

НИТРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

2016-2017 уч. год



Нитрование целлюлозы смесями азотной и серной кислот

Нитрование целлюлозы смесями $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ является основным промышленным способом получения НЦ.

Изменение состава кислотных смесей и условий процесса позволяет в необходимых пределах регулировать качественные показатели получаемых НЦ. Требуемая степень этерификации в пределах от 11,0 до 13,9% азота достигается в основном изменением содержания воды в кислотной смеси от 6 до 21%. Физико-химические показатели НЦ в значительной степени определяются температурно-временными параметрами процесса.



Влияние состава кислотной смеси

а) Соотношение азотной и серной кислот

Соотношение азотной и серной кислот в смеси (при постоянном содержании воды) влияет в основном на скорость процесса нитрования. Чем \uparrow содержание H_2SO_4 в нитрующей смеси, тем \downarrow скорость процесса нитрования, тем больше количество образующихся сернокислых эфиров и тем \uparrow степень деструкции НЦ. Поэтому в производственных условиях отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ в нитрующих смесях не превышает 3:1 (по массе), хотя с экономической точки зрения целесообразно максимально

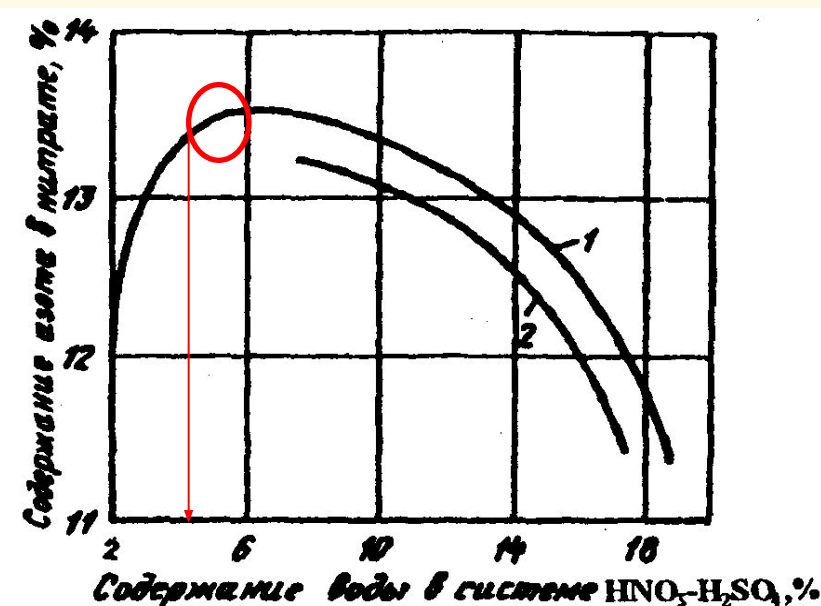
увеличивать содержание серной кислоты, т.к. ее стоимость ниже стоимости азотной кислоты.

При увеличении соотношения $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ повышается растворимость НЦ одной и той же степени нитрации. Увеличение содержания азотной кислоты улучшает смачивающие свойства кислотной смеси, что способствует повышению диффузии кислот внутрь волокон и приближает протекание процесса к кинетической области.



б) Содержание воды

В производственных условиях содержание H_2O в нитрующих смесях берут в пределах 4-20 %. На степень замещения и свойства получаемого НЦ влияет конечный состав смеси, находящейся внутри волокна, поскольку в процессе нитрования концентрация HNO_3 ↓, а содержание H_2O ↑.



