

Свойства НЦ

Курс лекций. Часть 1.

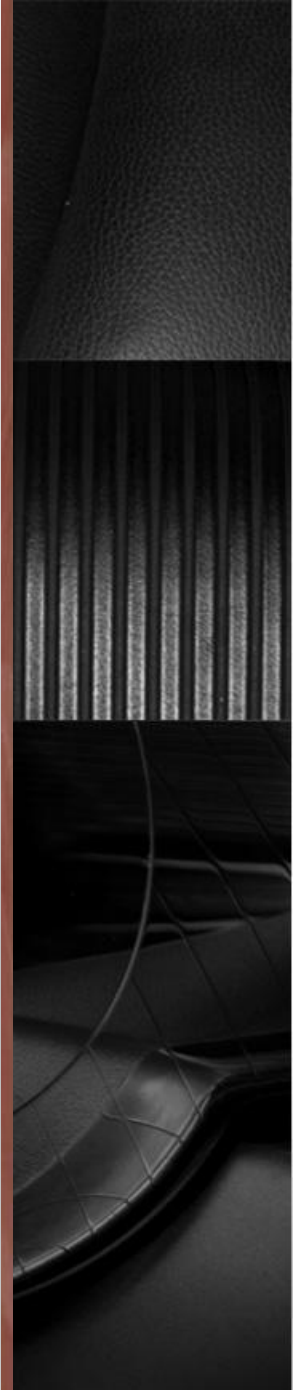
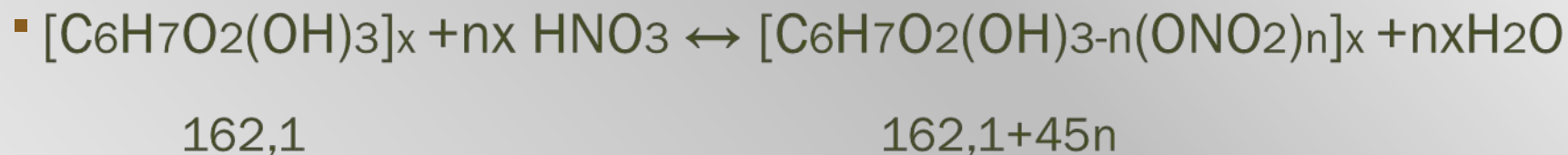


Схема получения НЦ



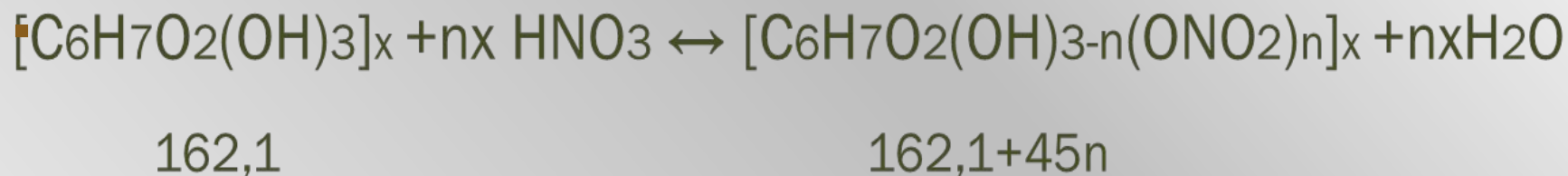
Степень этерификации (замещения, нитрации):

$$n = \frac{162,1 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N}$$

где N – массовая доля азота в НЦ, %

$$1 \%N = 16,00 \text{ мл NO}_2 \text{т НЦ}; \quad 1 \text{ мл NO}_2 \text{т НЦ} = 0,06256 \%N$$

Выход НЦ



Степень этерификации (замещения, нитрации):

$$\eta = \frac{162,1 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N}$$

где N – массовая доля азота в НЦ, %

$$1 \%N = 16,00 \text{ мл NO}_2/\text{г НЦ}; \quad 1 \text{ мл NO}_2/\text{г НЦ} = 0,06256 \%N$$

Классификация НЦ

Вид НЦ	Сод-ние азота, мл NO /г	Раствори-ть в спирто-эфире, %	Вязкость, °Э	Область применения
Пироксилины:				
П №1	He < 209	4-10	8-12	Изготовление смесевых пироксилинов, получение СФП
П №2	190-198	He < 98	6-12	Изготовление смесевых пироксилинов, получение ПЦП
Смесевые пироксилины:				
«ВА»	He < 208	25-30	8-12	Получение порохов на легколетучем растворителе
«СА»	204-207,5	40-50	8-12	—"—
«НА»	198-200	—	8-12	—"—

Классификация НЦ (продолжение табл.)

