

Особенности структуры и свойств нитратов пеньковой целлюлозы

Features of structure and properties of hemp cellulose nitrates

A.B. КОСТОЧКО, З.Т. ВАЛИШИНА, Р.Я. ДЕБЕРДЕЕВ

A.V. KOSTOCHKO, Z.T. VALISHINA, R.YA. DEBERDEEV

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Federal State Budget Educational Institution of higher education "Kazan National Research Technological University"

zimval1@yandex.ru

Проведены комплексные исследования структурных, молекулярных и физико-химических свойств нитратов целлюлозы из пенькового волокна с применением современных методов исследования: метода капиллярной вискозиметрии, ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного метода, гель-проникающей хроматографии. Результаты исследования выявили особенности влияния меж- и внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулах целлюлозы из различного вида волокна, степени кристалличности исходного материала, а также степени полидисперсности на формирование качественных характеристик нитратов пеньковой целлюлозы.

Ключевые слова: пеньковое волокно, целлюлоза, вязкость, нитрат целлюлозы, ИК-спектры, молекулярно-массовое распределение

Comprehensive studies of the structural, molecular and physico-chemical properties of cellulose nitrates from hemp fiber were carried out using modern research methods: capillary viscometry, IR Fourier spectroscopy, X-ray diffraction, gel permeation chromatography. The results of the study revealed features of the influence of inter- and intramolecular interactions in cellulose macromolecules from various types of fiber, the degree of crystallinity of the initial material, and the degree of polydispersity on the formation of qualitative characteristics of hemp cellulose nitrates.

Keywords: hemp fiber, cellulose, viscosity, cellulose nitrate, IR spectra, molecular weight distribution

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-41-44

Введение

Наравне со льном в качестве сырья для химической переработки в настоящее время рассматривается и конопля как легко возобновляемый источник целлюлозы [1–4]. Растущая потребность зарубежных фирм в пеньковом волокне обусловлена как его природными свойствами (повышенное сопротивление ультрафиолетовому и микробиологическому излучению и другим погодным воздействиям), так и масштабностью его применения. Конопля может дать около 6 тонн в год целлюлозы различного вида с одного гектара земли, в частности, непригодной для ведения сельского хозяйства. Это многократно (до 10 раз) превышает аналогичный показатель для льна [5]. В настоящее время рассматривается увеличение посевных площадей технической конопли и в субъектах Российской Федерации.

На практике качественные характеристики целлюлоз, полученных из альтернативных видов лубяного [1–3] и травяного сырья [6], не соответствуют высоким требованиям к исходному сырью, пригодному для химической переработки. В связи с этим продолжают поиски альтернативных источников целлюлозы и нетрадиционных технологий, обеспечивающих получение целлюлозы с заданными физико-химическими и структурными свойствами.

При топохимическом протекании процесса этерификации взаимодействие отдельных макромолекул или областей волокна осуществляется с различной скоростью в зависимости от надмолекулярной структуры волокна. При этом увеличивается неоднородность нитратов целлюлозы (НЦ), особенно при промежуточных степенях замещения (содержание азота 11,9–12,4%) [1, 4].

В свою очередь, учет диффузионной составляющей процесса нитрации весьма сложен в силу того, что диффузионные характеристики целлюлозных материалов, зависящие от природы и технологий выделения целлюлозы, варьируются в широких пределах. Наличие структурно-химической и молекулярной неоднородности НЦ зависит от реакционной способности отдельных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы, от нитрующей активности

реакционных смесей и от условий реакции: температуры, модуля, продолжительности процесса [7–8].

Однако экспериментальные исследования равновесного характера процесса нитрации целлюлозы с помощью изменения соотношения азотная кислота – вода в нитрующих реакционных смесях затруднены по причине гетерогенного характера процесса, препятствующего достижению равновесного состояния содержания нитратных групп и состава нитрующей смеси. Различия состава нитрующей смеси внутри капилляров и во внешней среде реакционного объема весьма затрудняет и кинетические измерения [4, 7].

Наличие побочных процессов окисления, гидролиза, сульфирования, снижающих выход и качество НЦ, вызывающих необходимость проведения специальных технологических операций длительной стабилизации НЦ на основе высоковязких марок ХЦ, существенно увеличивают затраты на производство.

Различные области применения НЦ определяются их специфическими свойствами.

