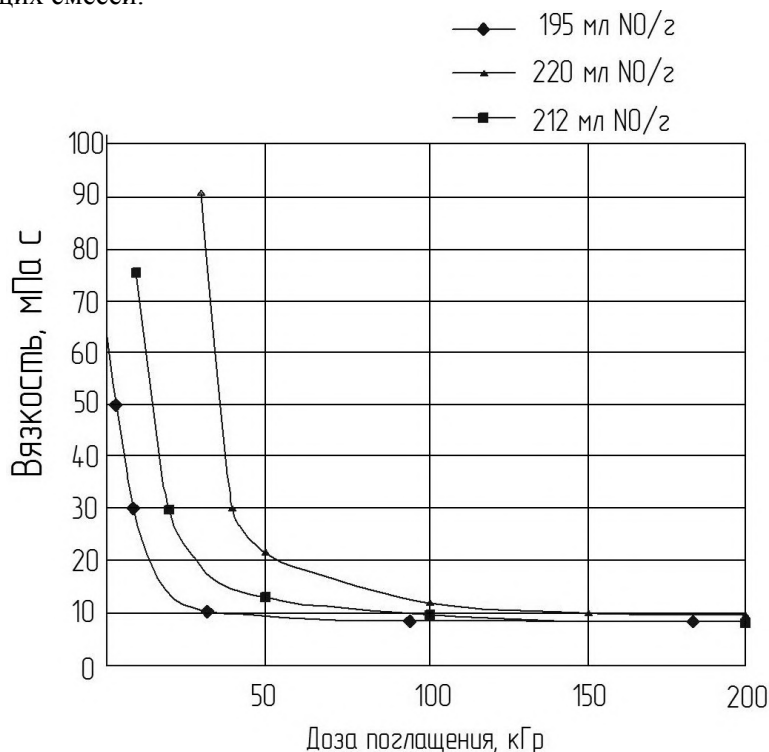


Рис. 3.5. Изменение вязкости нитратов целлюлозы при облучении целлюлозы РБ

Облученная целлюлоза является устойчивой к деструктирующему воздействию химических реагентов нитрующих смесей, а полу-



чаемые нитраты отличаются стабильными параметрами по вязкости при изменении состава кислотных смесей и режимов этерификации.

На рис. 3.6 приведены данные по кинетике этерификации деструктурированных образцов целлюлозы кислотными составами различной активности. Как и в работе [60], отмечается общий характер изменения степени этерификации образцов при различных поглощенных дозах облучения.

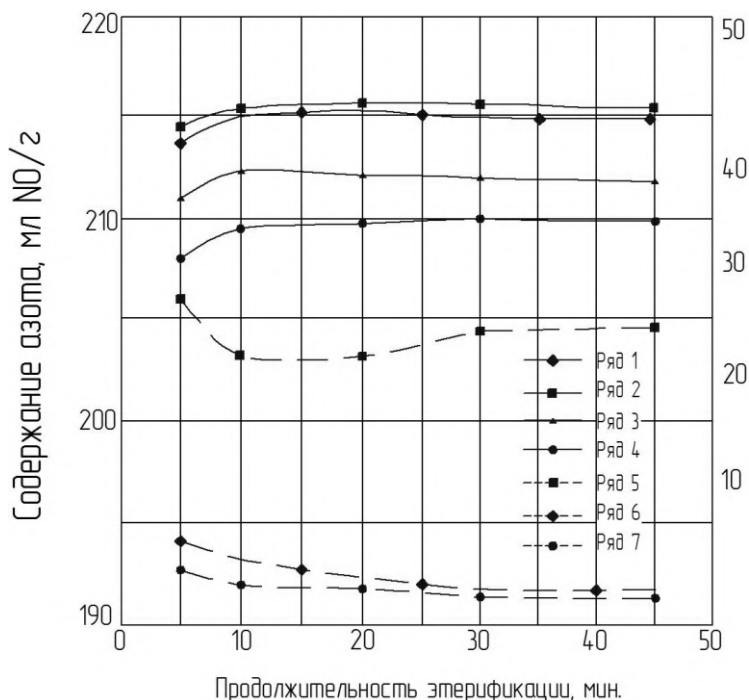


Рис. 3.6. Изменение содержание азота и растворимости в смеси спирта и эфира нитрата целлюлозы при этерификации (HNO_3 – 59,9 %; H_2O – 4,6 %): 1,5 – исходный образец; 2,6 – 25 кГр; 3,7 – 350 кГр; 4 – 500 кГр

При поглощенных дозах более 350 кГр наблюдается изменение предельной степени этерификации в смесях высокой активности, что, вероятно, следует связать с протекающей при больших дозах облучения радиационной окислительной деструкцией.

В процессе последующей стабилизации нитратов целлюлозы на основе деструктурированного целлюлозосодержащего сырья проис-



ходит дополнительное уменьшение степени полимеризации и вязкости продукта (рис. 3.7). Однако число разрывов молекулы за счет воздействия слабокислотных (щелочных) обработок S_c значительно меньше S_p и вязкостные параметры продукта определяются в основном вязкостью деструктированного целлюлозосодержащего сырья.

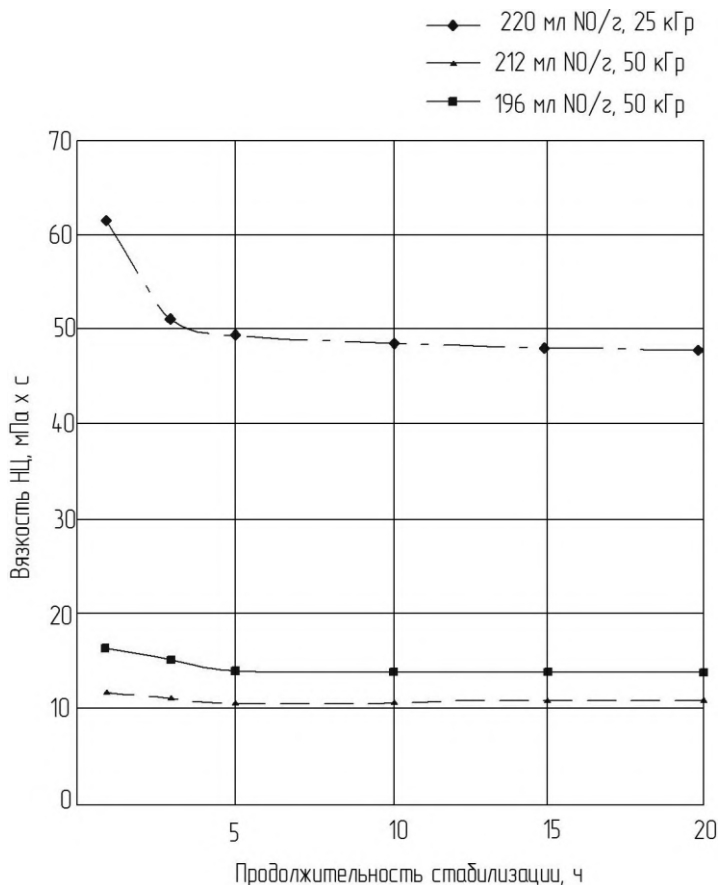


Рис. 3.7. Изменение вязкости нитратов целлюлозы из облученного сырья в процессе стабилизации

С целью исследования химической стойкости получаемых нитратов целлюлозы на основе деструктированного сырья проведены исследования образцов методом дифференциально-термического анализа



в сочетании с термогравиметрическим анализом [102]. Изучение изменений характеристик продукта в результате термических воздействий произведено для образцов нитратов целлюлозы, полученных при обработке предварительно облученной дозой 100 кГр целлюлозы различными нитрующими смесями (рис. 3.8).