Вид НЦ	Сод-ние азота, мл NO /г	Раствори-ть в спирто-эфире, %	Вязкость, °Э	Область применения
Коллоксилины:				
«Н» («НХ», «НД»)	189-194,5	He < 98	1,9-2,6	Получение порохов и РТТ баллиститного типа
Лаковые ВВ	185-196	He < 98,6	1,8-2,2	Авиалаки
Лаковые СВ	190-196	He < 99,6	1,3-1,9	Лаки для дерева, авиалаки
Лаковые НВ	190-196	He < 99,6	1,1-1,3	Эмали, грунтовки, шпаклевки
Лаковые ПСВ	190-196	He < 99,6	0,98-1,01	Лаки для мебели, нитропленки
Линолеум-ный Л	170-185	He < 98,5	1,0-3,0	Изготовление строительных линолеумов

Растворимость НЦ

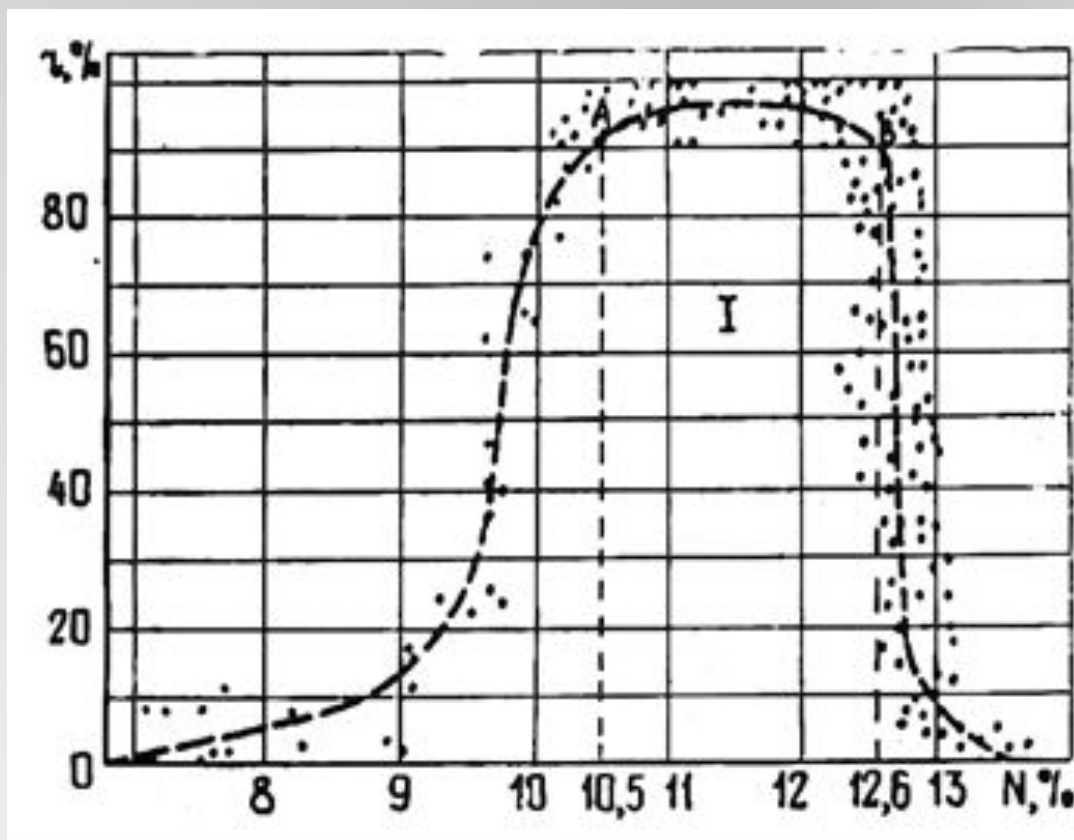
Группы растворителей НЦ

- 1. Собственно растворители** – вещества, образующие с НЦ истинные макро-молекулярные растворы (например, ацетон, этилацетат, бутилацетат, нитрометан, диметилформаид, пиридин).
- 2. Смешанные растворители** – смеси веществ, каждое из которых в отдельности не растворяют НЦ (например, смеси спиртов и этилового эфира).
- 3. Пластификаторы** – вещества, растворяющие НЦ под воздействием термомеханической обработки (вальцевание, прессование при повышенной температуре). К этой группе растворителей относятся, например, динитраты гликолей, тринитрат глицерина, тринитрат ксилитана и другие.

Влияние содержания N на растворимость НЦ в орг. растворителях

Содержание азота в НЦ, %N	Растворитель
Менее 8	Не растворяется
9...11	Этиловый спирт, смесь этиловый спирт-толуол
10,5...12,6	Смесь этиловый спирт-диэтиловый эфир (1:2)
11...12,8	Кетоны, сложные эфиры уксусной кислоты, метиловый спирт
	Простые эфиры, содержащие эфирную и спиртовую группы
Более 13,5	Не растворяется

Зависимость растворимости НЦ в спирто-эфирном растворителе от содержания N



Факторы, влияющие на растворимость