**Max 13,5% –
4-6 % ВОДЫ**

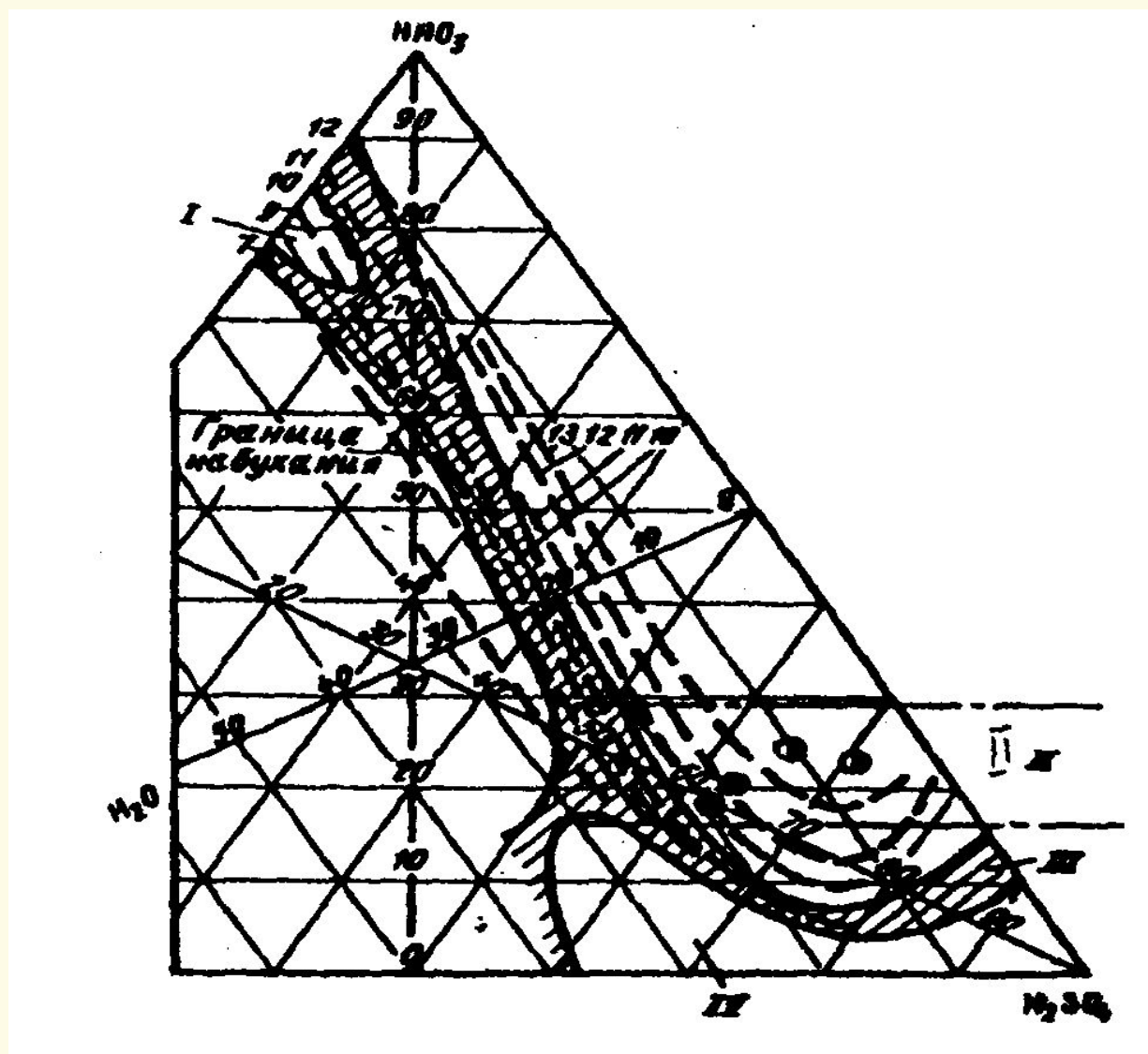
Разбавление нитрующих смесей водой усиливает гидролизующее и окисляющее действие HNO_3 , что проявляется в увеличении скорости деструкции НЦ и в снижении их степени полимеризации. При содержании воды более 24-25% интенсивность гидролиза резко увеличивается, и нитрованные продукты гидролиза растворяются в реакционной смеси.

