

УДК 66.08

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

¹Яруллин Р.Н., ¹Супырев А.В., ²Герцен Г.П., ²Маренный А.М.

¹ООО «Альцел», Казань, e-mail: yran.1@yandex.ru;

²ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства (ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России), Москва, e-mail: ntc_rhbg@fmbamail.ru

Представлены основные результаты серии исследований и технологических разработок, направленных на подбор химического состава и решение технологических вопросов при изготовлении нитратцеллюлозных пленок толщиной 10–20 мкм, обеспечивающих однородность нитрата целлюлозы и стабильность (воспроизводимость) заданных физико-химических характеристик как в пределах производимой партии, так и от партии к партии. В рамках описанного этапа: разработаны методы получения облагороженной хлопковой целлюлозы; исследованы и разработаны режимы этерификации целлюлозы (состав нитросмесей, температура и модуль процесса нитрования) и рекуперации отработанной нитросмеси, позволяющие сохранить у полученных трех образцов нестабилизированных нитратов целлюлозы (НЦ) с содержанием азота 11,3; 11,9 и 12,5% молекулярно-массовое распределение и степень полимеризации исходной целлюлозы, свести к минимуму денитрацию НЦ; изготовлены 9 химически чистых стойких образцов НЦ (СП 200, 300, 400, содержание азота 11,3; 11,9 и 12,5%). Показано, что индикаторы растворимости, химической стойкости, массовой доли золы, прозрачности и цветности раствора, определенные по отраслевым методам испытаний НЦ, указывают на исключительно высокую химическую чистоту полученных образцов НЦ.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, химический состав, технология изготовления пленок, степень полимеризации, нитрация, этерификация

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE FORMULATION AND MANUFACTURING PROCESS OF NITRATE CELLULOSE FILMS

¹Yarullin R.N., ¹Supyrev A.V., ²Gertsen G.P., ²Marenyy A.M.

¹Limited Liability Company «Alcel», Kazan, e-mail: yran.1@yandex.ru;

²Federal State Unitary Enterprise Scientific and Technical Center for Radiation and Chemical Safety and Hygiene of the Federal Medical and Biological Agency (FSUE STC RHBG FMBA of Russia), Moscow, e-mail: ntc_rhbg@fmbamail.ru

The main results of a series of studies and technological developments aimed at selecting the chemical composition and solving technological issues in the manufacture of nitrate cellulose films with a thickness of 10–20 microns, ensuring the uniformity of cellulose nitrate and the stability (reproducibility) of the specified physical and chemical characteristics both within the produced batch and from batch to batch, are presented. Within the described stage: methods for obtaining refined cotton pulp have been developed; the modes of cellulose esterification (composition nitrate mixture, temperature and module of the nitration process) and recovery of spent nitrate mixture were studied and developed, allowing to preserve the molecular mass distribution and degree of polymerization of the initial cellulose in the obtained three samples of unstabilized cellulose nitrates (CN) with a nitrogen content of 11.3%, 11.9% and 12.5%, and to minimize the denitration of CN. Indicators of solubility, chemical resistance, mass fraction of ash, transparency and color of the solution indicate the high chemical purity of the obtained samples of CN. 9 chemically pure resistant samples of CN (degree of polymerization 200, 300, 400, nitrogen content of 11.3%, 11.9% and 12.5%) were made. The production of prototypes of films with a thickness of 13 microns (+/- 1 microns) was carried out by irrigation without the use of expensive equipment.

Keywords: cellulose nitrate, chemical composition, film production technology, degree of polymerization, nitration, esterification

Природная целлюлоза и ее производные состоят из линейных молекул различной длины, поэтому значение степени полимеризации (СП), например, нитратов целлюлозы (НЦ), определенное с помощью того или иного метода, является средней величиной.

Это приводит к тому, что нитраты целлюлозы с одинаковой средней СП могут обладать совершенно различными химическими и механическими свойствами. Поэтому при изготовлении прецизионных нитратов целлюлозы возникает необхо-

димость в облагораживании целлюлозы перед этерификацией.