- Степень полимеризации (↑ ВМ фракций ↓ растворимость);
- Степень измельчения (↑ степени измельчения ↓ растворимость);
- Способ получения НЦ (НЦ, синтезированные методом прямой нитрации, обладают лучшей растворимостью, чем полученные методом денитрации);
- Температура: Растворимость высокоазотных НЦ в спирто-эфирной смеси (соотношение 1:2 по объему) повышается с понижением температуры. Например, П N°1 при комнатной температуре растворяется в спирто-эфирной смеси на 5–10 %, а при минус 72°С – полностью. Растворимость низкоазотных НЦ в нитроглицерине и других труднолетучих растворителях, наоборот, возрастает с повышением температуры.

Вязкость растворов

Согласно Штаудингеру зависимость удельной вязкости растворов НЦ от их молекулярной массы можно выразить соотношением:

$$\eta_{уд} = K_T \cdot C \cdot M$$

где $\eta_{уд}$ - удельная вязкость; K_T - константа, зависящая от свойств растворителя и нитрата целлюлозы; M - молекулярная масса.

Соотношение между величиной средневязкостной молекулярной массой и вязкостью полимера более точно выражается уравнением Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = K_{\eta} \cdot M_{\eta}^{\alpha}$

где $[\eta]$ - характеристическая вязкость; K_{η} и α - константы, зависящие от природы полимера и растворителя.

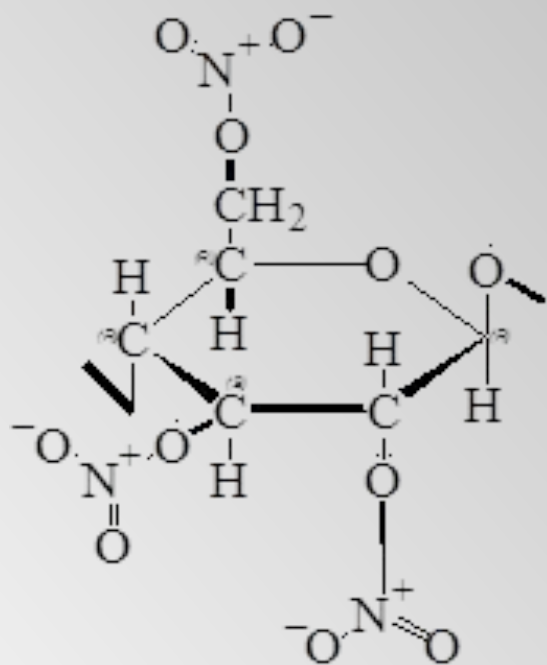
Вязкость растворов НЦ дает информацию об их средней степени полимеризации, которая в значительной мере предопределяет технологические параметры изготовления и физико-механические свойства изделий. В производстве лаков и красок для обеспечения технологичности раствора требуются НЦ с низкой вязкостью, соответствующие степени полимеризации в пределах 100-300.