Диаграмма состояния нитрующей системы

I, IV – зоны
растворения;

II – зона технической
нитрации;

III – зона сильного
набухания и частич-
ного растворения
образующихся НЦ

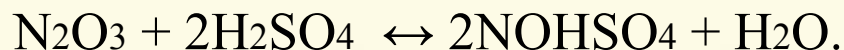
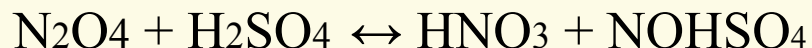


в) Наличие оксидов азота в нитрующих смесях

Наличие оксидов азота в нитрующих смесях вызывает протекание реакций окисления и гидролиза целлюлозы, что приводит к понижению выхода НЦ, их вязкости и стабильности.

Содержание оксидов азота в нитрующих смесях в заводских условиях допускается не более 4,5 %. **Отрицательное действие оксидов азота особенно проявляется в кислотных смесях с повышенным содержанием воды (10 % и более).**

В маловодных нитрующих смесях подавляющая часть оксидов азота связывается серной кислотой и находится в виде нитрозилсерной кислоты:



Поэтому их гидролизующее и окисляющее действие проявляется в меньшей степени.



Влияние модуля ванны

Модулем ванны называют отношение массы нитрующей смеси к массе нитруемой целлюлозы.

При получении НЦ применяется значительный избыток нитрующей смеси. Это обусловлено малой величиной насыпной массы целлюлозы, гетерогенностью и экзотермичностью процесса, разбавлением кислотной смеси выделяющейся при реакции водой. С увеличением модуля улучшается однородность получаемого НЦ по содержанию азота и физико-химическим показателям, вследствие лучшей смачиваемости исключается резкое изменение состава кислотной смеси и местные перегревы.

Чем больше модуль ванны, тем меньше повышается содержание воды в нитрующей смеси после нитрования и тем выше степень этерификации получаемого НЦ.

При нитровании целлюлозы в заводских условиях величина модуля ванны зависит от вида целлюлозного материала и составляет для целлюлозы марки РБ – 25-28, ЦА – 33-38, ХЦ – 40-45. Применение модулей больше указанных нецелесообразно экономически.



Влияние температуры

Температура нитрования влияет на скорость этерификации. С ↑ температуры ↑ скорости как основной реакции, так и побочных процессов окисления и гидролиза Ц и её нитратов. Поэтому с ↑ температуры степень полимеризации (вязкость растворов) НЦ ↓, а их растворимость ↑. В производстве это используется для регулирования вязкости НЦ. В заводских условиях температура реакции при получении высокоазотных НЦ составляет 25-30°C, а низкоазотных (низковязких) – 35-40°C.

Влияние продолжительности нитрования

Продолжительность нитрования Ц определяется временем, необходимым для диффузионного выравнивания концентрации нитрующей смеси внутри волокна и вне его. ↑ содержания HNO_3 в нитрующей смеси, смачиваемости Ц и температуры способствуют ↓ поверхностного натяжения нитрующей смеси и ↑ скорости процесса нитрования. Нитрование рыхлого материала протекает очень быстро и заканчивается в течение нескольких минут. В производственных условиях для получения однородного продукта нитрование проводят в течение 30-90 мин. С увеличением времени нитрования вследствие протекания побочной реакции гидролиза понижается степень полимеризации НЦ, что также используется в практике для регулирования вязкости получаемого продукта.



Влияние свойств исходной целлюлозы

На диффузионные процессы и протекание собственно этерификации Ц большое влияние оказывают степень ее очистки от нецеллюлозных примесей (лигнина, смол, жиров) и форма Ц-ого материала. Примеси ухудшают смачиваемость Ц, замедляют процессы диффузии кислот внутрь волокна, затрудняют отжим отработанных кислот от нитратов и, в конечном итоге, понижают выход НЦ и его качественные показатели. ХЦ содержит значительно меньше примесей, чем древесная Ц, имеет более сохранившуюся капиллярную структуру, меньшую плотность, поэтому она легко впитывает кислотную смесь и хорошо смачивается при нитровании. НЦ на основе ХЦ лучше сохраняют капиллярную структуру, чем НЦ из древесных целлюлоз, поэтому процессы последующей переработки их протекают значительно легче. Повышение плотности исходной Ц и содержание в ней гидрофобных примесей затрудняют процессы капиллярной пропитки и диффузии и соответственно весь процесс нитрования. При нитровании целлюлозного материала с большей плотностью и меньшей гидрофильностью из-за наличия примесей необходимо увеличивать смачивающую способность кислотной смеси. Обычно это достигается повышением в ней содержания азотной кислоты и уменьшением содержания воды.