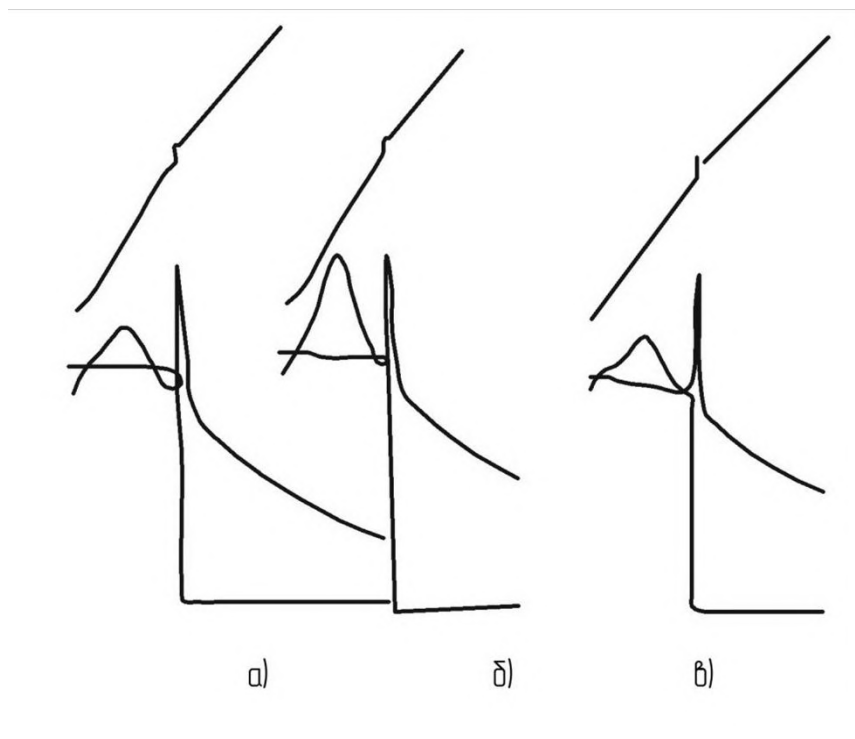


Рис. 3.8. Дериواتограммы облученных нитратов целлюлозы
(а – 196 мл NO_2 ; б – 198 мл NO_2 ; в – 205 мл NO_2)

Исследование термической деструкции образцов при нагревании до 300 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин не выявило в картине разложения отличия от стандартных образцов. Для всех исследованных образцов характерен экзотермический пик, начало которого соответствует 163–170 °С, что свидетельствует об окислительном характере деструкции. Разложение нитратов целлюлозы начинается при температурах 182–188 °С. Для определения относительно термической стабильности образцов использован термогравиметрический анализ.



Зависимости ТГ для всех образцов нитратов целлюлозы имеют несколько ступеней потери массы. Оценка потери массы образцов проводилась для каждой ступени деструкции. Полученные данные представлены в табл. 3.2. Из приведенных данных видно, что после стадии прогрева материала, заканчивающейся при 40 °С, наступает период выделения из образцов сорбированной влаги, продолжающийся до 160 °С. Таким образом, характер термоокислительной деструкции образцов нитратов целлюлозы на основе деструктированного сырья соответствует данным для стандартных образцов.

Таблица 3.2

Характеристика термоокислительной деструкции образцов нитратов целлюлозы, полученных из целлюлозы марки РБ

Нитрующая смесь	Время нитрования, мин	Температурный интервал, °С	Потери массы, %		Температурный максимум на кривой ДТА, °С
			При указанной температуре	Суммарная	
1	0,3	21–168 168–185	3,8 94,8	98,6	185
	1	20–167 167–187	4,2 94,7	98,9	187
	5	19,5–164 164–183	3,2 96,0	99,2	183
	30	19–163 163–182	3,5 94,8	98,3	182
2	0,3	21–170 170–182	4,3 95,7	100	185
	1	19,5–164 164–188	4,3 95,3	99,6	188
	5	19,5–167 167–185	3,8 95,9	99,7	185
	30	20–166 166–186	4,1 95,7	99,8	186
3	0,3	21–169 169–185	3,8 93,4	97,2	185
	1	20–165 165–188	5,1 94,3	99,4	188
	5	21–165 165–185	5,1 93,7	98,7	185
	30	19,7–167 167–185	4,9 93,7	98,6	185



Известно, что в области сравнительно больших доз облучения целлюлоза и сопутствующие компоненты растительного материала претерпевают значительные изменения [66, 73, 91–94] и получаемые продукты деструкции могут представлять определенный интерес для изготовления композиционных материалов с заданными характеристиками. Кроме того, в некоторых специальных случаях, например в трековых детекторах радона и других частиц [111, 112], полимерная основа подвергается в местах локализации энергии частиц практически полному радиационному разложению. Все это предопределяет необходимость проведения исследований целлюлозы и ее нитратов в этой области поглощенных доз излучений, которая заметно отличается от используемой для модификации целлюлозы, предназначенной для химической переработки.

Введение в целлюлозу нитратных групп в процессе ее этерификации не изменяет общего характера деструкции целлюлозы при облучении (рис. 3.9).

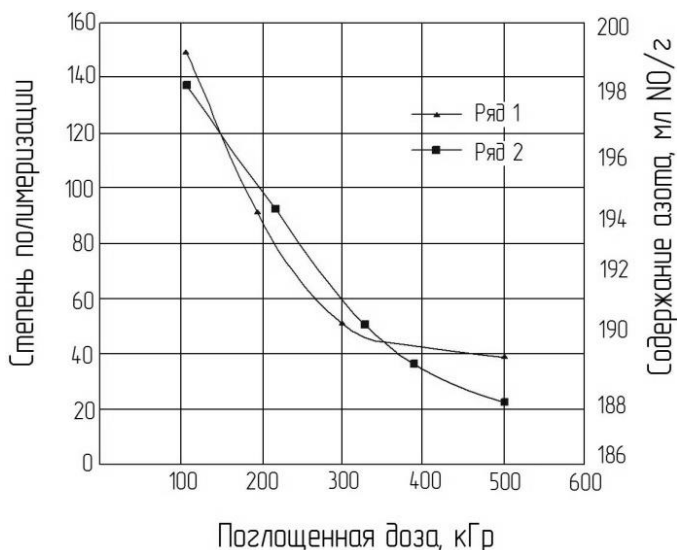


Рис. 3.9. Изменение характеристик нитрата целлюлозы при облучении

Одновременно с процессом деструкции нитрата целлюлозы, приводящим к снижению степени полимеризации, происходит денитрация. В области поглощенных доз до 500 кГр снижение содержа-



ния азота составляет не более 6–12 мл NO /г, что соответствует значениям денитрации образцов в случае автоклавной стабилизации до достижения вязкости около 0,58 мПа·с (0,98 °Э). Особенно значительная денитрация образцов наблюдается при поглощенных дозах облучения более 1 МГр, которое характерно, например, для трековых нитратцеллюлозных детекторов при α -излучении [111, 112]. В данной области поглощенных доз непосредственно целлюлозные образцы обладают практически полной растворимостью в воде и тем более в щелочных растворах. Нитраты целлюлозы после облучения поглощенными дозами 1 МГр и более имеют также высокую растворимость в щелочных растворах. В этом случае облученные образцы нитратов целлюлозы, имеют невысокую степень замещения.

Резюмируя, можно сказать, что:

1. Рассмотрены особенности процессов этерификации и стабилизации нитратов целлюлозы на основе деструктированного целлюлозосодержащего сырья.

2. Исследованы процессы деструкции нитратов целлюлозы в области поглощенных доз излучения более 1000 кГр при радиационной модификации полимера.

3.2. Технологические параметры получения нитратов радиационно-деструктированных целлюлоз различной степени этерификации

Основными особенностями процессов этерификации облученной целлюлозы и последующей стабилизации нитратов целлюлозы являются низкая вязкость исходного сырья, соответствующая вязкости требуемого продукта, стабильность вязкостных показателей полупродукта в процессе химической обработки. Это позволяет оптимизировать технологические режимы изготовления нитратов целлюлозы по продолжительности и температурным режимам.

Известно, что введение нитратных групп в целлюлозе повышает жесткость макромолекулы, что отражается на вязкостных показателях продукта [83]. Поэтому, несмотря на то, что степень дополнительной деструкции облученной целлюлозы после этерификации значительно меньше основной радиационно-химической, вязкость нитрата целлюлозы будет зависеть от содержания азота в образце. В области больших доз облучения при значительных степенях деструкции целлюлозы данные изменения являются несущественными. Анализ полу-



ченных экспериментальных данных по вязкости нитратов целлюлозы на основе облученного сырья позволяет определить необходимые дозы облучения целлюлозы при изготовлении нитратов различного применения (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Перечень и основные характеристики готовой продукции			
№ п/п	Характеристика готовой продукции	Поглощенная доза, кГр	Метод этерификации
1	Высокоазотный пироксилин 1П	10–30	Смесь азотной, серной кислот и воды
2	Пироксилин 2П	5–30	—//—
3	Коллоксилин Н	30–50	—//—
4	Коллоксилин лаковый	30–50	—//—
5	Высокоазотный пироксилин 1П	25–50	Бессернокислотный метод

Сокращение продолжительности и проведение нитрации при более низких температурных режимах обеспечивает снижение степени денитрации продукта, что является особенно важным при изготовлении высокоазотных марок нитратов целлюлозы с содержанием азота более 218 мл *NO*/г. Кроме того, на основе облученной целлюлозы могут быть получены коллоксилины особенно низкой вязкости.

Учитывая стабильности вязкостных показателей нитратов целлюлозы после облучения в процессах дальнейшей обработки, получены сокращенные технологические режимы их изготовления (табл. 3.4). Особенности полученных режимов изготовления нитратов целлюлозы состоят в переходе к более низким по сравнению со штатной технологией температурным параметрам нитрации и стабилизации, сокращенному по длительности процессу стабилизации.

Учитывая взаимосвязь вязкости нитратов целлюлозы с другими показателями, проводили дополнительные исследования растворимости нитратов целлюлозы на основе облученного сырья (табл. 3.5).