Факторы, влияющие на вязкость

- Природа и состав растворителей. Чем активнее растворитель, тем меньше вязкость растворов НЦ.
- Температура. С повышением температуры вязкость растворов НЦ понижается. При этом степень понижения вязкости с повышением температуры возрастает с увеличением концентрации раствора и степени полимеризации НЦ.
- С увеличением степени этерификации НЦ вязкость их растворов повышается.
- Наличие минеральных веществ в системе. Введение в раствор НЦ добавок оксидов металлов (CaO, MgO, PbO и др.) способствует структурированию системы, что приводит к резкому увеличению вязкости композиций.

На производстве вязкость НЦ регулируется на фазах нитрования Ц и стабилизации НЦ

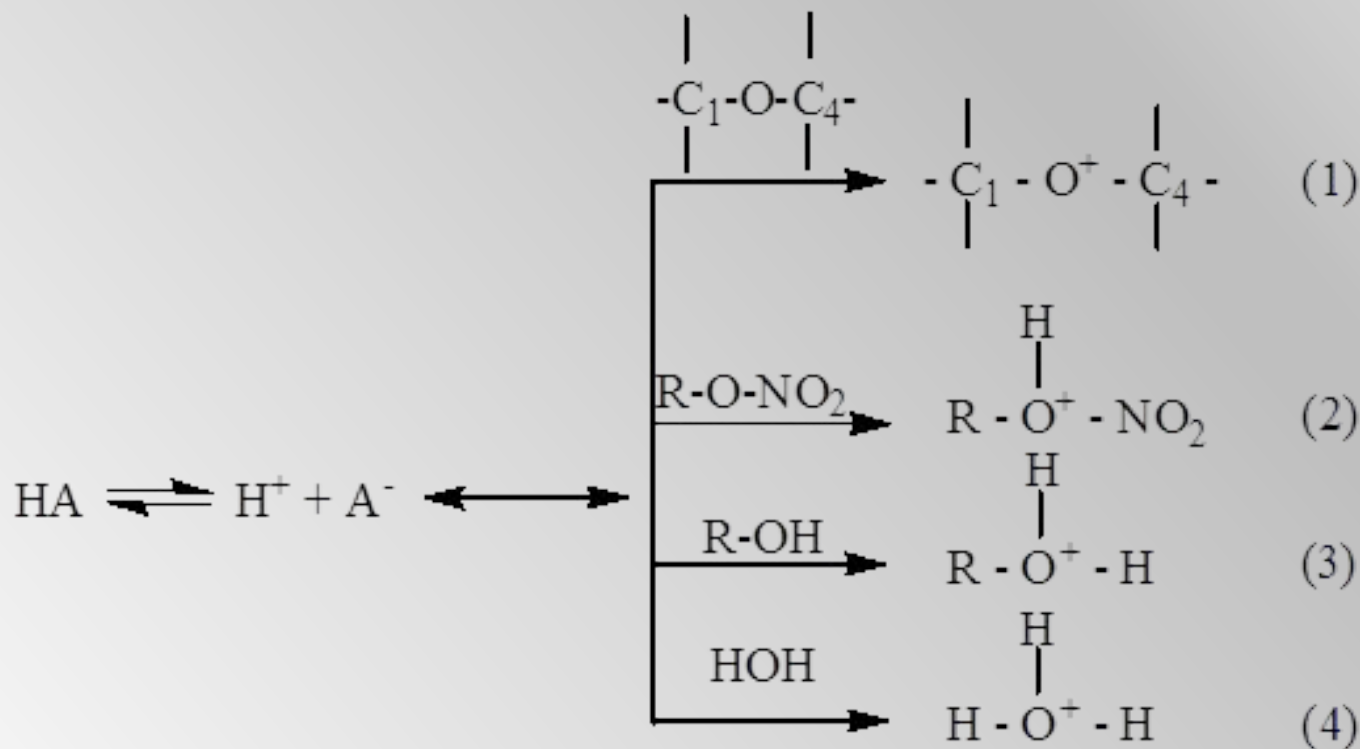
3. Химические свойства НЦ



НЦ содержат три основных реакционных центра, способных к взаимодействию с химическими реагентами: гликозидные связи, сложноэфирные группы и свободные незамещенные гидроксильные группы