Механизм нитрования целлюлозы

Нитрование Ц представляет собой ряд накладывающихся друг на друга физико-химических и химических процессов: смачивание, капиллярная и межмолекулярная пропитка целлюлозного волокна нитрующей смесью, набухание целлюлозы в нитрующей смеси, собственно этерификация целлюлозы и диффузионное выравнивание состава нитрующей смеси внутри волокна за счет нитрующей смеси, окружающей волокно.

Наряду с перечисленными процессами протекают побочные реакции: гидролиз и окисление целлюлозы, денитрация и деструкция НЦ.

Степень превращения и скорость процессов, свойства получаемых НЦ зависят от химической природы Ц (разной реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп, их доступности, наличия других функциональных групп – карбонильных, карбоксильных, остатков других полисахаридов), от макроскопических факторов (удельной поверхности целлюлозы, её смачиваемости нитрующей смесью, физической формы целлюлозного волокна, его структурной однородности) и особенно от свойств нитрующей смеси.

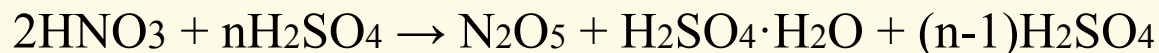
При прочих равных условиях состав и строение получаемых НЦ определяются в первую очередь процессом взаимодействия Ц и нитрующей смеси.

Теоретические представления о механизме нитрования целлюлозы

1. **Правило Д.И.Менделеева (1895 г.):** в серно-азотных нитрационных смесях, применяемых для получения пироколлоидного пироксилина, «число водородных атомов воды должно равняться сумме атомов водорода азотной и серной кислот», т.е. должно соблюдаться соотношение: $2\text{HNO}_3 + x\text{H}_2\text{SO}_4 + (x+1)\text{H}_2\text{O}$.
2. **А.В. Сапожников** впервые рассмотрел процесс взаимодействия целлюлозы и нитрующей смеси как типично гетерогенную реакцию. Он предложил гидратную теорию нитрования Ц, сущность основных положений которой может быть сформулирована следующим образом:
 1. Нитрующей способностью в кислотной смеси обладает только свободная азотная кислота в виде моногидрата (HNO_3). Серная кислота выполняет роль водоотнимающего средства.
 2. тах упругостью пара и соответ-но тах нитрующей способностью обладает кислотная смесь состава $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, в которой вся HNO_3 находится в свободном виде, а серная кислота в виде гидрата $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



3. С повышением содержания воды в системе упругость паров и, соответственно, нитрующая активность смеси понижается, и при соотношении, когда вся серная кислота находится в виде дигидрата $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а азотная в виде гидрата $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нитрующее действие кислотной смеси прекращается.
4. В тройной кислотной смеси H_2SO_4 связывает воду, превращаясь в гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; HNO_3 остается в негидратированном состоянии. Когда воды в смеси не хватает на превращение всей H_2SO_4 в гидрат $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, негидратированная H_2SO_4 отщепляет воду от азотной кислоты с образованием азотного ангидрида:



Количество реакционноспособной HNO_3 при этом уменьшается, и этим обусловлена худшая нитрующая способность безводной смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ по сравнению со смесями, содержащими 4-5 % воды. Последнее заключение является сомнительным, поскольку известно, что азотный ангидрид обладает высокой нитрующей способностью, и его наличие в смеси не должно приводить к снижению её реакционной способности.

Теория нитросмесей Сапожникова в своё время сыграла большую роль. Было показано значение отдельных компонентов нитрационных смесей и намечены пути для правильного подбора их состава. Впервые дано объяснение роли серной кислоты и воды в составе нитрационных смесей.

3. **Ганч и Фармер (1925 г.)** для объяснения закономерностей, наблюдаемых при нитровании Ц азотной кислотой и её смесями с серной кислотой, воспользовались представлениями об амфотерности HNO_3 .