Анализ представленных результатов исследования показывает возможность получения нитратов целлюлозы с содержанием азота более 210 мл *NO*/г пирокolloидного типа. При этом высокая растворимость нитратов целлюлозы наблюдается у образцов до 218–220 мл *NO*/г. Кроме того, получение пирокolloидных марок нитратов целлюлозы на основе облученного сырья может производиться в широком интервале изменения технологических параметров нитрации (состава кис-



лот, температуры обработки, модуля и т. д.), так как стабилизация последних в узких пределах ограничивает широкое практическое использование классических технологий получения пирокolloдия.

Таблица 3.4

Сокращенные технологические режимы стабилизации нитратов целлюлозы

№ п/п	Наименование продукта	Продолжительность обработки, ч			Доза облучения целлюлозы, кГр
		В кислой среде	В щелочной среде	Автоклавная обработка	
1	Пироксилин 1П Пироксилин 1П (218–220 мл NO/г; бессернокслотный метод)	3–6	4–8	–	10–30
		1–3	2–5	–	25–50
2	Пироксилин 2П	2–4	4–6	–	5–30
3	Коллоксилин Н	1–3	1–4	–	30–50
4	Коллоксилины лаковые	1–3	–	0,5–1,5	30–50
5	Коллоксилин RS 1/8, 1/16	1–3	–	1,0–1,5	40–50
6	Коллоксилины лаковые ВВ, СВ	2–5	–	–	40–50

Таблица 3.5

Растворимость нитратов целлюлозы в смеси спирта и эфира

№ п/п	Поглощенная доза, кГр	Содержание азота, мл NO/г	Растворимость в смеси спирта и эфира, %
1	350	212,0	96,5
2	350	216,2	44,2
3	500	212,4	96,8
4	500	218,2	25,3

Примечание: растворимость образцов в смеси спирта и эфира определялась при соотношении компонентов растворителя 1:2.

Таким образом, проанализированы основные технологические параметры изготовления нитратов целлюлозы на основе облученного сырья по сокращенным режимам при изготовлении широкого спектра промышленных коллоксилинов и пироксилинов различного назначения.

Облучение пластифицированных форм нитратов целлюлозы является технологическим методом, позволяющим получать пластифицированные формы практически любой вязкости и растворимости, так как традиционные технологии имеют определенные ограничения.



Например, при изготовлении суховальцованных паст коллоксилина при его низкой вязкости и высокой растворимости происходит налипание продукта к валкам и т. д. Кроме того, и сами способы изготовления низковязких коллоксилинов не лишены определенных недостатков. Поэтому при изготовлении пластифицированных форм нитратов целлюлозы могут быть использованы продукты с вязкостью, оптимальной для проведения пластификации, а последующее снижение вязкости будет обеспечиваться на фазе радиационной обработки.

При разработке режимов облучения пластифицированных нитратов целлюлозы необходимо учитывать особенности поведения самих пластификаторов под действием излучений [118]. По отношению к стойкости к излучению наиболее распространены пластификаторы о-фталаты. По стойкости они располагаются в следующей последовательности: ДМФ – ДЭФ – ДБФ – ДОФ – ДДФ – ДДДФ – ББФ – ДБ₃Ф. В табл. 3.6 приведены характеристики радиационной стойкости пластификаторов [118].

Большая стабильность пластификаторов, содержащих примесь неполных эфиров со свободной карбоксильной группой, объясняется ее способностью поглощать и рассеивать определенную долю падающего ионизирующего излучения. Некоторые технологические параметры облучения пластифицированных форм нитратов целлюлозы, включая пороха после гарантийных сроков хранения, содержащие ДФА и его нитрозопроизводные, для получения лаковых растворов, приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.6

Изменение характеристик пластификаторов при облучении

Пластификатор	Без облучения	Без облучения	100 кГр	100 кГр	Изменение числа <i>COOH</i> -групп	Изменение числа <i>COOH</i> -групп	Изменение числа <i>COOH</i> -групп
	Цветность	Кислотность $N \cdot 10^{-3}$, моль/моль	Цветность	Кислотность $N \cdot 10^3$, моль/моль	ΔN_1 при 20 °С и 100 кГр	ΔN_1 при 140 °С	ΔN_2 при 100 кГр
Диметилфталат (ДМФ)	0,5/1,5	0,244/4,16	1,5/2,0	1,445/12,4	1,21	–	8,24
Ди-н-бутил-о-фталат (ДБФ)	1,0/1,0	0,784/4,28	2,5/3,0	2,35/16,0	1,57	6,33	1,72
Дибензил-о-фталат (ДБ ₃ Ф)	0,5/0,5	1,57/11,12	4,0/5,0	3,53/42,4	1,96	–	31,28



Таблица 3.7

**Поглощенная доза при радиационном модифицировании
пластифицированных форм нитратов целлюлозы**

№ п/п	Наименование продукта	Поглощенная доза, кГр	Цель модифицирования
1	Сушувальцованные пасты	10–500	Получение низковязких продуктов
2	Пластифицированный коллоксилин	10–500	Получение низковязких продуктов
3	Пороха после гарантийных сроков хранения	30–500	Получение лаковой основы при утилизации порохов после гарантийного срока хранения
4	Спирторастворимый коллоксилин	50–350	Получение спирторастворимого коллоксилина с высоким технологическим выходом технологическим выходом и улучшенными характеристиками

Таким образом:

1. Проанализированы основные технологические параметры изготовления нитратов целлюлозы на основе облученного сырья по сокращенным режимам при изготовлении широкого спектра промышленных коллоксилинов и пироксилинов различного назначения.

2. Определены технологические параметры облучения и изготовления хлопковой, ее нитратов и других целлюлозосодержащих материалов

3. Рассмотрены особенности электрофизической обработки гамма-излучением и ускоренными электронами целлюлозосодержащих материалов различной физической формы.

4. Определенные технологические параметры облучения и изготовления хлопковой целлюлозы, ее нитратов и других целлюлозосодержащих материалов.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что кинетические результаты по гидролизу в совокупности с обобщенными данными по термическому распаду нитратов целлюлозы позволяют надежно прогнозировать превращение нитратов целлюлозы и химическую стойкость в условиях получения, эксплуатации, переработки нитратов целлюлозы и длительного хранения изделий на их основе.

Показано, что для изготовления некоторых типов высококачественных низковязких нитратов целлюлозы регулирование вязкостных характеристик следует проводить до начала этерификации путем использования гидролизованной чистой и структурно однородной целлюлозы. Полученные кинетические закономерности гетерогенного гидролиза НЦ в щелочных средах позволяют прогнозировать химические превращения нитратцеллюлозного шлама при их утилизации, а также при химической переработке порохов с истекшим сроком хранения. Кинетические закономерности химического превращения НЦ в водных растворах гидроксида аммония расширяют научные данные по влиянию природы щелочного реагента на кинетику и механизм процесса гидролиза НЦ.

Полученные данные о протекании каталитической деструкции НЦ в маловодных средах показали перспективность использования полученных результатов с целью детального исследования закономерностей ее протекания и разработки высокоэффективной технологии НЦ.

Представлены результаты исследований некоторых закономерностей гетерогенного кислотного гидролиза коллоксилинов различных марок в спиртах и органических носителях при малом содержании воды в системе. Результаты показывают, что, несмотря на то, что гидролиз протекает в гетерогенной среде в более мягких температурных условиях, скорость реакции остается достаточно высокой, что позволяет снижать вязкость НЦ до значений, соответствующих вязкости лакового коллоксилина НВ. Показано, что гидролиз П№1 в условиях эксперимента протекает наиболее интенсивно в присутствии катализатора хлорная кислота при 70 °С и с наименьшим содержанием воды в системе. При этом характеристическая вязкость П№1 снижается до уровня характеристической вязкости лакового коллоксилина за два часа.

Предложенная на основе полученных закономерностей технология позволяет получать качественные нитроцеллюлозные ЛКМ



с высоким содержанием сухого остатка по сравнению с существующими технологиями переработки ПП в ЛКМ и существенно снизить энергозатраты.

Проанализированы основные технологические параметры изготовления нитратов целлюлозы на основе облученного сырья по сокращенным режимам при изготовлении широкого спектра промышленных коллоксилинов и пироксилинов различного назначения.

Определены технологические параметры облучения и изготовления хлопковой целлюлозы, ее нитратов и других целлюлозосодержащих материалов, рассмотрены особенности электрофизической обработки гамма-излучением и ускоренными электронами целлюлозосодержащих материалов различной физической формы.



ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

1. Светлов, Б. С. О влиянии строения нитроэфиров на скорость их кислотного гидролиза // Б. С. Светлов, В. П. Шелапутина, Л. Б. Городкова / Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13. – Вып. 4. – С. 880–884.

