

УДК 661.91-404; 662.2.032; 661.728.86

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ
ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ N_2O_5
В ЖИДКОМ CO_2 И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ
НИТРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

А.А. Гуськов, И.В. Кучуров*, С.Г. Злотин

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*kuchuров@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 1.10.2014 г.

Экспериментально определена диэлектрическая проницаемость растворов оксида азота (V) и его смесей с азотной, уксусной и трифтормукосной кислотами в жидким диоксиде углерода. Разработан метод нитрования целлюлозы, в том числе полученной из нехлопкового сырья (древесины, льна, конопли), под действием нитроолеума (смесь N_2O_5 с 100 %-ной азотной кислотой) в среде CO_2 . Предложен способ обезвоживания влажной нитроцеллюлозы с помощью сверхкритического диоксида углерода ($CK-CO_2$).

Ключевые слова: диоксид углерода, целлюлоза, нитроцеллюлоза, нитрование, диэлектрическая проницаемость, оксид азота (V), азотная кислота, сверхкритическая сушка.

ВВЕДЕНИЕ

Нитроцеллюлоза (НЦ) является крупнотоннажным промышленным продуктом, который применяется для производства порохов [1], некоторых типов мембран [2], лакокрасочных изделий и целлулоида [3]. В промышленности ее получают нитрованием целлюлозы смесью азотной и серной кислот в среде избытка (30—50-кратного) нитрующего агента. При этом побочно образуются сульфаты целлюлозы, что усложняет технологический процесс (добавляется стадия стабилизации) и ведет к возрастанию количества отходов [4].

Относительно недавно было обнаружено, что одно- и многоатомные спирты превращаются в соответствующие моно- и полинитраты под действием оксида азота (V) в среде жидкого диоксида углерода [5, 6]. Оксид азота (V) представляет собой универсальный нитрующий агент, эффективный в различных процессах нитрования, в том числе деструктивного [7]. Диоксид углерода в жидком (Ж) и сверхкритическом (СК) состояниях обладает как растворитель комплексом полезных для химии нитросоединений свойств. Он термически стабилен, не горюч, устойчив к действию сильных окислителей, к числу которых принадлежит большинство нитрующих агентов. Кроме того, он имеет более высокую теплоемкость, чем органические растворители, обычно используемые для проведения экзотермических реакций нитрования (см. таблицу 1), что способствует более эффективному поглощению выделяющегося тепла и уменьшает взрыво- и пожароопасность этих реакций.

Таблица 1

Теплоемкость различных органических растворителей и жидкого CO_2

Растворитель	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	Источник
CO_2 (80 бар, 20 °C)	130,3	[8]
CH_2Cl_2	102,3	[9]
$CHCl_3$	114,3	[10]
CH_3CN	91,7	[11]

Однако реакции нитрования в Ж- или СК- CO_2 обычно идут с меньшей скоростью, чем в полярных органических растворителях, что, по-видимому, объясняется более низкой концентрацией активного катиона нитрония (NO_2^+) в этом малополярном растворителе [12]. Информацию о степени ионизации нитрующих систем в CO_2 могла бы дать их относительная диэлектрическая проницаемость (далее диэлектрическая проницаемость, ϵ_r). Этот показатель лишь косвенно указывает на содержание катионов нитрония, однако может быть полезен для установления качественных корреляций между составом и нитрующей активностью таких систем [13]. Физико-химические свойства растворов нитрующих агентов в Ж- и СК- CO_2 ранее не изучались, по-видимому, из-за технических сложностей, связанных с использованием аппаратурой высокого давления.