Нитраты целлюлозы являются синтетическими высокомолекулярными соединениями, степень полимеризации которых может изменяться в интервале от 100 до 2000 элементарных звеньев [1–3]. Получают их путем обработки природного возобновляемого сырья – целлюлозы – преимущественно азотно-серными кислотными смесями [4–6].

Для производства промышленных нитратов целлюлозы, являющихся полимер-

ной основой порохов, флексографических красок и большого числа других лакокрасочных материалов, а также некоторых видов пленок, в качестве сырья используют два вида целлюлозы – хлопковую целлюлозу и древесную целлюлозу [7, 8].

Качество целлюлозного сырья, способы и специфика его обработки во многом определяют технологические, физико-механические, химические и эксплуатационные характеристики изготавливаемой продукции [7–9]. В значительной степени это касается, в частности, разработок нитроцеллюлозных плёнок с заданными характеристиками для различных целей – изготовления композиционных материалов для электронной аппаратуры [9, 10], детектирования альфа-радионуклидов в объектах окружающей среды [11, 12], производства ядерных микрофильтров [6] и др.

Цель исследования – подбор рецептуры и решение технологических вопросов при изготовлении нитроцеллюлозных пленок толщиной 10–20 мкм, обеспечивающих однородность нитрата целлюлозы и воспроизводимость (стабильность) заданных физико-химических характеристик как в пределах производимой партии, так и от партии к партии.

В процессе достижения поставленной цели необходимо разрешить вопросы, связанные с достижением химической чистоты целлюлозы (то есть удалением нецеллюлозных примесей из исходного сырья), формирования путем подбора компонентного состава совокупности физико-химических характеристик и придания целлюлозе физической формы, обеспечивающих однородность нитрата целлюлозы и воспроизводимость (стабильность) физико-химических характеристик НЦ.

Материалы и методы исследования

Специфические особенности гетерогенного процесса нитрации целлюлозы об-

условлены структурой и свойствами целлюлозного волокна, влияющими на кинетику процесса и характеристики получаемых нитратов целлюлозы. При нитрации целлюлозы наряду с основным процессом этерификации происходят побочные процессы окисления и гидролиза целлюлозы. В целлюлозе высокого качества, пригодной для химической переработки, должно быть минимальное содержание лигнина, гемицеллюлоз (пентозанов) (то есть должно быть максимальное содержание α -целлюлозы), смол, минеральных веществ, соринок (посторонних включений). Кроме того, эта целлюлоза должна быть однородной по вязкости (степени полимеризации) и реакционной способности.

Сравнение характеристик древесной (ДЦ) и хлопковой (ХЦ) целлюлоз позволило сделать вывод, что НЦ, предназначенные для специальных составов, следует изготавливать из хлопковой целлюлозы благодаря более высокой ее чистоте и реакционной способности по сравнению с древесной целлюлозой. Хлопковая целлюлоза содержит меньше примесей, чем древесная целлюлоза (ДЦ), имеет более развитую капиллярно-пористую структуру, чем ДЦ, то есть ХЦ более реакционноспособна (табл. 1).

Исходя из производственного опыта, для наших исследований были отобраны партии ХЦ удовлетворительного качества двух производителей: ТОО «Хлопкопром-Целлюлоза» (г. Шымкент, Казахстан) и ООО «Ферганский химический завод» (Узбекистан).

Использованные методы определения характеристик отобранного исходного сырья представлены в табл. 2. Отжим облагороженной целлюлозы производили в лабораторной центрифуге до влажности 28%, рыхление влажной и воздушно-сухой целлюлозы – в лабораторном миксере, сушку целлюлозы – в универсальном сушильном аппарате Retsch TG 200 при температуре осушающего воздуха 30 °С.