2. Лурье, Б. А. Кинетика гидролиза нитроэфиров в водных растворах протонных кислот // Б. А. Лурье, Л. В. Лютова / Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31. – № 2. – С. 473–477.

3. Лурье, Б. А. Кинетика и механизм взаимодействия нитроэфиров с кислотами / Б. А. Лурье, Б. С. Светлов, В. В. Смагин // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – Вып. 5. – С. 1132–1139.

4. Светлов, Б. С. О тормозящей роли воды при кислотном гидролизе глицерин-тринитрата / Б. С. Светлов, В. П. Шелапутина, Н. С. Семенова // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. 14. – Вып. 3. – С. 589–593.

5. Blackall, E. M. Kinetics and mechanism of the conversion of alcohol, glycols and glycerol into nitroesters / E. M. Blackall, E. D. Hughes, S. C. Ingold // J. Chem. Soc. – 1957. – № 10. – P. 4366–4369.

6. Светлов, Б. С. Щелочное омыление и нейтральный гидролиз некоторых моонитратов гликолей и динитрата глицерина / Б. С. Светлов, В. П. Шелапутина, Л. Г. Кравчинская // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1974. – Вып. 83. – С. 29–34.

7. Светлов, Б. С. Щелочное омыление полинитратов многоатомных спиртов / Б. С. Светлов, В. П. Шелапутина, Т. М. Смирнова. – М., 1976, – 11 с. – Деп. ВИНТИ, 03.07.1976, № 2533-76.

8. Светлов, Б. С. Нейтральный гидролиз полинитратомногоатомных спиртов / Б. С. Светлов, В. П. Шелапутина // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – № 2. – С. 854–857.

9. Мойсак, И. Е. Химия и технология нитроцеллюлозы: учебное пособие / И. Е. Мойсак. – М.: Изд-во оборонной промышленности, 1941. – 279 с.

10. Управление процессом получения полимерных материалов на основе новых видов нитратов целлюлозы / З. Т. Валишина [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 5. – № 25. – С. 105–112.

11. Гиндич, В. И. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот Т. 1 / В. И. Гиндич; под общ. ред. А. Г. Корсакова. – Казань, 1995. – 554 с.



12. Светлов, Б. С. Термическое разложение нитроэфиров: дис. ... д-ра хим. наук / Б. С. Светлов. – М., 1970 – 260 с.
13. Лурье, Б. А. Кинетические закономерности и механизм термического разложения нитроцеллюлозы / Б. А. Лурье, Б. С. Светлов // Теория взрывчатых веществ. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1980. – Вып. 112. – С. 5–13.
14. Lurie, B. Kinetics and mechanism of the cellulose nitrate denization and degrading at the thermal decomposition and hydrolysis. / B. Lurie, Z. Valishina // Energetic materials-insensitivity and environmental awareness: Proc. 24-th International Annual Conference of ICT/ Karlsruhe. – Germany, 1993. – P. 57.
15. Клименко, Г. К. Методы испытания порохов / Г. К. Клименко. – М.: Оборонгиз, 1941. – 380 с.
16. Панов, В. П. Исследование нитратов целлюлозы методом ЯМР ^{13}C спектроскопии / В. П. Панов, В. Д. Спичак, В. П. Дубина // Высокомол. соед. сер. А. – 1981. – Т. 23. – № 2 – С. 412–421.
17. Панов, В. П. Исследование продуктов дейтерообмена различных по структуре нитратов целлюлозы спомощью метода ИК-спектроскопии / В. П. Панов, В. П. Дубина, Р. Г. Жбанков // Высоком. соед. сер. А. – 1971. – № 12. – С. 2667–2669.
18. Коваленко, В. И. Интерпретация ИК-спектральных и структурных особенностей нитратов целлюлозы / В. И. Коваленко // Журнал структурной химии. – 1993. – Т. 34. – № 4. – С. 59–66.
19. Мусин, К. М. Исследование механизма стабилизации нитратов целлюлозы методом электронного парамагнитного резонанса / К. М. Мусин, В. А. Силаев, А. В. Косточко // Химическая физика. – 1995. – Т. 15. – № 6. – С. 94–101.
20. Синтез и строение О-нитросоединений / В. В. Ключков [и др.] // Ж. Общей химии. – 1990. – № 6. – С. 1382–1387.
21. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы / Ю. М. Михайлов [и др.] // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52–62.
22. Bunte, G. Disposal of energetic materials by alkaline pressure hydrolysis and combined techniques / G. Bunte, H. H. Drause, T. Hirth // Prop. Expl. Pyrotech. – 1997. – V. 22. – P. 160–164.
23. Raeisi, M. Alkaline Hydrolysis of Waste Nitrocellulose for Recovery of Pure Cellulose / M. Raeisi, G. D. Najafpour // Iranica Journal of Energy & Environment. – 2011. – V. 2 (3). – P. 221–228.



24. Alkaline hydrolysis of munitions- grade nitrocellulose / J. E. Alleman [et al.] // Wat. Sci. Tech. – 1994. – V. 30. – P. 63–72.

25. Химическое превращение нитрата целлюлозы в воде / Б. А. Лурье [и др.] // X Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: сб тезисов докладов. – Черноголовка, 1989. – С. 59–62.

26. Валишина, З. Т. Физико-химические превращения в процессе стабилизации нитратов целлюлозы. Кинетические закономерности гидролиза НЦ / З. Т. Валишина, Г. М. Храповский, А. В. Косточко // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 2. – С. 79–89.

27. Косточко, А. В. Стабилизация нитратцеллюлозных порохов: монография / А. В. Косточко, Н. М. Ляпин, З. Т. Валишина. – Казань, Изд-во КНИТУ, 2013. – 184 с.

28. Farmer, R. C. The Decomposition of Nitric Esters / R. C. Farmer // J. Chem. Soc. – 1920. – V. 117. – P. 806–818.

29. Desmaroux, J. Caractere de la Decomposition dela Memorial selon l Action a laquelle elle est soumise / J. Desmaroux // Memorial des poudres. – 1939. – V. 29. – P. 179–185.

30. Влияние состава нитрующей смеси на химическую и структурную неоднородность нитрата целлюлозы / Г. Н. Марченко [и др.] // Высоком. соед. Сер. А. – 1989. – Т. 31. – № 5. – С. 1056–1069.

31. Коваленко, В. И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы / В. И. Коваленко // Успехи химии. – 1995. – Т. 64 (8). – С. 803–816.

32. О локализации ОН-групп в аморфно-кристаллических областях нитратов целлюлозы / А. А. Кузьмин [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. – 1992. – Т.33. – № 7. – С. 48–56.

33. Панов В. П., Спичак В. Д., Дубина В. П. // Высокомол.соед. сер. А. – 1981. – Т. 23. – № 2 – С. 412–421.

34. Жбанков, Р. Г. Физика целлюлозы и ее производных / Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов. – Минск: Наука и техника, 1983. – 296 с.

35. Тарчевский, И. А. Биосинтез и структура целлюлозы / И. А. Тарчевский, Г. Н. Марченко. – М.: Наука, 1985. – 131 с.

36. Панов, В. П. Исследование адсорбции молекул воды нитратами целлюлозы методом ИК-спектроскопии / В. П. Панов, Р. Г. Жбанков // Высоком. соед. Сер. А. – 1971. – Т. 13. – № 12. – С. 2671–2675.

37. Панов, В. П. Влияние степени этерификации и природы нитратов целлюлозы на их взаимодействие с молекулами воды /



В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов // Высокомол. соед. Сер.А. – 1970. – Т. 12. – № 7. – С. 1527–1531.

38. Влияние пористой структуры и плотности молекулярной упаковки целлюлозы на скорость ее нитрования и степень замещения нитратов целлюлозы / А. А. Тагер [и др.] // Высокомол. соед. Сер. Б. – 1985. – Т. 27. – № 3. – С. 194–197.

39. Арустамян, М. А. Экспресс-определение нитрат-иона в сульф-нитратно-аммиачных промстоках и жидких азотных удобрениях. / М. А. Арустамян., М. Т. Саибова, Л. А. Садыкова // Заводск. лабор. – 1981. – Т. 47. – № 12. – С. 75–76.

40. Матерова, Е. А. Ион-селективный электрод для кислых сред / Е. А. Матерова, А. Л. Грекович, Н. В. Гарбузова // Ж. аналитической химии. – 1974. – Т. 29. – Вып. 10. – С. 1900–1904.

41. Miles, D. L. Comparison between an ultraviolet spectrophotometric procedure and the 2,4-Xylenol method for the determination of nitrate in ground waters of low salinity / D. L. Miles, C. Espejo // Analyst. – 1977. – V. 102. – P. 104–109.

42. Багдасаров, К. Н., Фотоколориметрическое определение нитритов / К. Н. Багдасаров., П. Н. Коваленко, П. Н. Ивахненко // Изв. высших учебн.завед. СССР. Химия и химическ. технология. – 1964. – Т. 7. – № 5 – С. 736–741.