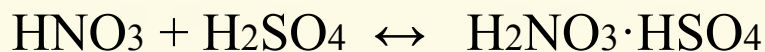
Согласно теории Ганча азотная кислота является амфотерным соединением и может существовать в виде двух форм:

кислотной (аци-) HNO_3 и псевдоформы $\text{HO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{//} \text{O} \end{array}$

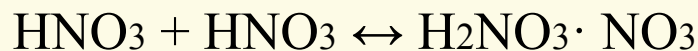
Эфиры азотной кислоты построены по типу псевдоформы. Для безводной азотной кислоты также характерна псевдоформа.

В присутствии воды или слабых кислот азотная кислота реагирует в ациформе (отдает протон, образуя нитрат оксония, например, с водой – нитрат гидроксония): $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{NO}_3^-$

В присутствии сильных кислот (например, серной) азотная кислота реагирует как основание с образованием нитрацидий-бисульфата:



В безводной азотной кислоте возможно взаимодействие её аци- и псевдоформы с образованием нитрацидий-нитрата:



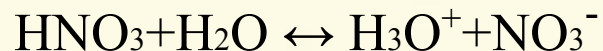
На основании представлений Ганча Фармер дал теоретическое обоснование закономерностям, наблюдаемым при нитровании Ц. Основные положения его теории заключаются в следующем:

1. Нитрующим реагентом в кислотной смеси является псевдоформа HNO_3 , и нитрующая способность кислотной смеси и степень нитрации получаемых НЦ зависят от её содержания в нитрующей смеси.
2. Максимальной нитрующей способностью обладает кислотная смесь состава $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, в которой вся HNO_3 находится в виде псевдоформы, а H_2SO_4 в виде гидроксоний-бисульфата ($\text{H}_3\text{O} \cdot \text{HSO}_4$).
3. По мере разбавления кислотной смеси водой последняя связывается азотной и серной кислотами, и нитрование прекращается при соотношении компонентов $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, когда вся серная кислота находится в виде гидроксоний-сульфата $(\text{H}_3\text{O})_2\text{SO}_4$, а азотная – в виде гидроксоний-нитрата $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NO}_3$.
4. При недостатке воды в смеси до образования $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{HSO}_4$ серная кислота взаимодействует с азотной кислотой с образованием нитрацидий-бисульфата $\text{H}_2\text{NO}_3 \cdot \text{HSO}_4$, что приводит к уменьшению содержания псевдоформы и, соответственно, активности кислотной смеси.
5. В маловодной азотной кислоте при содержании воды менее 5% возможно образование нитрацидий-нитрата, что приводит к понижению её нитрующей способностью.



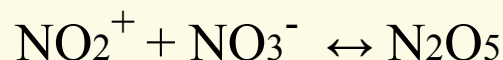
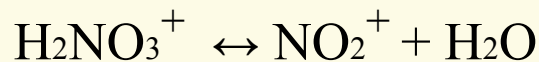
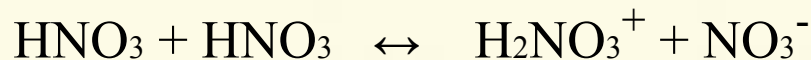
В последующих гипотезах о механизме реакций нитрования спиртов Ингольда и Еременко использованы современные данные о строении и свойствах компонентов реагирующих систем.

Как известно, наличие подвижного протона и неподеленной пары электронов на кислородном атоме гидроксильной группы молекулы HNO_3 обуславливает её способность участвовать в реакциях, принимая и отдавая протон. В более основных, по сравнению с азотной кислотой, средах последняя выступает в качестве донора протона с образованием оксониевого иона и нитрат-аниона. Например, в водных растворах реакция протекает по схеме:



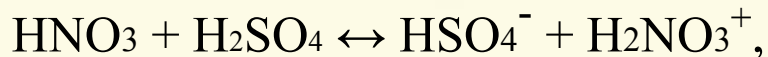
При этом процесс ионизации HNO_3 протекает через промежуточную стадию образования сольватов (гидратов): $\text{HNO}_3 + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В итоге водный раствор азотной кислоты характеризуется наличием частиц HNO_3 , $\text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NO_3^- , H_2O . При высоких концентрациях (вплоть до 100 %) проявляются амфотерные свойства HNO_3 и в составе появляются продукты равновесных реакций её автопротолиза:



100 %-ная азотная кислота содержит около 97 % молекул HNO_3 , 1,0 % NO_2^+ , 1,5 % NO_3^- , 0,5 % H_2O и незначительное количество N_2O_5 .