Зарубежные фирмы широко используют в специальной технике и в производстве гражданской продукции низковязкие марки целлюлозы, а также низковязкие нитраты целлюлозы в соответствии со стандартом Японии JISK 6703-75 «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы», ТУ TGL 8597/02-78 ГДР «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы» [9]. Отечественные аналоги этого вида целлюлозы и нитратов целлюлозы пока отсутствуют.

В соответствии с вышесказанным, целью работы является комплексное исследование структуры и свойств нитратов целлюлозы с различной степенью замещения на основе облагороженной низковязкой пеньковой целлюлозы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для нитрования использовали целлюлозу, полученную с применением метода низкотемпературной каталитической делигнификации из пенькового волокна с содержанием лигнина 11,3%, выращенного на полях Новосибирской

области (образец № 1/17). Целлюлоза (образец № 2/М) получена из исходного волокна, подвергнутого обработке методом электрофизического воздействия в ФГУП «Московский радиотехнический институт РАН». Содержание лигнина при этом снизилось с 11,3% до 5%. Особенности выделения целлюлозы аналогичны описанию, представленному в более ранней работе [10].

Объектами исследования служили НЦ, характеристики которых представлены в таблице 2 в сравнении с известными данными разных авторов.

Все изученные образцы НЦ получены в лабораторных условиях путем нитрования пеньковой целлюлозы (табл. 1) в серно-азотной реакционной смеси при 35–40°C, модуль 1:50. Перед нитрованием целлюлозы были высушены в вакуумном сушильном шкафу при 85°C до остаточной влажности 3–4%. По окончании нитрования полученные образцы НЦ были стабилизированы.

ИК-спектры образцов целлюлозы и НЦ снимали в диапазоне частот 3600–500 см⁻¹ на инфракрасных исследовательских моделях NicoletIS 10 и NicoletIS5 (Германия) путем тщательного перемешивания измельченного образца с порошком KBr в соотношении 1:150.

Анализ ММР НЦ проводится на жидкостном хроматографе «Стайер» (хроматографическая колонка – Phenogel с размерами 300×7,8 мм, диапазон молекулярных масс 10000–1000000, размер пор – 105 Å). Колонка калибруется по полистирольным мономерным стандартам (производства Polymer Standards Service, США). В качестве подвижной фазы используется ТГФ марки х.ч.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов НЦ измеряли на вискозиметре ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,56±0,02 мм.

Для исследования надмолекулярной структуры целлюлозных материалов и самого волокна применяли рентгеновский дифрак-

тометр Rigaku Ultima IV с тета-тета гониометром Rigaku Ultima IV. Режим работы рентгеновской трубки: 40 kV и 30 mA. Дифрактограммы снимались в пошаговом режиме, интервал съемки 3–50° 2 θ . Результаты измерений в цифровой форме обрабатывались в программе ORIGIN8. Образцы целлюлозы в виде таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм готовили прессованием при $P = 8,4 \cdot 10^5$ Па. Степень кристалличности определена по отношению интенсивности рефлекса при углах 22° и 19° методом Сегала [9].

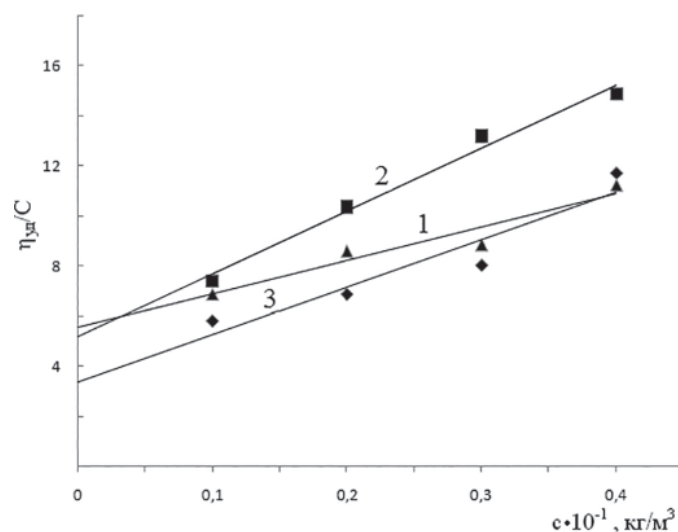


Рис. 1. Вискозиметрические измерения ацетоновых растворов НЦ, полученных из пеньковой целлюлозы (образец № 1/17) в процессе нитрования: 1 – через 10 мин; 2 – через 20 мин; 3 – через 45 мин.