43. Marx-Figini, M. Die viscosimetrische molekulargewichtsbestimmung von Cellulose und Cellulosenitraten unter Standardbedingungen / M. Marx-Figini, G. V.Schulz // Makromol.Chemie. – 1962. – Bd. 54. – P. 102–118.

44. Lindsley, C. H. Interninsic viscosity of nitrocellulose related to degree of nitration / C. H. Lindsley, M. B Frank // Ind. and Eng. Chem. – 1953. – V. 45. – № 11. – P. 2491–2497.

45. Конкина, Л. Н. [и др.] // ВМ, сер. Б. – 1989. – № 3. – С. 182–185.

46. Nevman, S. Viscosity, sedimentation, diffusion and osmotic behavior of long-chain Nitrocellulose molecules / S. Nevman, L. Loeb, G. Conrad // J. Polymer Sci. – 1953. – V. 10. – № 11. – P. 463–487.

47. Treiber, E. Die lightabsorption on der zellulose und ihre derivate / E. Treiber // Kolloid-Zeitschrift. – 1953. – Bd. 130. – P. 39–63.

48. Schurs, J. Beitrage zum problem der cellulose-vergilbung / J. Schurs, D. Kaempgen, M. Schlor // Papier. – 1963. – Bd. 17. – P. 556–567.

49. Volk, F. Anwendung der gel-permeations – chromatographie charakterisierung des nitrocellulose abbaus in treibladungs – pulvern /



F. Volk., G. Wunsech // Proc. 6-th Symp.Chem. probl. connected Stabil. Explos. Pt. 1. – Sweden. – 1982. – P. 47–82.

50. Рогов, Ю. Н. Изучение изменения молекулярных характеристик при термическом разложении нитроцеллюлозы / Ю. Н. Рогов, Л. П. Смирнов, Л. Н. Лексина // Высокомол. соед. Сер. А. – 1989. – Т. 31. – № 2. – С. 352–357.

51. Корнилова, Г. Е. О термическом разложении нитратов целлюлозы / Г. Е. Корнилова, Б. А. Лурье, Б. С. Светлов // Физическая химия и аналитическая химия. – М., 1969. – Вып. 62. – С. 62–66.

52. Храпковский, Г. М. Влияние молекулярной структуры на скорость термического распада нитратов целлюлозы и изменение химической стойкости в процессе стабилизации / Г. М. Храпковский, З. Т. Валишина, А. В. Косточко // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 1. – С. 37–46.

53. Изучение деструкции целлюлозы и ее производных в кислой среде. Отчет о НИР / Усть-Каменогорский госуд. пед. ин-т; рук. Коваленок З. П., Усть-Каменогорск. – 1975. – 32 с.

54. Химические основы прогнозирования стабильности пироксилиновых порохов при длительном хранении / А. В. Косточко [и др.] // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – М.: ГосНИП «Расчет», 2010. – № 2 – С. 58–64.

55. Марченко, Г. Н. Производство нитратов целлюлозы. Физико-химические основы производства и переработки нитратов целлюлозы / Г. Н. Марченко, Л. В. Забелин. – М.: ЦНИИНТИ и ТЭН, 1988. – 166 с.

56. Журавлева, И. Л. Изучение особенностей термического разложения нитроцеллюлозы с различной структурой / И. Л. Журавлева, В. А. Силаев, Р. Н. Яруллин // Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных: сб. материалов Всесоюзн. конф. – Чолпон-Ата, 1991. – С. 188–189.

57. Lhoste, P. T. Theses Presentees a la fagulte des scienges de l¹ / P. T. Lhoste– Universite de Paris, 1959. – 35 p.

58. Чашилов, Д. В., Куничан, В. А. // Межвузовский сб. статей НИЦ БигПИ, 1998. – С. 61–65.

59. Закощиков, А. П. Нитроцеллюлоза / А. П. Закощиков. – М.: ГИОП, 1950. – 371 с.

60. Коваленко, В. И. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / В. И. Коваленко, В. Ф. Сопин, Г. М. Храпковский. – М.: Наука, 2005. – 213 с.



61. Miles, F. D. Cellulose Nitrate. Part 2. / F. D. Miles. – London: Oliverand Boyd, 1955. – 422 p.
62. Денитрация нитроцеллюлозы под действием водной азотной кислоты / Б. А. Лурье [и др.] // Высокомол. соед. Сер. А. – 1991. – Т. 33 – № 8. – С. 1083–1090.
63. Лурье, Б. А. Кинетика и механизм химического превращения нитроцеллюлозы под влиянием растворов серной кислоты / Б. А. Лурье, З. Т. Валишина, Б. С. Светлов // Высокомол. соед. Сер. А. – 1991. – Т. 33. – № 1. – С. 100–106.
64. Равновесие в системе нитраты целлюлозы- азотная кислота / А. А. Чичиров [и др.] // Высокомол. соед., Сер. А. – 1990. – Т. 32. – № 3. – С. 502–506.
65. Higgins, H. G. The Reactivity of Cellulose. Acid Hydrolysis of Eucalypt α -Cellulose in the Intermediate Molecular Weight Range / H. G. Higgins, V. Goldsmit // J. Polym. Science. – 1958. – V. 32. – P. 57–74.
66. Staudinger, H. Über die darstellung von hydro-cellulosen durch ein wirkung von Sauren / H. Staudinger, M. Sorkin // Berichte – 1937. – Bd. 70. – № 7. – P. 1565.
67. Кудлачек, Л. Влияние гетерогенного гидролиза на структуру целлюлозы / Л. Кудлачек, Я. Ружичка // Высокомолекул. соед. – 1964. – Т. 6. – № 4. – С. 587–592.
68. Модификация структуры и свойств целлюлозы / В. А. Петров [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 183 с.
69. Jonson, C. D. The Temperature variation of the H_0 Acidity Function in Aqueous Sulfuric Acid Solution / C. D. Jonson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro // I. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V. 91. – P. 6654–6658.
70. Козаков, А. И. Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты / А. И. Козаков, Л. П. Андиев, Ю. И. Рубцов // Журнал физической химии. – 1979. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 1054.
71. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 519 с.
72. Панов, В. П. Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы / В. П. Панов, Р. Г. Жбанков. – Минск: Ин-т физики АН БССР, 1970. – 74 с.
73. Взаимодействие двуокиси азота с органическими соединениями в конденсированной фазе / Б. С. Светлов [и др.] // Горение и взрыв: сб. материалов 4-го Всесоюзного симпозиума. – М.: Наука, 1977. – С. 575.



74. Ross, D. S. Oxidation of benzyl alcohols by HNO_2 and HNO_3 in strong H_2SO_4 media / D. S. Ross, C. Gu // Intern. J. Chem. Kinet. – 1986. – V. 18. – № 11. – P. 1277.

75. Camera, E. On the behavior of nitrate esters in acid solution. Oxidation of ethanol by nitric acid in sulphuric acid / E. Camera, G. Modena, B. Zotti // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1983. – V. 8. – P. 70–73.

76. Павлюченко, М. М. К вопросу механизма окисления целлюлозы двуокисью азота / М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий // Журнал прикладной химии. – 1960. – Т. 33. – С. 1385.

77. Светлов, Б. С. Кинетика окисления целлюлозы двуокисью азота / Б. С. Светлов, Б. А. Лурье, Г. Е. Корнилова // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. – Вып. 83. – С. 41–47.

78. Еременко, Р. Т. Нитроцеллюлоза и ее использование в науке и технике / Р. Т. Еременко, А. М. Королев. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. – 220 с.

79. Экспресс-метод определения нитратов целлюлозы в сточных водах / В. Х. Иванова [и др.] // Передовой производственный опыт. – 1982. – № 12. – С. 39–41.

80. Лурье, Б. А. Гетерофазный щелочной гидролиз нитроцеллюлозы / Б. А. Лурье, З. Т. Валишина, Б. С. Светлов // Высокомоле. соед. Сер. Б. – 1991. – Т. 33. – № 12. – С. 905–912.

81. Мальчевский, В. А. Щелочной гидролиз нитроцеллюлозы / В. А. Мальчевский, Б. А. Лурье // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2000. – Т. 42. – № 7. – С. 1183–1191.

82. Орловская, Г. М. Кинетика деструкции целлюлозы при обработке концентрированной NaOH / Г. М. Орловская, С. Н. Грибова, В. Я. Бытенская // ЖПХ. – 1973. – Т. 46. – С. 2290–2291.

83. Бердоносов, Д. Ю. Утилизация пироксилиновых порохов в ходе щелочного гидролиза их нитроцеллюлозной основы / Д. Ю. Бердоносов, Г. Я. Гуменюк, А. В. Покровский // Двойные технологии. – 2001. – № 4. – С. 64–66.