Целью настоящей работы явились экспериментальная оценка относительного содержания ионов в растворах нитрующих агентов на основе N_2O_5 в Ж- или СК- CO_2 и применение наиболее ионизованных систем для нитрования целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид углерода марки ос.ч. (чистота 99,999 %) приобретали у компании «Линде Газ Рус». Освобожденную от окислов азота 100 %-ную азотную кислоту получали перегонкой смеси продажной концентрированной HNO_3 с серной кислотой (2 : 1 по объему) при пониженном давлении (25 торр). Оксид азота (V) получали из 100 %-ной HNO_3 и P_2O_5 по методу [14] и дополнительно промывали трифтруктурным ангидридом для удаления примесей N_2O_4 и HNO_3 . В экспериментах по нитрованию использовали хлопковую целлюлозу марок ХЦ (нестерильная вата) и ХЦ-8 (содержание α -целлюлозы 99,2 %), льняную целлюлозу (содержание α -целлюлозы 93,2 %, содержание лигнина 1,3 %), конопляную целлюлозу (содержание α -целлюлозы 92 %), древесную целлюлозу марок ДЦ (сульфитная, содержание α -целлюлозы 92 %) и РБ (сульфатная, содержание α -целлюлозы 96 %), а также микрокристаллическую целлюлозу (содержание α -целлюлозы 99,9 %). Обезвоживанию подвергали нитроцеллюлозу марки «Пироксилин № 2» (относительная влажность 37 %, содержание азота 12,6 %).

Эксперименты по измерению диэлектрической проницаемости растворов нитрующих агентов в Ж- CO_2 проводили в специально изготовленной ячейке высокого давления, состоящей из двух титановых подводящих контактов (1), изолированных от крышки ячейки фторопластовыми термоусаживающимися трубками (3) и уплотнениями (2) (рис. 1). Корпус и крышка (4) ячейки выполнены из стали марки 316 SS и сплава Hastelloy C22 соответственно. Корпус ячейки

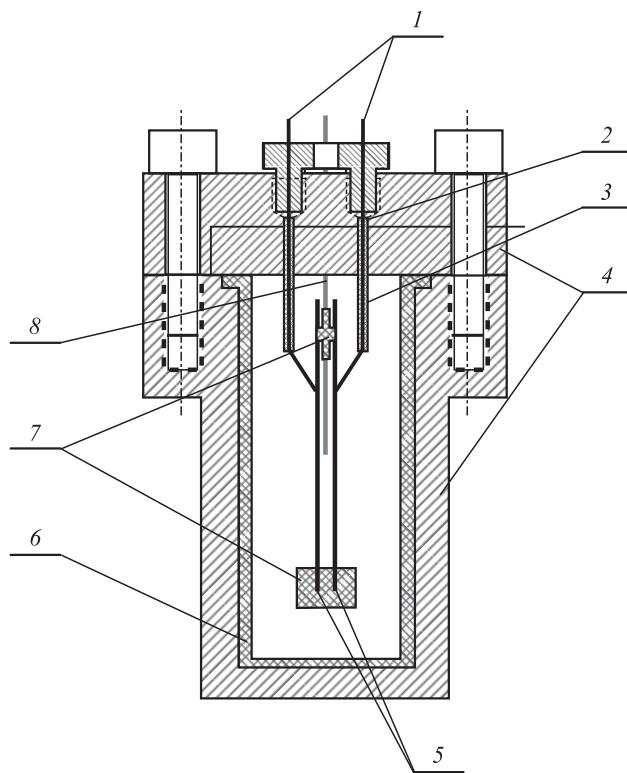


Рис. 1. Ячейка высокого давления для измерения диэлектрической проницаемости :
 1 — титановые подводящие контакты; 2 — уплотнения; 3 — термоусаживающиеся фторопластовые трубы; 4 — корпус и крышка; 5 — титановые электроды; 6 — фторопластовый стакан; 7 — фторопластовые втулка и пластины; 8 — термопара

защищен от воздействия среды фторопластовым стаканом (6). Внутрь ячейки помещали плоскопараллельный конденсатор из двух электродов (5) из платинированного титана, удерживаемых подводящими контактами, фторопластовой втулкой и пластинами (7). Температуру изучаемого раствора контролировали термопарой (8).