Таблица 1. Физико-химические и структурные характеристики исследованных образцов пеньковой и хлопковой целлюлозы.

Образец целлюлозы № п/п (шифр)	Массовая доля альфа-целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	Средняя степень полимеризации	Рентгенструктурный анализ		Динамическая вязкость, $\cdot 10^{-3}$, Па·с
				Степень кристалличности, %	Размеры кристаллитов по нормали к пл (002), Å	
Пеньковая Образец № 1/17	92,2	0,05	440	90	49,1	7–8
Пеньковая Образец № 2/М	96,4	0,1	550	90	49,6	8–10
Пеньковая Образец 2-К Стандарт LECF	95,7	0,55	850	86	63,0	–
Пеньковая Образец № 4-ТМХА [12]	91,9	0,4	–	82,4	–	16,7
Пеньковая [1]	92,4	0,6	–	69,7	54,0	13,4
Хлопковая п.13р/14	98,9	–	–	88,8	59,6	35
Целлюлоза Гидролизованная хлопковая [10]	98,6	–	440	87	–	8–10

Таблица 2. Физико-химические характеристики изученных образцов нитратов целлюлозы из пеньковой и хлопковой целлюлозы.

Образец целлюлозы № п/п (шифр)	Образец НЦ (шифр)	Содержание азота, %	Экспериментальный выход, %	Вязкость, $\cdot 10^{-3}$, Па·с	$[\eta] \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$	Растворимость сп/эф %
Пеньковая Образец №1/17 (3-05-17)	Образец НЦ № Н1/17	13,3	–	40,0	3,15	–
	Образец НЦ № Н2/17 (Н3-05/15)	12,1	–	–	1,63	99,3
Пеньковая Образец № 2/М (б/н)	Образец НЦ № Н2/М	13,4	173	43	4,26	–
	Образец НЦ № Н3/М	12,4	–	36	3,46	–
Пеньковая Образец 2-К Стандарт LECF	Образец НЦ № Н2-К	13,3	174	32,8	–	13,1
	Образец НЦ № 12-2КН	12,4	168,6	–	3,2	–
Пеньковая Образец № 4 ТМХА [12]	Образец НЦ № Н 4	12,4	160	36	–	98,5
Пеньковая [1]	Образец НЦ	11,95	164	15,0	–	98,6
Хлопковая п.13р/14	Образец НЦ № 1	13,4	175	76,0	7,59	–
	Образец НЦ № 2	12,2	–	–	–	99,6
Хлопковая гидролизованная [10]	Образец НЦ	11,95	–	10,8	2,2	99,7

Анализ целлюлозы проводили по стандартным методикам, степень полимеризации определяли по вязкости растворов в кадоксене на вискозиметре типа ВПЖ-3 с диаметром капилляра 1,2 мм [4].

Массовую долю азота в образцах НЦ, динамическую вязкость, растворимость определяли по стандартным методикам. Выход НЦ рассчитывали по формуле: $W = (m_{\text{пр}} \times 100) / m_{\text{исх}}$, где $m_{\text{пр}}$ – масса полученного образца НЦ данной степени замещения, г; $m_{\text{исх}}$ – масса образца целлюлозы для нитрования, г.

Термическую стабильность изученных образцов НЦ анализировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра Setaram (ДСК-111) в интервале температур (303–463) К.

Обсуждение результатов

Для установления влияния структурных характеристик исходной целлюлозы на свойства её нитратов и оценки изменения структурных характеристик в зависимости от природы целлюлозы, чистоты, вязкостных параметров рассмотрены самые различные образцы целлюлозы из конопли (табл. 1). Из анализа данных, приведенных в таблице 1, следует, что по физико-химическим и структурным свойствам наиболее качественной является как хлопковая высоковязкая целлюлоза марки 35, так и пеньковая целлюлоза низковязкая (образец № 2/М). Эти образцы целлюлоз характеризуются относительно высокими значениями показателя α -целлюлозы (98,9–96,4%), динамической вязкости от 35 до 10 мПа·с, чистотой (содержание лигнина – 0,05–0,1%) и почти идентичными параметрами структуры и размерами кристаллитов.