84. Бердоносов, Д. Ю. Анализ продуктов щелочного гидролиза нитратов целлюлозы. основы / Д. Ю. Бердоносов, Г. Я. Гуменюк, А. В. Покровский // Прикладные аспекты совершенствования химической технологии и материалов. Ч. 2. – Бийск, 1998. – С. 42–47.

85. Валишина, З. Т. Кинетические особенности превращения нитратов целлюлозы в водном растворе аммиака / З. Т. Валишина, А. В. Косточко, М. В. Лузянина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 13. – С. 66–69.



К главе 2

1. Галицкая, И. М. Методы получения, анализа и испытаний нитратов целлюлоз / И. М. Галицкая, В. П. Дубина, С. И. Шидяков. – М., 1990. – 148 с.

2. Сарыбаева, Р. И. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы / Р. И. Сарыбаева, Л. С. Щелохова. – Фрунзе: Илим, 1985. – 126 с.

3. Роговин, З. А. Химия целлюлозы и ее спутников / З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина. – М.: Гос. научн. технич. изд. хим. литер., 1953. – 678 с.

4. Пат. 2154660 RU, МПК7 С 09 D 101/18. Способ получения нитроэмали / Г. Э. Кузьмицкий, В. Н. Аликин, В. Г. Чиж, В. Б. Ямпольский, Г. В. Исупова, – № 99100496/04; заявл. 05.01.99; опубл. 20.08.00.

5. Пат. 54-83528 Япония, МКИ С 08 В 5/02. Способ получения растворов нитратов целлюлозы с низкой вязкостью; Опубл. 12.08.81

6. О снижении вязкости и содержания азота в нитроцеллюлозе утилизируемых пироксилиновых порохов / М. А. Дроздов, Г. Я. Гуменюк, А. В. Покровский, С. Н. Бердоносова // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 3. – С. 504–507.

7. Закощиков, А. П. Нитроцеллюлоза / А. П. Закощиков. – М.: Гос. изд. оборон. пром., 1950. – 372 с.

8. Гидролитическая деструкция нитратов целлюлозы в гомогенной среде / А. И. Петров [и др.] // Синтез и свойства бризантных и инициирующих взрывчатых веществ: Межвуз. сб. науч. тр. – 2003. – С. 237–244.

9. Лурье, Б. А. Кинетика и механизм химического превращения нитроцеллюлозы под влиянием водных растворов серной кислоты / Б. А. Лурье, З. Т. Валишина, Б. С. Светлов // Высокомол. соединения. – 1991. – № 1. – С. 100–106.

10. Денитрация нитроцеллюлозы под действием водной азотной кислоты / Б. А. Лурье [и др.] // Высокомол. соединения. – 1991. – № 8. – С. 1683–1690.

11. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин – М.: Химия, 1972. – 520 с.

12. Жбанков, Р. Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов / Р. Г. Жбанков. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.



13. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Мерил. – М.: Мир, 1977. – 590 с.

14. Интерпретация ИК-спектра и структурные особенности нитрата целлюлозы / В. И. Коваленко [и др.] // Журнал структурной химии. – 1993. – Т. 34, № 4. – С. 59–66.

15. Роговин, З. А. Новое в химии целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Бумиздат, 1945. – 148 с.

16. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные. Т. 1 / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Мир, 1974. – 175 с.

К главе 3

1. Гиндич, В. И. Технология пироксилиновых порохов. Т. 1. Производство нитратов целлюлозы и генерации кислот / В. И. Гиндич; под общ. ред. А. Г. Корсакова. – Казань, 1995. – 554 с.

2. Гиндич, В. И. Производство нитратов целлюлозы / В. И. Гиндич, Л. И. Забелин, Г. И. Марченко. – М.: ЦНИИНТИ, 1984. – 360 с.

3. Марченко, Г. Н. Производство нитратов целлюлозы. Физико-химические основы производства и переработки / Г. Н. Марченко, Л. В. Забелин. – М.: ЦНИИНТИ, 1988. – 164 с.

4. Закощиков, А. П. Нитроцеллюлоза / А. П. Закощиков. – М.: Оборонгиз, 1950. – 371 с.

5. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 371 с.

6. Бытенский, В. Я. Производство эфиров целлюлозы / В. Я. Бытенский, Е. П. Кузнецов; под ред. Н. И. Кленковой. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.

7. Химия и физико-химия целлюлозы. – Фрунзе: Илим, 1984. – 204 с.

8. Голова, О. П. О молекулярном весе целлюлозы / О. П. Голова, В. И. Иванов. – М.–Л.: АН СССР, 1949. – 114 с.

9. Исследование зависимости прочностных характеристик лаковых пленок от технологических и качественных показателей коллоксилинов: Отчет о НИР/КНИИХП; Руководитель Л. И. Вершинин, В. В. Волков; Е. Л. Матухин, Л. И. Гаврилова и др. – № гос. регистрации I-31351. – Казань, 1977. – 124 с.



10. Отработка технологических режимов, обеспечивающих повышение качественных показателей лаковых коллоксилинов: Отчет о НИР / КНИИХП; Руководитель Г. Г. Гарифзянов; Е. Л. Матухин, Л. И. Гаврилов и др. – № гос. регистрации Х-69780. – 1981. – 223 с.

11. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.–Л.: АН СССР, 1962. – 712 с.

12. Косая, Г. С. Низковязкая сульфатная целлюлоза / Г. С. Косая // Бумажная промышленность. – 1956. – № 10. – С. 1–3.

13. Богомолов, Б. А. Низко вязкая целлюлоза для химической переработки / Б. А. Богомолов, А. С. Громов, Г. И. Попова // Целлюлоза, бумага картон. ВНИПИЭИЛЕСПРОМ. – 1979. – № 27. – С. 10–11.

14. Лобамова, Н. Н. Применение низковязкой целлюлозы для сокращения вискозы для сокращения цикла получения вискозы в аппарате / Н. Н. Лобамова, С. П. Матвеева, С. А. Лукьянова // Химические волокна. – 1970. – № 6. – С. 40–41.

15. Применение целлюлозы пониженной вязкости в производстве вискозных волокон и целлюлозы / М. П. Балашева [и др.] // Химические волокна. – 1973. – № 2. – С. 32–34.

16. Mukammad, E. D., Preparatiron of low viscosity cellulose nitrate / E. D. Mukammad, Ah. Q. Qamon, H. M. Sajid // Pakistan journ. sci. res. 1972. – V. 15. – № 6. – P. 339–401.

17. Патент 94585, Франция. Усовершенствование процессов нитрации целлюлозы.

18. Патент 1567118, Франция. Усовершенствование процессов нитрации целлюлозы. Заявл. 20.12.67, оубл. 8.04.69. Brissaund L., Cami P., Miaud P., Humbert J. (АА). РЖХим, 1970. – 8Н795П.

19. Runia, R. S. Priprava lakarske nitrocellulozy mikrokrystalicky cellulozy / R. S. Runia, B. Alince // Chem. prumysl. – 1967. – V. 17. – № 8. – P. 445.

20. Борисов, Е. А. Технология радиационно-химического производства бетонополимерных и древеснопластмассовых материалов / Е. А. Борисов, Ф. З. Райчук, Г. В. Ширяева. – М.: Энергоиздат, 1982. – 48 с.

21. Радиационно-химических методов получения древесно-пластических материалов / В. Л. Карпов [и др.] // Новые древесно-пластические материалы. – М.: Лесная промышленность, 1967. – С. 3–13.

22. Глухов, В. И. Радиационное модифицирование древесины сополимером стирола с акрилонитрилом / В. И. Глухов, Г. В. Ширеева, В. Л. Карпов // Пластические массы. – 1972. – № 1117. – С. 28.



23. Козлов, Ю. Д. Радиационно-химическая технология в производстве строительных материалов и изделий / Ю. Д. Козлов. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 104 с.

24. Ширяева, Г. Д. Применение ионизирующего излучения / Г. Д. Ширяева, Ф. З. Райчук, О. Ф. Татаренко // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1973 – Т. 18. – № 3. – С. 302.

25. Климентов, А. С. Радиационно-химическая деструкция полисахаридов в древесине / А. С. Климентов, Б. Г. Ершов, Л. Н. Краев // Химия древесины. – 1978. – № 1. – С. 68–71.

26. Климентов, А. С. Исследование радиационно-разрушенной древесины. 1. Константы скорости гидролиза трудногидролизуемых полисахаридов гамма-облученного целлолигнина / А. С. Климентов, И. Ф. Высоцкая // Химия древесины. – 1979. – № 5. – С. 30–32.

27. Исследование радиационно-разрушенной древесины. Константы скорости гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов / А. С. Климентов [и др.] // Химия древесины. 1980. – № 3 – С. 47–48.

28. Шарков, В. И. Превращения целлюлозы древесины в легкогидролизуемое состояние под влиянием гамма-лучей / В. И. Шарков, И. И. Корольков, А. В. Крупнова // Гидролизн. и лесохим. промышленность. – 1958. – № 8. – С. 3–4.