Общая методика измерения диэлектрической проницаемости растворов нитрующих агентов в Ж-CO₂

С помощью лабораторного мультиметра Hewlett-Packard 4262A (5) определяли электрическую емкость пустой измерительной ячейки (4) C_0 и выдерживали ее в терmostate (6) 30 минут при 20 °C (рис. 2). В ячейку-дозатор (3) загружали компоненты нитрующей системы (25 ммоль N₂O₅ и 25 ммоль кислоты Бренстеда), нагнетали в нее Ж-CO₂ до давления 80 бар и перемешивали содержимое магнитной мешалкой в течение 15 минут. Вентили B₂, B₃ и B₄ открывали и «передавливали» нитрующую смесь в измерительную ячейку (4) потоком Ж-CO₂ (2–3 г/мин) при помощи насоса высокого давления (2). Давление CO₂ в ячейке повышали до 100 бар и многократно встраивали ее до установления постоянного значения C . Значение ϵ_r нитрующей системы вычисляли по формуле $\epsilon_r = C/C_0$.

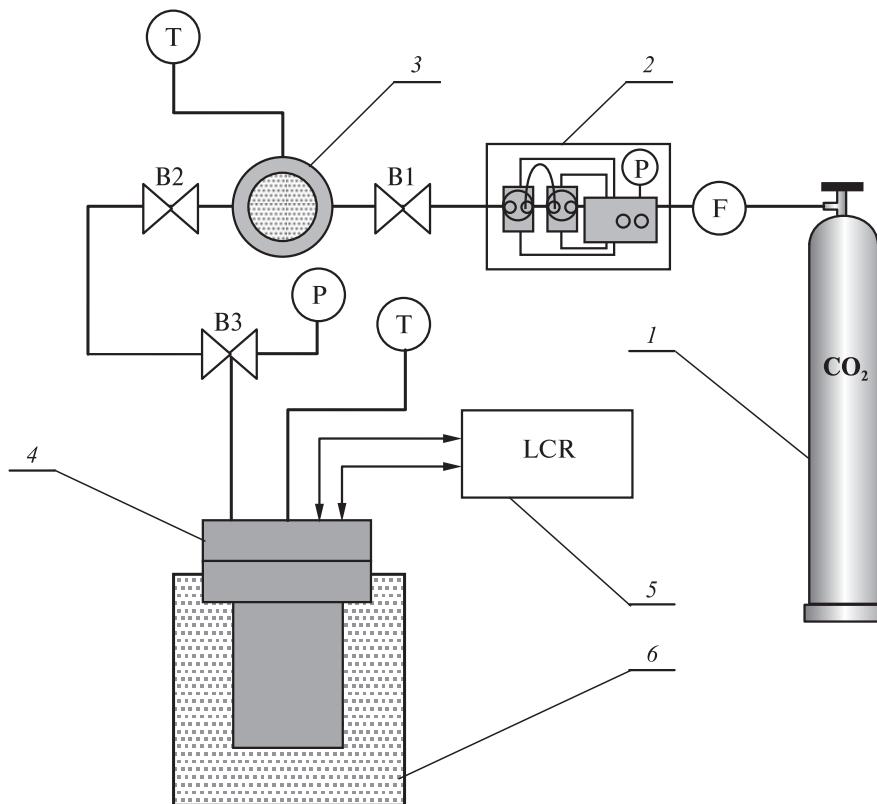


Рис. 2. Установка для измерения диэлектрической проницаемости растворов нитрующих агентов в Ж- и СК- CO_2

1 — баллон с CO_2 ; 2 — насос высокого давления; 3 — ячейка-дозатор; 4 — измерительная ячейка; 5 — лабораторный мультиметр; 6 — термостат; F — расходомер; Р — манометр; Т — термопара, В1, В2, В3 — вентили