Таблица 1

Технические характеристики целлюлоз

Наименование показателя	Древесная	Хлопковая, марка 35
1. Массовая доля альфа-целлюлозы, %, не менее	92	97,7
2. Смачиваемость, г, не менее	125	140
3. Влажность при поставке, %, не более	12	10,0
4. Массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте, %, не более	–	0,30
5. Массовая доля золы, %, не более	0,3	0,2
6. Динамическая вязкость, сП	30–55	31–45
7. Белизна, %, не менее	–	85
8. Массовая доля волокнистой пыли, %, не более	3	2,0
9. Массовая доля смол и жиров, %, не более	0,6	не нормируется
10. Массовая доля лигнина, %, не более	0,4	–
11. Массовая доля железа, мг/кг, не более	не нормируется	25

Таблица 2

Определение характеристик сырья для изготовления нитратов целлюлозы

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 595	Метод испытания
1. Массовая доля α -целлюлозы, %	не менее 97,7	ГОСТ 595
2. Динамическая вязкость, мПа·с	10–20 (для марки 15) 21–30 (для марки 25) 31–45 (для марки 35)	ГОСТ 14363.2, ГОСТ 595
3. Массовая доля золы, %	не более 0,2	ГОСТ 18461, ГОСТ 595
4. Массовая доля железа, %	не более 0,0025	ГОСТ 595
5. Массовая доля кальция, %	не более 0,015	ISO 777:2001
6. Массовая доля смол и жиров, %	не более 0,1	SCAN-CM49:93
7. Белизна, %	не менее 85	ГОСТ 595
8. Массовая доля воды, %	не более 8,0	ГОСТ 16932, ГОСТ 595
9. Смачиваемость, г	не менее 140	ГОСТ 595
10. Массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте, %	не более 0,30	ГОСТ 595
11. Массовая доля волокнистой пыли, %	не более 2,0	ГОСТ 595

Для приготовления растворов, используемых во всех операциях, и промывок целлюлозы использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72), натр едкий (ГОСТ Р 55064-2012), перекись водорода (ГОСТ 177-88), соляную кислоту (ГОСТ 3118-77).

Обработка целлюлозы разбавленным щелочным раствором перекиси водорода при повышенной температуре позволяет отмыть целлюлозу от щелочи, удалить из целлюлозы остаточные нецеллюлозные примеси, восстановить реакционную способность целлюлозы.

Отжим облагороженной целлюлозы производили в лабораторной центрифуге до влажности 28%, рыхление влажной и воздушно-сухой целлюлозы – в лабораторном миксере, сушку целлюлозы – в универсальном сушильном аппарате Retsch TG 200 при температуре осушающего воздуха 30 °С.

Химическая чистота и химическая стойкость полученных образцов НЦ достигалась облагораживанием хлопковой целлюлозы перед этерификацией, использованием дистиллята (ГОСТ 6709-72) на всех стадиях обработки сырья и НЦ, проведением процессов в аппаратах из стали 12Х18Н10Т или лабораторной посуде из стекла. Требуемая вязкость для каждого образца НЦ достигалась варьированием времени варки.

Результаты исследования и их обсуждение

Нитраты целлюлозы характеризуются неоднородностью по степени полимеризации (СП), которую они получают от исход-

ной целлюлозы. Важным показателем, наряду со средней степенью полимеризации, является молекулярно-массовое распределение (ММР) целлюлозы, определяющее физико-механические свойства получаемых из нее пленок НЦ.

Чем выше реакционная способность целлюлозы, тем легче и быстрее протекает этерификация и тем однороднее получаются НЦ по распределению азота и ММР.

При нитрации целлюлозы наряду с основным процессом этерификации происходят побочные процессы окисления и гидролиза целлюлозы. Эти процессы протекают тем интенсивнее, чем ниже впитывающая способность целлюлозного материала по отношению к нитрующей смеси, а также при повышенном содержании в материале спутников целлюлозы (лигнин, жиры и воски, гемицеллюлозы, зола). Условием быстрого смачивания и пропитки нитруемого материала кислотной смесью является его гидрофильность и способность впитывать достаточное количество кислотной смеси. При этом гидролитические и окислительные процессы и процессы разрыва звеньев макромолекулы нитруемой целлюлозы сводятся к минимуму.

Иными словами, скорость нитрации, выход и качество образующегося нитрата целлюлозы определяются в основном количеством нитросмеси, впитанным целлюлозой в начале нитрации, которое, в свою очередь, обусловлено смачиваемостью и капиллярностью целлюлозы. Чем больше нитросмеси впитала целлюлоза в начальный момент нитрации, тем менее выражены не-

желательные процессы гидролиза и окисления целлюлозы.