Согласно литературным данным [11], в структуре целлюлозы I возможна реализация трех типов водородных связей (две внутримолекулярные – $\text{O}_2\text{--H}\dots\text{O}_6$, $\text{O}_3\text{--H}\dots\text{O}_5$ и одна межмолекулярная – $\text{O}_6\text{--H}\dots\text{O}_3$), которым соответствуют полосы поглощения при 3430, 3350, 3275 cm^{-1} соответственно. Из ранее полученных данных [10] следует, что в исследуемых образцах целлюлоз из пенькового волокна (образец №1/17 и образец 2/М) максимум поглощения данной широкой полосы смещается в область более высоких значений по сравнению со значением для ХЦ: 3419 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} и 3412 cm^{-1} соответственно, что свидетельствует об ослаблении водородных связей в пеньковой целлюлозе по сравнению с хлопковой целлюлозой. Положение максимумов валентных колебаний метиленовых групп у образцов пеньковых целлюлоз в сравнении с ХЦ на 1–3 cm^{-1} смещено в область асимметричных валентных колебаний: 2903 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} соответственно. Наблюдаются лишь незначительные различия колебаний пиранозного кольца (области 898 cm^{-1} для волокнистой хлопковой целлюлозы и 901 cm^{-1} для пеньковой целлюлозы (образец № 2/М)).

По полученным структурным свойствам пеньковая целлюлоза приближается к волокнистой хлопковой целлюлозе. Расчетные значения индексов асимметричности полос поглощения ОН-групп исследуемых образцов целлюлоз: $a/b = 0,59$ (образец № 1/17) и $a/b = 0,58$ (образец № 2/М) свидетельствуют о наличии плотной сетки прочных водородных связей [10]. Указанные особенности могут влиять на реакционную способность по отношению к реакции этерификации целлюлоз.

Индекс асимметричности оценивают по отношению левой и правой частей ширины полосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы поглощения ОН-групп и базисную линию [10].

Тонкая молекулярная структура изученных пеньковых целлюлоз по данным ИК-Фурье-спектроскопии практически идентична хлопковой целлюлозе [10].

Самыми оптимальными физико-химическими и структурными параметрами характеризуется пеньковая целлюлоза из котонизированного волокна. Полученные НЦ с различным содержанием азота на основе пеньковой целлюлозы (образец № 2/М) отличаются более однородными и стабильными свойствами независимо от состава РКС (табл. 2 и табл. 3).

Пеньковая целлюлоза (образец К-2) с содержанием лигнина 0,55%, несмотря на относительно высокие значения СП и альфа-целлюлозы, не вполне пригодна для получения качественных нитратов. Об этом свидетельствуют также структурные данные. Положение максимума полосы ν_{OH} смещено в область более низких частот (3406 cm^{-1} и 3418 cm^{-1} соответственно) в ИК-спектре пеньковой целлюлозы в форме волокна (образец № 1/17) по сравнению

с разволокненной листовой пеньковой целлюлозой зарубежного стандарта (образец К-2), что свидетельствует о выраженности внутримолекулярных связей типа $\text{O}_3\text{--H}\dots\text{O}_5$, большей упорядоченности структуры пеньковой целлюлозы (образец №1/17), что подтверждается также рентгеноструктурным методом (табл. 1). Изменения в структуре пеньковой целлюлозы (2-К) в сравнении с пеньковой целлюлозой (образец 1/17) и ХЦ наблюдаются также в области валентных колебаний связей в группах CH_2 (2904 cm^{-1} ; 2902 cm^{-1} и 2900 cm^{-1} соответственно), симметричных деформационных колебаний групп CH_2 и CH (1423 cm^{-1} ; 1430 cm^{-1}). У пеньковой целлюлозы (2-К) по сравнению с хлопковой и пеньковой (образец №1/17) максимум поглощения полосы при $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$, отвечающий за $\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}) + \gamma(\text{CH}_2)$, смещен в область более высоких значений (1384 cm^{-1}).