Общая методика нитрования целлюлозы

В реактор (4) ($V = 25$ мл) загружали целлюлозу (0,2 г) и наполовину заполняли его Ж- CO_2 под давлением 60 бар (рис. 3). В ячейку-дозатор (3) ($V = 10$ мл) загружали N_2O_5 (1,2 г, 11 ммоль) и HNO_3 (0,46 г, 8 ммоль), нагнетали в нее Ж- CO_2 до давления 70 бар и перемешивали содержимое магнитной мешалкой (5) до полного растворения нитрующей смеси. Вентили $B2$ (на выходе из дозатора) и $B3$ (на входе в реактор) открывали и, постепенно добавляя CO_2 через вентиль $B1$ насосом высокого давления (2), перемещали нитрующий агент в реактор (скорость подачи 2–3 г/мин). Давление в реакторе доводили до 80 бар и перемешивали его содержимое магнитной мешалкой (5) 1 час при 20 °C. После окончания нитрования сбрасывали давление в реакторе до атмосферного, открывая вентиль $B4$, полученную нитроцеллюлозу промывали дистиллированной водой (3 раза по 200 мл). Влажный продукт сушили в сушильном шкафу при 100 °C до постоянного веса.

Использованный в работе метод определения содержания азота в нитроцеллюлозе (НЦ) состоит в титровании ее раствора в 100 %-ной серной кислоте раствором соли Мора. Он основан на реакции восстановления нитрогрупп НЦ

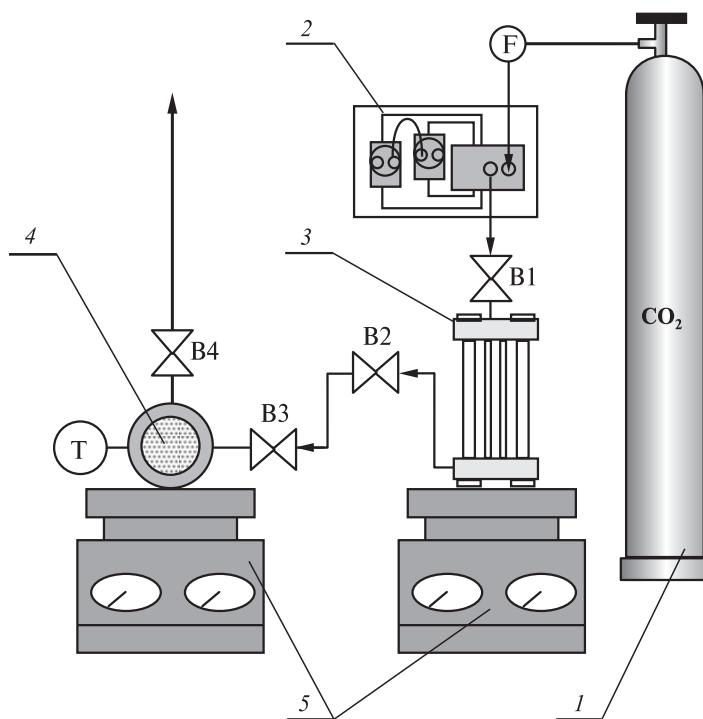


Рис. 3. Установка для нитрования целлюлозы в Ж- и СК-СО₂

1 — баллон с СО₂; 2 — насос высокого давления; 3 — ячейка дозатор; 4 — реактор; 5 — магнитная мешалка; F — расходомер; Т — термопара; В1—В4 — вентили

сульфатом железа (II) до оксида азота (II), который образует с избытком FeSO₄ комплекс розового цвета [15].