29. Скворцов, С. В. Радиационное облагораживание субстратов и оптимизация технологической схемы производства дрожжей / С. В. Скворцов, А. С. Климентов // Гидролизн. и лесохим. промышленность. – 1980. – № 1. – С. 5–6.

30. Климентов, А. С. Влияние гамма-облучения на химический состав древесины / А. С. Климентов, С. В. Скворцов, Б. Г. Ершов // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53. – С. 1608–1611.

31. Мелешевич, А. П. Методы радиационной химии в производстве и модифицировании бумаги / А. П. Мелешевич. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 56 с.

32. Kwiatkowski, T. Proby wykorzystaniapromieniowania gamma dlausprawnień ianick norych proceso technologic z nich przemysłu celulozowego / T. Kwiatkowski, W. Surewick // Przegląd 1. Papirni. – 1974. – V. 30. – № 6. – P. 209.

33. Nickols, G. A. Chip irradiation, glocomannan retention and economic prospects for juceases seraft pulp yields / G. A. Nickols, L. Lindevall, G. W. Vitchell // Tappi. – 1974. – V. 57. – № 11. – P. 91.

34. Патент № 830820 (Великобритания). Усовершенствование способа производства вискозы.



35. Патент № 1571891 (Великобритания). Уменьшение молекулярного веса нитроцеллюлозы.
36. Патент № 4069122 (США). Уменьшение молекулярного веса целлюлозы при помощи эмиссии электронных лучей.
37. Патент № 2654479 (ФГР). Способ облучения для изготовления продуктов с уменьшенной молекулярной массой.
38. Патент № 1534160 (Франция). Уменьшение молекулярного веса нитроцеллюлозы при электроном облучении. Заявл. от 30.11.76. П4023.
39. Writers, S. Bucler energy complex / S. Writers // Chem. econ. eng. review. – 1970. – October. – P. 27.
40. Комплексный метод радиационной очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности / Е. П. Петряев [и др.] // Изв. АН БССР, Сер. Физ.-энерг. наук. – 1978. – А. 17. – С. 21.
41. Шубин, В. Н. Радиационно-полимеризационная очистка производственных стоков / В. Н. Шубин, С. А. Брусенцов, Г. К. Никонорова. – М.: Автоиздат, 1979.
42. Радиационно-химическая установка для очистки газообразных отходов промышленных предприятий / В. А. Глухих [и др.] // 4-е Всесоюз. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве. – НИИЭФА: тез. докл. – Л., 1982. – С. 87.
43. Veno, T. Stadies on the manufacture of low DP by irradiation (part 3). The irradiation method for pulp of large scale / T. Veno, M. Murakami, R. Imamura // Камипа Чикеси. – 1971. – 25. – № 9. – P. 465–474.
44. Stadies on the manufacture of low DP pulps by irradiation (part 4). DP distribution of irradiation pulps / T. Veno [et al.] // Камипа Чикеси. – 1971. – 25. – № 10. – P. 512–521.
45. Ekman, K. Use of electron beam treatment adjust DP of cellulose / K. Ekman, V. Eklund, J. J. Hattunen // J. Ind. irradiat. technol. – 1984. – V. 2. – № 3–4. – P. 345.
46. Фролов, М. В. Структурная механика бумаги (бумажных материалов из химических и натуральных волокон) / М. В. Фролов. – М.: Лесная промышленность, 1982. – С. 272.
47. Ekman, K. Sellulose a Kardamaatti alkalilinkoinen Sellulosa jaholannaineib / K. Ekman, J. J. Hattunen, O. T. Turnnen // Kemia-Kemi. – 1984. – V. 11. – № 5. – P. 393.
48. Патент № 64602 (Финляндия).
49. Патент № 4420611 (США).



50. Duchace, K. V. Gammairradiation of cellulose and some problems of its utilization / K. V. Duchace, R. Bludovsky // J. radiochem. radioanal. lett. – 1979. – 38 – № 1. – P. 31–38.
51. Заявка № 57-153741 (Япония).
52. Duncan C. Chip irradiation «First» benefit's the pulp industry / C. Duncan // Brit. columbia. limberman. 1972. – V. 56. – № 56. – P. 4–5.
53. Патент № 203725 (ГДР).
54. Патент № (ГДР). Способ получения стойкой целлюлозы.
55. Патент № 1534160 (Великобритания). Способ и устройство обработки древесной стружки.
56. Влияние гамма-облучения на процесс сульфатной варки целлюлозы / Ю. А. Малеов [и др.] // Химия древесины. – 1979. – № 5. – С. 42–46.
57. Патент № 761051 (Великобритания). Усовершенствование, касающееся полимеров.
58. Радиационно-химическая деструкция линта / Е. Л. Матухин [и др.] // Тез. докл. Всес. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных» 29–31 октября 1985. – Владимир – Черкассы: НИИТЭХИМ, 1985. – С. 32.
59. Патент Великобритании № 761050 Усовершенствование, касающееся полимеров.
60. Радиационная деструкция карбоксиметилированных целлюлозных материалов / А. С. Тураев [и др.] // Тез. докл. Всес. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных». – Чолпон-Ата, 1991. – С. 119–120.
61. Использование методов радиационной технологии в процессе получения нитроэфиров целлюлозы / Б. Г. Ершов [и др.] // Тез. докл. Всес. конф. «Химия и Реакционная способность целлюлозы и ее производных». – Чолпон-Ата, 1991. – С. 111–113.
62. Направленное регулирование свойств целлюлозосодержащих материалов при обработке потоком ускоренных электронов высоких энергий и их использование для бурения нефтяных скважин / Ф. Ф. Газизов [и др.] // Тез. докл. Международной конф. «Проблемы комплексного освоения трудно извлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)» 4–8 октября 1994. – Казань, 1994. – С. 244.
63. Заявка № 52-140602 (Япония).
64. Ускорить электронов как генератор озона / Л. М. Макаровичина [и др.] // Химическая промышленность. – 1984. – № 6. – С. 26–28.



65. Walners J. J. Accelerator treats process water at river pulp mill. / J. J. Walners // *Pap. trade J.* – 1984 – V. 168. – № 10 – P. 26–28.
66. Radiation treatment of combustion gases / Suso Mechi [et al.] // *Radiat. chem.* – 1972. – V. 9. – P. 371–388.
67. Чарлзби, А. Ядерные излучения и полимеры / А. Чарлзби. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 373 с.
68. Бурмистенко, Ю. В. Фотоядерный анализ состава веществ / Ю. В. Бурмистенко. – М.: Энергоатомиздат, 1980. – 200 с.
69. Румянцев, С. В. Радиационная дефектоскопия / С. В. Румянцев. – М.: Атомиздат, 1971. – 512 с.
70. Румянцев, С. В. Справочник по радиационным методом неразрушающего контроля / С. В. Румянцев, А. С. Штань, В. А. Гольцев; под ред. С. В. Румянцева. – М.: Энергоиздат, 1982. – 240 с.
71. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник / под ред. В. К. Милинчука, В. И. Тупикова, Б. И. Брисмана. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 272 с.
72. Вендик, О. Г. Корпускулярно-фотонная технология / О. Г. Вендик, Ю. Н. Горин, В. Ф. Попов. – М.: Высш. шк., 1984. – 240 с.
73. Фриндлендер, Д. С. Ядерная химия и радиохимия / Д. С. Фриндлендер, Дж. Кеннеди. – М.: Мир, 1967. – 567 с.
74. Артур, Дж. С. Реакции инициированные излучением высокой энергии / Дж. С. Артур // *Целлюлоза и ее производные* / под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. – Т. 2. – М.: Мир, 1974. – С. 256–291.
75. Долацис, Я. А. Радиационно-химическое модифицирование древесины / Я. А. Долацис. – Рига: Зинатне, 1985. – 258 с.
76. Arthur, J. C., Jun. The effect of gamma radiation. 2. Proposed mechanism of the effects of high energy gamma radiation on some of the molecular properties of purified cotton / J. C. Arthur, Jun. // *Textile res. J.* – 1958. – Vol. 28. – № 3. – P. 204–206.
77. Sippel, A. Changing the tensile strength and degree of polymerization of artificial fibers by irradiation and the relation of these phenomena to the molecular fine structure, especially of cellulose (derivates) / A. Sippel // *Kolloid-ztschr.* – 1949. – Bd. 112. – P. 80–84.
78. Sakurada, I. Some problems in radiation grafting to cellulose fibers / I. Sakurada, T. Okada, R. Kaji // *J. polymer sci. Pt C.* – 1972. – № 37. – P. 1–25.
79. Arthur, J. C. Intermolecular energy transfer in cellulose and related model compounds / J. C. Arthur // *Energy transfer in radiation processes.* – Amsterdam: Elsevier publ. co., 1966. – P. 29–36.