Роль H_2SO_4 заключается в том, что она участвует в протонизации HNO_3 :

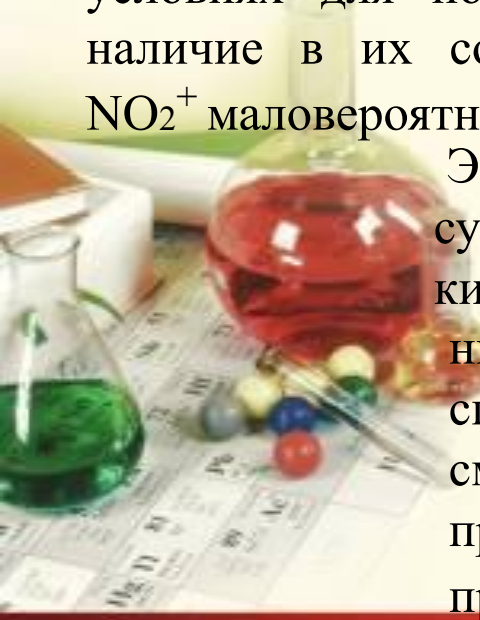
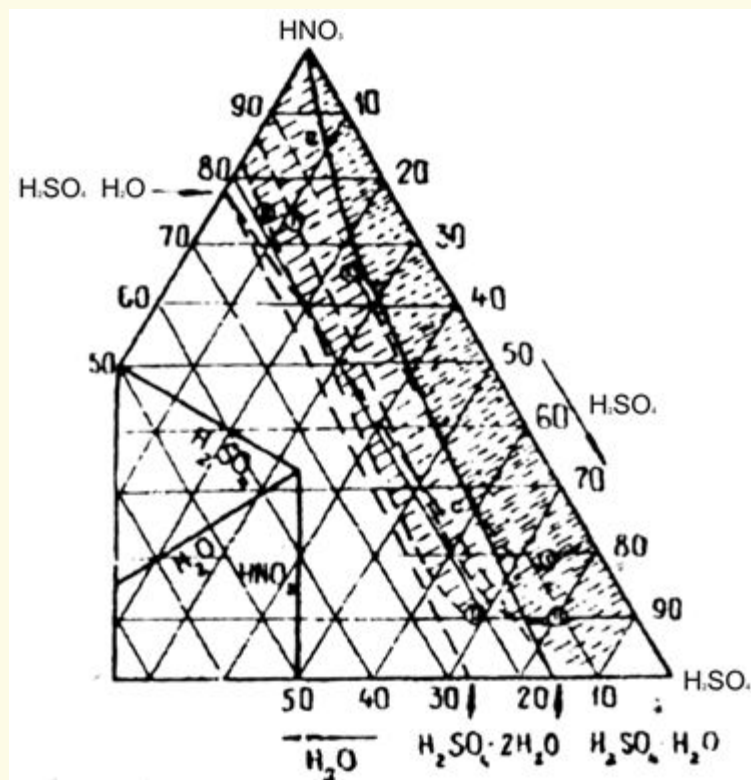


а также связывает воду, способствуя повышению концентрации нитроний-катиона: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

4. Еременко (1960 г.) при нитровании многоатомных спиртов наблюдал образование нитратов в такой области концентраций, когда HNO_3 находилась в неионизированном состоянии (т.е. в ней отсутствовали катионы нитрония). В то же время анализ кислотных смесей, используемых в промышленных условиях для получения НЦ, показал, что наличие в их составе заметных количеств NO_2^+ маловероятно (Рис.).