3.1. Действие кислот на НЦ

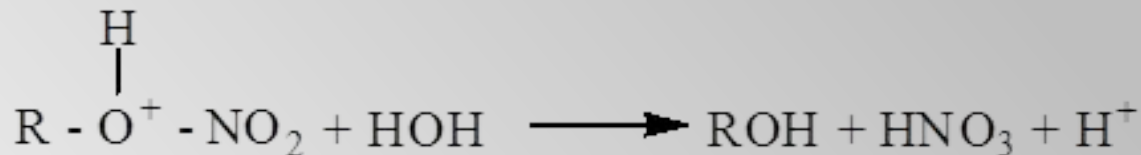
НЦ более устойчивы к действию кислот, чем Ц. Главным фактором, определяющим основные направления и скорость превращений, является равновесие конкурирующих реакций кислотно-основного взаимодействия кислоты с реакционными центрами НЦ и другими компонентами системы.



Гидролитическая деструкция НЦ



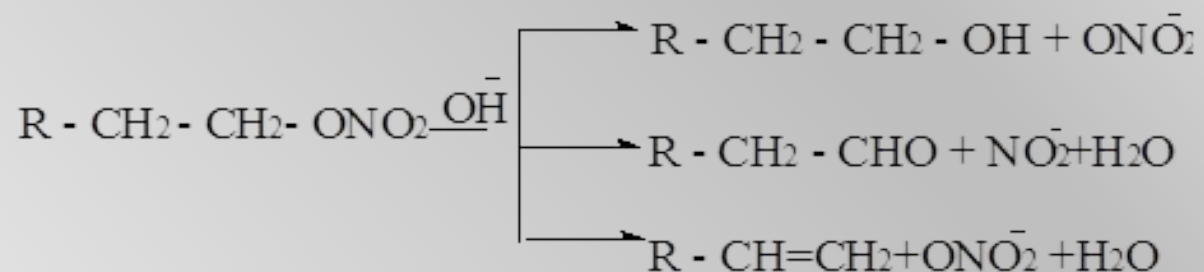
Расщепление органических нитратов на спирт и воду
(денитрация или омыление)



При малых концентрациях кислот интенсивность реакций гидролиза и денитрации существенно снижается вследствие протекания конкурирующей реакции образования гидроксоний катиона (реакция 4). Проведение реакции в маловодных органических средах способствует ускорению процессов гидролиза и денитрации из-за уменьшения роли этой реакции и повышения концентрации оксониевых ионов, образующихся по реакциям 1 и 2. Аналогичное воздействие оказывает введение спиртов в систему (реакция 3).