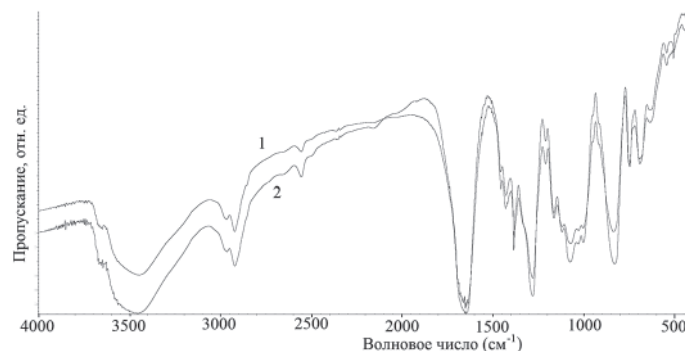


Рис. 2. ИК спектры исследуемых образцов НЦ ($N = 12,4\%$): 1 – образец № НЗ/М; 2 – образец № 12-2КН.

В зависимости от природы исходной целлюлозы, способа ее выделения наблюдаются специфические особенности формирования молекулярной структуры НЦ. Максимум полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ смещен в область более высоких частот (3459 cm^{-1}) для нитрата на основе целлюлозы 2-К (образец № 12-2КН) в сравнении с нитратом из ХЦ и нитратом из пеньковой целлюлозы (образец НЗ/М) (3432 cm^{-1} и 3446 cm^{-1} соответственно). Максимум $\nu(\text{N-O})$ полосы у образца № 12-2КН (836 cm^{-1}), в отличие от нитратов пеньковой целлюлозы (образец № НЗ/М), смещен в область более высоких частот (830 cm^{-1}). Также полоса 1646 cm^{-1} – $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2 -группами глюкопиранозных циклов (положение С6), смещается в область высоких частот (1650 cm^{-1}) в сравнении с нитратом (образец НЗ/М) (1647 cm^{-1}) (рис. 2).

С увеличением содержания лигнина, пентозанов в составе пеньковой целлюлозы следует отметить снижение выхода нитрата, существенное уменьшение СП в процессе этерификации, снижение растворимости НЦ в ацетоне и увеличение расхода кислот вследствие загрязнения отработанной кислотной смеси (ОКС) растворимыми продуктами, приводящими к окрашиванию ОКС в темно-желтый и даже коричневый цвет.

Молекулярные характеристики НЦ косвенно отражаются в значениях характеристической вязкости (рис. 1). Значения характеристической вязкости разбавленных ацетоновых растворов НЦ из пеньковой и хлопковой целлюлозы практически не изменяются в процессе этерификации вплоть до 40 мин и составляют 5,0 дЛ/г и 7,6 дЛ/г соответственно. При этом величина характеристической вязкости НЦ из пеньковой целлюлозы (образец № 1/17) снижается до значения 3,2 дЛ/г при достижении времени 45 мин. Это свидетельствует о наличии вклада процесса деструкции макромолекул самой целлюлозы в процессе этерификации за счет разрыва гликозидной связи [9], что приводит к повышенному значению коэффициента полидисперсности самого нитрата целлюлозы ($M_w/M_n = 8$), полученного по данным ГПХ (табл. 3).

При этом наблюдается существенное изменение характера меж- и внутримолекулярных взаимодействий остаточных ОН-групп: $a/b = 0,96$ (образец НЦ № Н1/17) в сравнении с образцом нитрата ($N = 13,4\%$) из модифицированной пеньковой целлюлозы: $a/b = 0,83$, последнее значение согласуется со значением для нитрата из ХЦ.

В таблице 3 приведены сравнительные данные по ММР изученных образцов НЦ. Из данных таблицы 3 следует, что для нитрата из пеньковой целлюлозы (образец № 12-2КН) и НЦ (образец № Н1/17) в сравнении с образцом нитрата целлюлозы из пеньковой целлюло-

зы (образец № Н2/М) наблюдается более сложная кривая ММР, то есть НЦ обладают большей полимолекулярностью в сравнении с образцами НЦ из модифицированной пеньковой и хлопковой целлюлозы. Это может быть связано как с различной полимолекулярностью исходной целлюлозы, так и с протеканием процессов побочных реакций, а также связано с продолжительностью процесса этерификации данной пеньковой целлюлозы (рис. 1).

Таблица 3. Сравнительная характеристика молекулярных свойств изученных образцов нитратов целлюлозы и промышленных марок НЦ из хлопковой целлюлозы.