Это указывает на возможность существования в серноазотных кислотных смесях иных

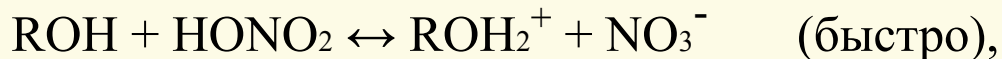
нитрующих агентов. Еременко обратил внимание на то, что спирты обладают основными свойствами и в нитрующих смесях ионизируются с образованием соответствующих протонированных форм. Он предположил, что нитруется протонированная форма спирта ROH_2^+ .



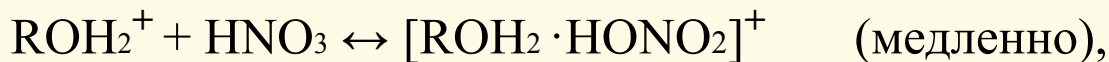
Основные положения гипотезы Еременко:

1. Нитрующим агентом является свободная неионизированная молекула HNO_3 .
2. Образование нитроэфиров протекает по следующему механизму:

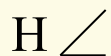
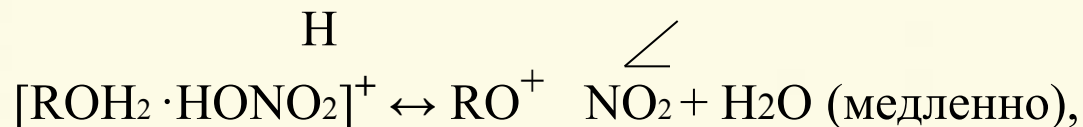
а) протонизация спирта азотной кислотой с образованием оксониевого иона



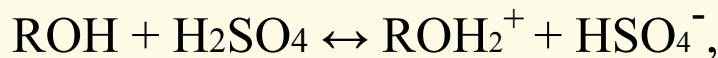
б) образование комплексного соединения



в) распад промежуточного комплекса с образованием нитроэфира

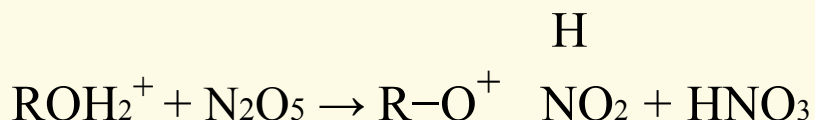


Серная кислота участвует в реакции протонирования спирта:



а также связывает воду: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Отмечается возможность образования нитроэфиров в азотнокислых средах через взаимодействие протонированного спирта с пентоксидом азота (N_2O_5):



Пентоксид азота образуется в небольших количествах в растворах азотной

кислоты по реакции: $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$

Из всего вышеизложенного следует, что в настоящее время отсутствует единство мнений среди исследователей по вопросам нитрующего агента и механизма реакций нитрования целлюлозы. Нет надежных доказательств и того, что скорость реакции нитрования целлюлозы в каких-либо условиях может контролироваться химической реакцией.

В этой связи необходимо отметить важность гипотез, учитывающих гетерогенность процессов нитрования целлюлозы.

Например, Малахов считает, что нитрование целлюлозы необходимо рассматривать как суперпозицию (совокупность) трех накладывающихся друг на друга процессов: (1) капиллярное и межмолекулярное впитывание нитрующей смеси волокном; (2) собственно этерификация целлюлозы; (3) диффузионное выравнивание концентрации нитрующей смеси в разных частях волокна. Скорость этих процессов сильно различается. В первых двух она измеряется секундами, в третьем – минутами и даже часами. Скорость первого процесса зависит от характера поверхности и рыхлости целлюлозы и поверхностного натяжения смеси. Скорость этерификации обусловлена характером ОН-групп целлюлозы, температурой нитрования и концентрацией нитрующей смеси. Скорость третьего процесса определяется степенью ограниченного набухания целлюлозы в нитрующей смеси и разностью её концентраций внутри и снаружи волокна. Следовательно, для получения однородного по качеству продукта необходимо соблюдение основных положений макроскопической кинетики химических процессов.