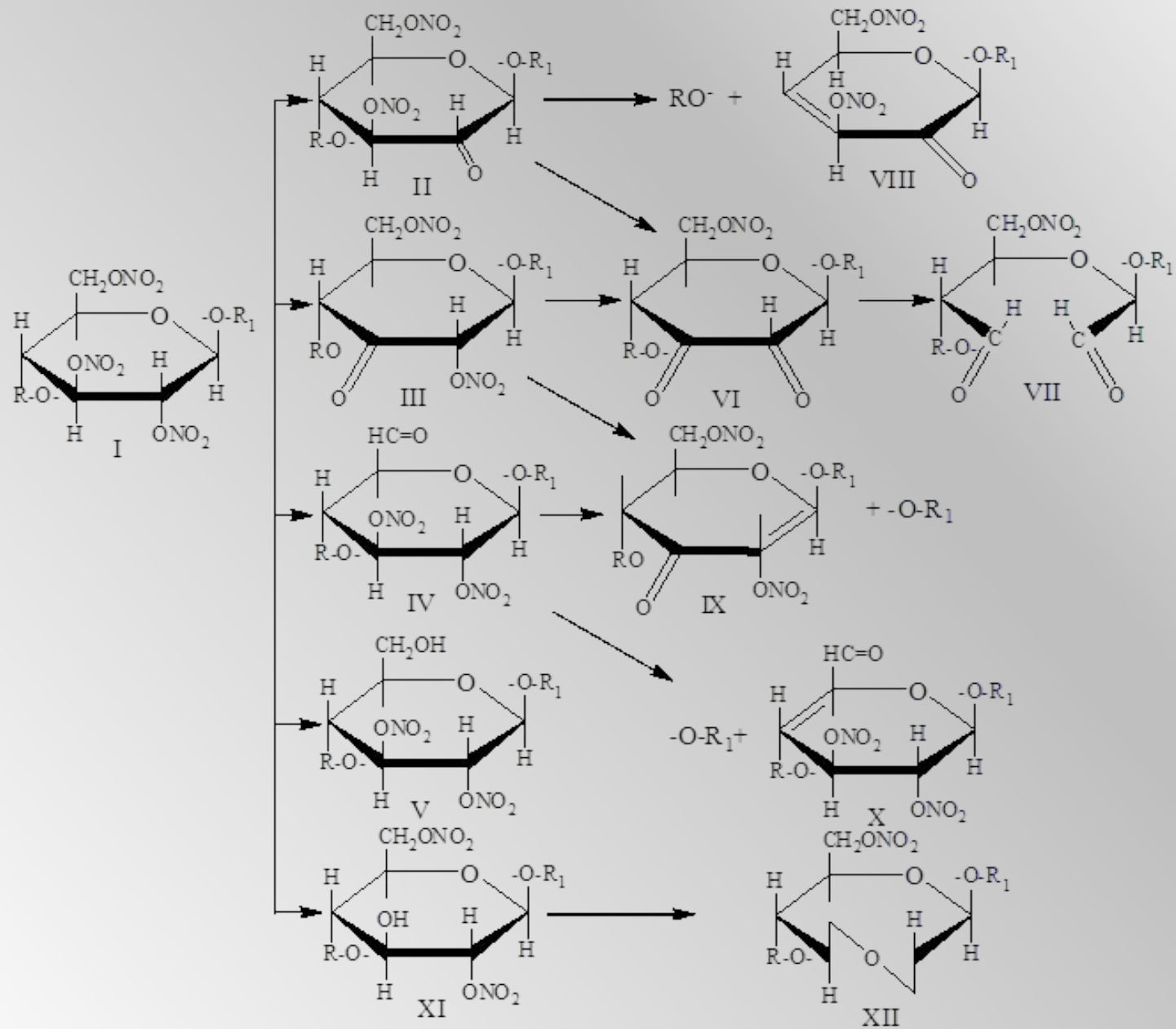
3.2. Действие щелочей на НЦ

Механизм действия щелочей на органические нитраты:



Для большинства нитратов все три реакции протекают одновременно.

Гидролиз углеводов, содержащих нитратную группу у вторичного атома углерода или имеющих несколько нитратных групп, происходит в основном путем элиминирования водорода в α -положении и образование карбонила является доминирующей реакцией.



3.3.1 Действие окислителей

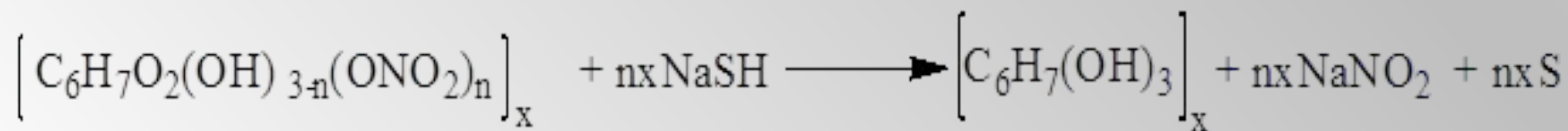
НЦ сравнительно устойчивы к действию окислителей. Даже такие сильные окислители, как перманганат калия, хлорноватистая кислота, хлорная вода практически не вызывают заметного изменения свойств НЦ.

В то же время, оксиды азота вызывают денитрацию и окисление НЦ. Газообразный диоксид азота приводит к образованию карбоксильных групп в НЦ у шестого углеродного атома C_6 и денитрации нитратных групп у второго C_2 и третьего C_3 углеродных атомов с регенерацией ОН-групп. Скорость и полнота этих процессов увеличиваются с повышением содержания воды в НЦ.