Образец НЦ Шифр	Вязкость $[\eta]$ 10 м ³ /кг	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
Образец НЦ № 2/М	4,3	64,050	607,570	5,6
Образец НЦ № 3/М	3,6	57,200	430,500	7,5
Образец НЦ № Н 1/17	3,20	72,520	578,100	8,0
Образец НЦ № 12-2КН	3,2	57,870	622,430	10,8
Образец НЦ № 351-01	5,7	198	698	3,5
Образец НЦ № 362-02	3,2	173	655	3,8

Преимущества использования низковязкой пеньковой целлюлозы с характеристиками: содержание альфа-целлюлозы – не менее 95,5%, динамическая вязкость – 8–10 мПа·с, содержание лигнина – не более 0,1% для переработки в нитраты целлюлозы специального назначения обусловлены тем, что имеется возможность получения новых видов низковязких НЦ с заданными вязкостными характеристиками за счет регулирования вязкости в процессе этерификации исходного сырья. Стабилизация НЦ в этом случае существенно сокращается [9].

Выводы

1. Установлено, что свойства пеньковой целлюлозы, пригодной для этерификации, существенно зависят от происхождения, структуры исходного пенькового волокна, способа выделения целлюлозы.

Выявлены критерии качества пеньковой целлюлозы: индекс асимметричности полосы поглощения ОН-групп по данным ИК-Фурье спектроскопии составляет 0,57–0,58, что свидетельствует о плотной сетке прочных водородных связей; а также высокая упорядоченность структуры по данным РСА (степень кристалличности 89–90%) .

2. Полученные результаты с использованием современных методов анализа: Фурье-спектроскопии, ГПХ, вискозиметрии, методов ТГА и ДСК, а также ранее проведенные кинетические исследования подтверждают, что низковязкая пеньковая целлюлоза обеспечивает возможность получения марок нитратов целлюлозы с содержанием азота 12,4–13,4%, не уступающих по качеству продуктам переработки хлопковой целлюлозы.

3. Показано, что нитраты целлюлозы из низковязкой модифицированной пеньковой целлюлозы отличаются стабильными физико-химическими, молекулярными и термическими свойствами, не уступающими по качеству продуктам переработки хлопковой целлюлозы.

4. Установлено, что специфической особенностью структуры нитратов из пеньковой целлюлозы является более сложный характер ММР.

Коэффициент полидисперсности у образцов НЦ из очищенной модифицированной пеньковой целлюлозы выше, чем у специальных видов нитратов, полученных из хлопковой целлюлозы.

Работа проведена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации, государственное задание 10.1718. 2017/П4.

Литература

1. Голубев А.Е. Получение и модификация высокоэнергетических гетероцепных полимеров на основе природного и синтетического сырья. Автореферат. ...доктор. техн. наук. - Иваново, 2017. – 40 с.
2. Лен в пороховой промышленности: научное издание / под ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИМ», 2012. – 248 с.
3. Леонова Е.В., Пономарев Б.А., Русин Д.Л. [и др.]// Успехи в специальной химии и химической технологии: Сб. трудов Всероссийской научно-технической конф./ РХТУ. – Москва. 2010. С. 455–459.
4. Валишина З.Т., Александров А.А., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В. // Вестник КГТУ. 2017. Т.20. № 23. С.13–16.
5. Смирнов А.А., Серков В.А., Зеленина О.Н. //Достижения науки и техники АПК. 2011. № 12. С. 34–36.
6. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н, Сакович Г.В. // Вестник КГТУ. 2011. № 7. С. 205–212.
7. Вайс Н.Г., Сорокина Т.В., Казаков А.И., Рубцов Ю.И. Кинетика нитрования целлюлозы смесью серная кислота - азотная кислота – вода // X Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тезисы докл. Т.1. Черноголовка. 1989. С.57–59.
8. Коваленко В. И, Михайлов О.В, Храпковский Г.М. Нитрат целлюлозы: молекулярно-структурная неоднородность: монография. Казань: Фан, 2003. – 152 с.
9. Модификация структуры и свойств целлюлозы: монография/ под общей ред. А.В. Косточко, Казань.: КНИТУ, 2016. – 172 с.
10. Голубев А.Е., Валишина З.Т., Ибрагимов Н.Г, Косточко А.В.// Вестник КГТУ. 2015. Т.18. № 24. С. 77–81.
11. Андреева О.А., Буркова Л.А., Гребенкин А.Н. [и др.] //Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. № 9. С. 1545–1548.
12. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. //Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийской конф. Барнаул. 2012. С.19–22.