Чистота исходного раствора нитрата целлюлозы, температурные и иные характеристики при производстве могут существенно повлиять на свойства плёнок.

В результате серии экспериментов по облагораживанию хлопковой целлюлозы были отработаны оптимальные режимы подготовки исходного сырья, показатели которого определялись по методикам, представленным в табл. 2. В частности, была отработана технология изготовления образцов целлюлозы с узкой градацией степени полимеризации в лабораторных условиях.

Было получено три образца облагороженной целлюлозы, исходным сырьем для которых послужила ХЦ (марки 15, 25 и 35 по ГОСТ 595). Перед нитрацией оно было подвергнуто специальной предварительной подготовке, в ходе которой были решены следующие технические задачи:

- регулирование средней степени полимеризации (СП) целлюлозы с удалением из нее низкомолекулярных фракций;

- достижение однородности по СП и необходимой впитывающей и реакционной способности;

- снижение содержания остаточных нецеллюлозных примесей и зольных веществ.

Показатели растворимости, химической стойкости, массовой доли золы, прозрачности и цветности раствора, определенные по отраслевым методам испытаний НЦ, указывают на исключительно высокую химическую чистоту полученных образцов НЦ.

Использование марки 15 ХЦ для этерификации позволяет существенно сократить продолжительность стабилизации НЦ.

Важнейшим требованием к нитроцеллюлозе для производства плёнок с заданными свойствами является стабильность её физико-химических характеристик в пределах производимой партии пленок и от партии к партии.

Для обеспечения стабильности при производстве, а также при хранении были применены следующие приёмы при изготовлении исходных растворов нитратов целлюлозы:

- этерификации подвергали только специально отобранные партии хлопковой и льняной целлюлозы с узкими пределами изменения степени полимеризации (СП), минимальным содержанием примесей;

- для получения лабораторных образцов НЦ и НЦ-пленок использовали специально подобранные нитрующие смеси, которые позволяют получать НЦ с исключительно высокой химической стойкостью;

- для изготовления НЦ с узкой градацией по степени полимеризации (СП) проводили этап стабилизации нитрата целлюлозы.

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в нитрате целлюлозы придает более высокие прочностные характеристики, повышенную твердость и температуростойкость получаемым из него пленкам. Нитраты целлюлозы с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные свойства и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Средняя степень этерификации нитрата целлюлозы не позволяет сделать однозначный вывод о свойствах НЦ. Образцы НЦ с одинаковой средней степенью этерификации могут обладать различной растворимостью вследствие разного распределения нитратных и гидроксильных групп в отдельных макромолекулах или их звеньях.

Одной из основных практических задач на данном этапе являлась организация производства до 1 кг химически чистого (до 99%) раствора нитрата целлюлозы, содержащего 30% камфары в качестве пластификатора. Указанная доля пластификатора признана оптимальной, например, при производстве тонких пленок для производства ядерных микрофильтров [5, 6]. Изготовление опытных образцов пленок толщиной 13 мкм (+1 мкм) производилось методом полива без применения дорогостоящего оборудования.

Заключение

В результате проведения исследований:

- были разработаны уточненные требования к физико-химическим показателям используемого целлюлозного сырья; рекомендовано в качестве сырья использовать хлопковую целлюлозу, так как облагороженная хлопковая целлюлоза характеризуется более высокой по сравнению с древесной целлюлозой степенью очистки и лучшей смачиваемостью благодаря морфологическим особенностям структуры волокна;

- показано, что важнейшие характеристики нитратов целлюлозы, предназначенных для изготовления плёнок с заданными параметрами, включают в себя: степень этерификации и однородность распределения нитратных групп; среднюю степень полимеризации и полидисперсность; растворимость;

- показано, что средняя степень полимеризации и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при изготовлении образцов целлюлозы для последующей их переработки в НЦ-пленки с высокими механическими и физико-химическими свойствами, сохраняющимися в процессе хранения и эксплуатации НЦ-пленок;