3.3.2 Действие восстановителей

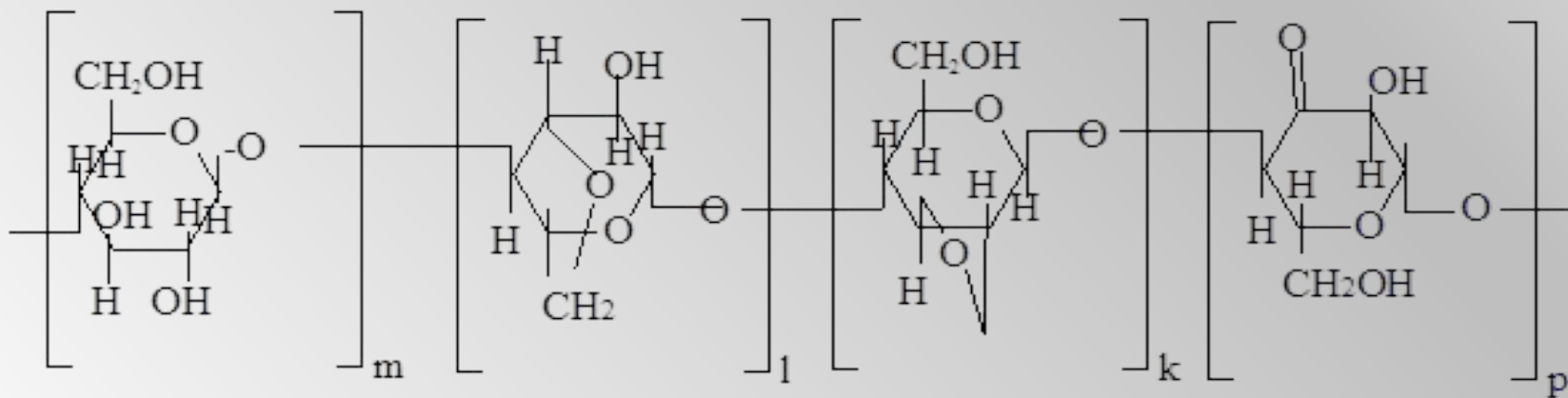
Восстановители энергично взаимодействуют с НЦ с выделением азотной и азотистой кислот, оксидов азота и других соединений. Процесс восстановления НЦ сопровождается побочными окислительно–восстановительными реакциями, поэтому в большинстве случаев в качестве конечного продукта реакции образуется не целлюлоза, а оксицеллюлоза.

Под действием некоторых восстановителей основного характера происходит денитрация НЦ с образованием регенерированной целлюлозы. Наиболее легко денитрация целлюлозы протекает при действии кислых солей сероводородной кислоты – гидросульфидов натрия или аммония:



3.3.2 Действие восстановителей

Регенерированная целлюлоза, образуемая под действием восстановителей на НЦ, является смешанным полисахаридом, содержащим в составе наряду со звеньями глюкопиранозы элементарные звенья 3,6- и 2,3-ангидропиранозы, а также карбонильные производные:



Значение химических свойств НЦ для производства


- Гидролизующее действие кислот используется в производстве НЦ для регулирования их степени полимеризации.
- Щелочное омыление является одним из основных побочных процессов при получении НЦ. Он реализуется на этапе содовой стабилизации и применяется в производстве НЦ для эффективного снижения степени полимеризации получаемого продукта.
- Действие окислителей на НЦ может использоваться в промышленности для отбеливки высококачественных коллоксилинов.
- Действие восстановителей на НЦ может использоваться для переработки нитроцеллюлозной основы порохов и отходов НЦ в регенерированную целлюлозу, а последняя в качестве добавки к техническим бумагам и картону.

Химическая стойкость НЦ

Химическая стойкость НЦ – это способность сохранять неизменными физико-химические свойства в течение определенного времени.

Разложение НЦ является сложным процессом и включает в себя ряд последовательно и параллельно протекающих реакций, важнейшими из которых являются **термическое разложение, омыление и гидролиз**. НЦ по своей природе являются химически нестабильными соединениями и разлагаются при хранении даже при обычных температурах. Химическая нестабильность НЦ обусловлена особенностями структурного строения элементарного звена и макромолекулы.