80. Effect of aromatic groups on localization of high energy in cellulose / J. C. Arthur [et al.] // J. appl. polymer sci. – 1967. – Vol. 11. – № 7. – P. 1129–1138.

81. Nachiham, Y. Влияние ионизирующих радиации на лигнин и древесину / Y. Nachiham, S. Taramuku // J. chem. soc. Japan, Ind. chem. sect. – 1960. – V. 63. – № 6. – P. 1043–1046.

82. Шульц, А. Деструкция полимеров под действием излучений / А. Шульц // Химические реакции полимеров. Т. 2 / под ред. Е. Феттеса; пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1967. – С. 95–120.

83. Pricte, E. P. Effect of high velocity electron on dry dextran / E. P. Pricte, W. D. Dtlamy, E. J. Lawton // J. phys. chem. – 1954. – Vol. 30. – № 7. – P. 821–824.

84. Тарчевский, И. Л. Биосинтез и структура целлюлозы / И. Л. Тарчевский, Г. Н. Марченко. – М.: Наука, 1985. – 280 с.

85. Забелин, Л. В. Хлопковая целлюлоза / Л. В. Забелин, А. П. Закошиков, В. К. Постников. – М.: ЦНИИНТИ, 1976. – 280 с.

86. Холькин, Ю. И. Технология гидролизных производств / Ю. И. Холькин. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 496 с.

87. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Венгер; пер. с англ. под ред. А. А. Лноновича. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 512 с.

88. Лендьел, П. Химия и технология целлюлозного производства / П. Лендьел, Ш. Морван; пер. с нем. Ф. Б. Дубовицкой под ред. А. Ф. Тищенко. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 544 с.

89. Сегал, Л. Влияние морфологии на реакционную способность / Л. Сегал // Химические реакции полимеров. Т. 1 / под ред. Е. Феттеса; пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1967. – С. 46–74.

90. Chang, V. The effect of structure on hydrolysis of cellulose / V. Chang, G. T. Tsao // Cell. Chem. Nechn. – 1981. – V. 15 (4). – P. 383–395.

91. Focher, B. Attivazione della cellulosa: trattamenti adatti e modificazioni strutturali / B. Focher, G. Prati // Tinctoria. – 1986. – 83 (1). – P. 1–8.

92. Ершов, Б. Г. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы / Б. Г. Ершов // Успехи химии. – 1984. – 83 – С. 2067–2091.

93. Burczak, K. Radioliza celulozy / K. Burczak // Wiadomosci cheiczne. – 1983. – 37(3). – P. 193–214.



94. Ершов, Б. Г. Радиационная технология и кормопроизводство / Б. Г. Ершов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 72 с.
95. Казале, А. Реакции полимеров под действием напряжений / А. Казале, Р. Портер. – Л.: Химия, 1983. – 440 с.
96. Molecular weights and molecular distributions of cellulose fibers by gel permeation chromatography / E. Kusama [et al.] // J. appl. polymer sci. – 1976. – Vol. 20. – P. 1679–1688.
97. Polcin, J. Der einfluss ionisierender strahlung auf die polymolekulanf der Cellulose / J. Polcin // Faserforxbung und Textiltechnik. – 1966. – V. 17. – № 3. – P. 128–132.
98. Blouin, F. A. The effects of gamma-radiation on cotton. 1. Some of the properties of purified cotton in oxygen and nitrogn atmospheres / F. A. Blouin, J. C. Arthur, Jn. // Textile res. J. – 1958. – Vol. 28. – № 3. – P. 198–204.
99. Paszner, I. Effect of inter-and intra-crystalling in degradation by gamma-rays / I. Paszner // Svensk. papperstid. – 1968. – V. 71. – № 22. – P. 822–828.
100. Horio, M. Effect of gamma of gamma irradiation upon cellulose / M. Horio, R. Imamura, H. Mizukami // Bull. inst. chem. res. Kyoto univ. – 1963. – V. 41. – № 1. – P. 17–38.
101. Han, Y. W. Chemical and physical properties of sugarcane bagasse irradiated with gamma rays / Y. W. Han, E. A. Catalono, A. Ciegler // I. agric. food. chem. – 1983. – V. 31. – № 1. – P. 34–38.
102. Определение структуры и физико-химических показателей деструктированной целлюлозы. Отчет о НИР. КТИЛП; Руководитель А. А. Григоренко; Е. Л. Матухин, Г. Г. Курышко [и др.]. – № регистрации Т-223. – Киев, 1990. – 38 с.
103. Радиационно-химические превращения хлопковой целлюлозы / А. С. Климентов [и др.] // ЖПХ. – 1981. – Т. 54. – С. 686–690.
104. David, C. Utilization of waste cellulose II. Gamma irradiation and alkaline hydrolysis / C. David, M. A. Van, Den Bergh // Cellulose chemistry and technology. – 1982. – № 2. – P. 153–158.
105. Paradopoulos, J. The effect of irradiation on the composition of wood and its susceptibility to hydrolysis with concentrated hydrochloric acid / J. Paradopoulos, I. S. Goldstein // Chemistry and teshnology. – 1986. – № 20. – P. 607–613.
106. Kumakura, M. Radiation-induced degradation and subsequent hydrolysis of waste celluiiose materials / M. Kumakura, I. Kaetsu // Journal of applied radiation and isotopes. – 1960. – № 30. – P. 139–147.



107. Zum Einfluß einer Strahlen-Verbehandlung auf den hydrolytischen ablauf von cellulose / B. Philipp [et al.] // Acta polymerica. – 1982. – V. 33. – № 9. – P. 542–545.

108. Коваленко, В. И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы / В. И. Коваленко // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 8. – С. 803–816.

109. Уард, К. Химические реакции целлюлозы / К. Уард, А. Морак // Химические реакции полимеров. Т. 1 / под ред. У. Феттеса; пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1967. – С. 286–325.

110. Матухин, Е. Л. Термический анализ радиационно-деструктированной целлюлозы и ее производных / Е. Л. Матухин, Д. С. Нусинович, Н. К. Васильев // Тез. докл. «Всероссийская конференция по термическому анализу и калориметрии (к 100-летию Берга Л. Г.), 3–6 июня 1996. – Казань, 1996. – С. 186.

111. Радиационно-измерительный комплекс радона / Е. Л. Матухин [и др.] // Тез. докл. конф. «Конверсия организаций и предприятий технической химии», 1997. – АН РТ и КХТИ, 1997. – С. 123–124.

112. Матухин, Е. Л. Радиационная деструкция нитратцеллюлозой основы в трековых детекторах / Е. Л. Матухин, Н. К. Васильев, А. П. Шибаев // Тез. докл. конф. «Актуальные вопросы обеспечения радиационной безопасности населения на современном этапе», 1999. – Казань, 1999. – С. 23.

113. Исследование радиационно-химической деструкции целлюлозы ускоренными электронами методом ЭПР / Ф. М. Гумеров [и др.] // ЖПХ. – 1990. – № 8. – С. 1867–1869.

114. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии / С. Я. Пшежецкий [и др.]. – М.: Химия, 1972. – 372 с.

115. Гарифзянов, Г. Г., Порошковая целлюлоза и области ее применения / Г. Г. Гарифзянов, Е. Л. Матухин, И. Р. Бухараев // Тез. докл. Всес. конф. «Экологические проблемы фармакологии и токсикологии». – Казань, 1990. – С. 11.

116. Применение радиационной деструкции целлюлозы для получения микрокристаллической целлюлозы / Г. Г. Гарифзянов [и др.] // Тез. докл. Всес. конф. «Проблемы использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности». – Ташкент, 1989. – С. 12.

117. Влияние дозы облучения линта на качественные показатели деструктированной целлюлозы / Е. Л. Матухин [и др.] // Тез. докл.



Всес. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы», 1991. – Чолпон-Ата, 1991. – С. 124–126.

118. Барштейн, Р. С. Пластификаторы для полимеров. / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Ю. Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.

119. Гольдин, В. А. Установки и аппараты радиационной технологии / В. А. Гольдин, Е. Д. Чистяков. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.





Косточко Анатолий Владимирович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заслуженный деятель науки и техники ТАССР и РФ.



Петров Владимир Анатольевич, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений», декан факультета энергонасыщенных материалов и изделий ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

E-mail: ptrv@kstu.ru.



Валишина Зимфира Талгатовна, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

E-mail: zimval1@yandex.ru.



Матухин Евгений Леонидович, доктор технических наук, главный научный сотрудник, Федеральное казенное предприятие «Казанский государственный пороховой завод».

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

*Владимир Анатольевич Петров
Земфира Талгатовна Валишина
Евгений Леонидович Матухин*

МОДИФИКАЦИЯ
НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Ответственный за выпуск Н. В. Кузнецова

Подписано в печать 31.05.2019

Бумага офсетная

7,75 уч.-изд. л.

Печать ризографическая

Тираж 100 экз.

Формат 60×84 1/16

7,21 усл. печ. л.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68