– исследованы и разработаны режимы этерификации целлюлозы (состав нитросмесей, температура и модуль процесса нитрования) и рекуперации отработанной нитросмеси, позволяющие сохранить молекулярно-массовое распределение и степень полимеризации исходной целлюлозы, свести к минимуму денитрацию НЦ при изготовлении образцов нестабилизированных НЦ с содержанием азота 11,3; 11,9 и 12,5 %;

– исследованы и разработаны технологические режимы процесса стабилизации нитратов целлюлозы, с использованием которых были изготовлены в лабораторных условиях 9 химически чистых стойких образцов НЦ (СП 200, 300, 400, содержание азота 11,3; 11,9 и 12,5 %);

– образцы НЦ с одинаковым содержанием азота, но полученные в кислотных смесях различного состава могут существенно отличаться по своим свойствам: растворимости в различных растворителях, значению СП и ММР, содержанию остаточной кислоты, параметрам пористо-капиллярной структуры и другим характеристикам.

– разработан состав растворителя и раствора НЦ, максимально упрощающих технологию формирования и «сушки» нитратцеллюлозной пленки с требуемыми узкими пределами изменения по толщине (12 ± 14 мкм \pm 1 мкм);

– экспериментально определены: оптимальные физико-химические характеристики нитрата целлюлозы и оптимальная рецептура нитроцеллюлозного лака, разработана методика формирования монолитной НЦ-пленки из НЦ-лака;

– разработана лабораторная методика изготовления НЦ-пленки и нанесения ее на отделяемую подложку для сохранности при хранении; при этом слои фиксируются друг на друге с помощью адгезии, что обеспечивает при необходимости легкое отделение НЦ-слоя.

Список литературы

1. А.с. 268634 СССР, МКИ С 08 В 5/02. Способ получения нитроцеллюлозы / Г.Г. Гарифзянов, Р.Н. Яруллин, А.В. Супырев, Г.С. Мишина. № 3148563/05; приоритет 04.08.86.
2. А.с. 277295 СССР, МКИ С 08 В 5/02. Способ получения нитроцеллюлозы / Г.Г. Гарифзянов, Р.Н. Яруллин, А.В. Супырев. № 3159452/23-05; приоритет 10.11.86.
3. Куликов А.В., Супырев А.В. Современные безопасные методы получения высококачественных нитратов и эфиров целлюлоз // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 36–41.
4. Пономарев Б.А., Русин Д.Л., Серегин В.В., Леонова Е.В., Беликова Т.А. Получение нитратов целлюлозы из льяной целлюлозы с учетом экономических и экологических факторов // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 12 № 25 (128). С. 40–44.
5. Валишина З.Т., Лисюкова А.В., Шипина О.Т., Косточко А.В. Управление процессом получения полимерных материалов на основе новых видов нитратов целлюлозы // Булеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 7. С. 105–112.
6. Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Аверьянова Н.В., Кузнецова Н.В., Захаров А.Д., Хамматов И.А. Получение нанодисперсных нитратов целлюлозы для энергетически конденсированных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 24. С. 29–31.
7. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. 2011. Т. 12. № 7. С. 205–213.
8. Целлюлоза и её производные [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/201.htm> (дата обращения: 05.08.2021).
9. Трескова В.И. Композиционный материал на основе сложного эфира целлюлозы // Молодой ученый. 2021. № 1. [Электронный ресурс]. URL: <https://moluch.ru/archive/343/77188/> (дата обращения: 05.08.2021).
10. Яруллин Р.Н., Матухин Е.Л., Якушев Х.А. Использование целлюлозы и ее эфиров в технологии изготовления материалов для электронной аппаратуры // Создание и использование новых перспективных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и приборов: материалы научно-технической конференции (г. Москва, 12–13 апреля 2000 г.). М.: Гос. унитар. предприятие «Всерос. науч.-исслед. ин-т межотраслевой информ. – федер. информ.-аналит. центр оборон. пром-сти» (ГУП «ВИМИ»), 2000. С. 32.
11. Суммарная активность альфа-излучающих радионуклидов в объектах окружающей среды. Измерение проб трековым методом. МУК 2.6.5. 044 – 2016.
12. Маренный А.А. Методические аспекты измерений средней объемной активности радона в помещениях интегральным трековым методом // АНРИ. № 4. 2012. С. 13–19.