При сообщении НЦ теплового импульса, происходит увеличение амплитуды колебания NO₂-группы относительно связи O – N, а при достижении критической величины и разрыв этой связи. Параллельно этому процессу происходит разрыв 1,4 –β – гликозидной связи. **Процесс гомолитического разрыва связи O-N и деструкции гликозидной связи называется термораспадом НЦ.**

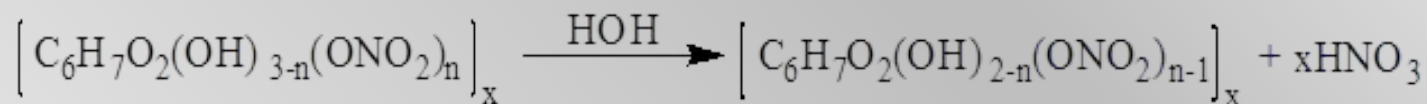


Продуктом первичного распада НЦ является NO_2 , который при последующем взаимодействии с исходным НЦ и промежуточными продуктами его распада восстанавливается до NO , а последний, окисляясь, снова дает NO_2 . Если NO_2 и другие продукты превращения удаляются, то распад НЦ протекает медленно с небольшим самоускорением.

Газообразные продукты распада NO_2 , NO , HNO_3 являются катализаторами процесса разложения НЦ и существенно повышают скорость распада НЦ. Следовательно, **процесс термораспада НЦ необходимо рассматривать как самоускоряющийся или автокаталитический.**

В присутствии продуктов распада протекают более глубокие реакции взаимодействия компонентов системы с полным внутренним окислением элементарного звена до газообразных продуктов. В присутствии кислорода воздуха NO окисляется до NO_2 , а последний во влажной атмосфере образует азотную и азотистую кислоты.

Появление кислот в НЦ инициирует развитие процессов гидролитического распада (см. 3.1). Гидролиз сложноэфирной группы приводит к омылению НЦ с выделением азотной кислоты:



При этом процесс не останавливается на образовании целлюлозы, а протекает до более глубоких степеней окисления продуктов реакции. Параллельно протекает гидролиз НЦ по 1,4-β-гликозидным связям с разрывом связей между элементарными звеньями. С повышением концентрации азотной и азотистой кислот реакции гидролитического распада ускоряются и могут протекать даже при сравнительно низких температурах. В результате гидролитического распада и окисления НЦ продуктами разложения образуется большое количество низкомолекулярных веществ: сахаров, кетонов, альдегидов, муравьиной, щавелевой кислот и др.

В зависимости от условий и температуры при разложении НЦ может превалировать один из трех процессов. Демару дает следующее их соотношение при разложении НЦ при 132°С и 40°С (%):

Процессы разложения	132 °С	40 °С
Термическое разложение	75	-
Омыление	5	65
Гидролиз	20	35

Ввиду разного характера распада НЦ в отсутствии и присутствии продуктов распада иногда различают: **термическую стабильность** – устойчивость по отношению к химическому разложению под действием повышенных температур и **химическую стабильность** – устойчивость к окисляющему действию продуктов термического распада.

Гидролитический распад НЦ, как и других нитроэфиров, требует меньшей энергии, чем собственно термораспад.

Факторы, влияющие на химическую стойкость НЦ

- 1) С повышением степени нитрации усиливается взаимное отталкивание нитратных групп и химическая стойкость понижается.
- 2) Введение в макромолекулу электроотрицательных групп, несущих более сильный электроотрицательный заряд, чем нитратные группы ($-\text{OSO}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}$) также усиливает отталкивание ONO_2 -групп, что способствует более быстрому разложению НЦ. По этой причине смешанные серно-азотные эфиры целлюлозы, нитраты оксицеллюлозы, нитросахара имеют значительно меньшую химическую стойкость, чем нитраты целлюлозы.
- 3) Кислоты и их соли, сульфэфиры, серноазотные эфиры целлюлозы, нит-росахара ускоряют разложение НЦ. Эти примеси необходимо удалять из НЦ на фазе стабилизации.
- 4) Оксиды металлов (MgO , CaO), мел, дифениламин, производные мочевины – централиты, фенолформальдегидные смолы химически связывают оксиды азота и кислоты, выделяющиеся при разложении НЦ и благодаря этому предотвращают автоматический распад, в целом снижая скорость процесса разложения. Эти вещества вводятся в состав НЦ порохов и ТРТ в качестве стабилизаторов химической стойкости.