Методика обезвоживания нитроцеллюлозы

В цилиндрический автоклав ($V = 15$ мл) загружали образец НЦ (2,0 г) с относительной влажностью 37 %. Ячейку помещали в терmostат, нагретый до 40 °C, и пропускали через нее ток СК-СО₂ со скоростью 5 г/мин (при 40–50 °C и 200 бар) в течение 0,25–1,0 часа. Диоксид углерода удаляли, НЦ взвешивали и сушили в сушильном шкафу (100 °C) до постоянного веса. Относительную влажность НЦ вычисляли по формуле $W = (m_{\text{влаж}} - m_{\text{сух}})/m_{\text{влаж}}$, где $m_{\text{влаж}}$, $m_{\text{сух}}$ — массы влажного и сухого образцов соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительная диэлектрическая проницаемость нитрующих систем

Объектами физико-химического исследования послужили одно- и двухкомпонентные растворы N₂O₅ в Ж-СО₂, в том числе содержащие добавки кислот Бренстеда различной силы (азотной, уксусной и трифтормукусной), которые, как мы полагали, должны повышать полярность среды и способствовать поляризации молекул N₂O₅. Известно, что относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r Ж- и СК-СО₂ в первом приближении линейно зависит от его плотности, опре-

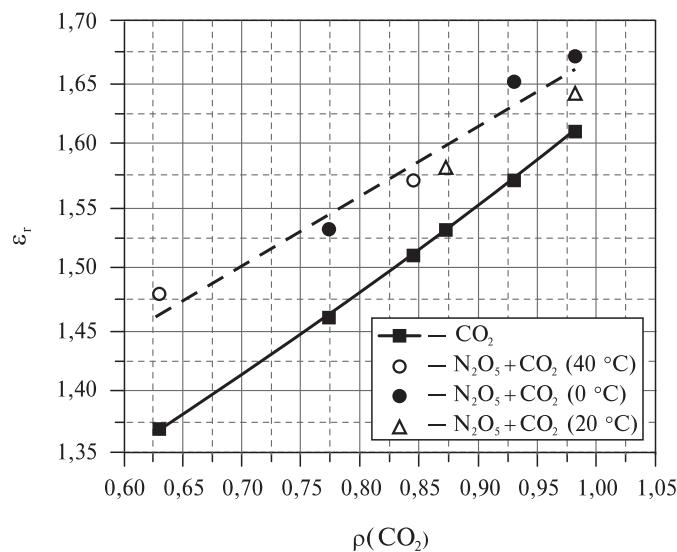


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов N_2O_5 в Ж- и СК- CO_2 и чистого растворителя от плотности CO_2

деляемой температурой и давлением в системе [16]. Мы обнаружили, что ϵ_r растворов N_2O_5 в Ж- и СК- CO_2 также линейно возрастает с увеличением плотности CO_2 (рис. 4) (плотность CO_2 рассчитывалась по значениям давления и температуры при помощи базы данных Национального института стандартов и технологий, США [17], изменение плотности системы за счет растворенного N_2O_5 не учитывалось). Некоторое уменьшение парциального вклада $\Delta\epsilon_r$ N_2O_5 по мере роста плотности CO_2 , по-видимому, связано с увеличением мольной доли растворителя. Таким образом, изменение температуры и давления в исследованной области (0 — $40^{\circ}C$, 55 — 200 бар) практически не влияет на диссоциацию N_2O_5 , поэтому дальнейшие исследования нитрующих систем проводили при температуре $20^{\circ}C$.

Результаты измерения диэлектрической проницаемости однокомпонентных и бинарных эквимолярных растворов N_2O_5 и кислот Бренстеда (КБ) в Ж- CO_2 приведены в таблице 2. Концентрация каждого компонента составляла $0,50$ М.

Таблица 2

Относительная диэлектрическая проницаемость однокомпонентных и бинарных эквимолярных растворов N_2O_5 и КБ в Ж- CO_2 (100 бар, $20^{\circ}C$)

Опыт	Состав нитрующей системы	ϵ_r	$\Delta\epsilon_r$
1	N_2O_5	1,57	—
2	HNO_3	1,77	—
3	CF_3CO_2H	1,62	—
4	$AcOH$	1,54	—
5	$N_2O_5 - HNO_3$	1,93	0,16
6	$N_2O_5 - CF_3CO_2H$	1,70	0,08
7	$N_2O_5 - AcOH$	2,35	0,81

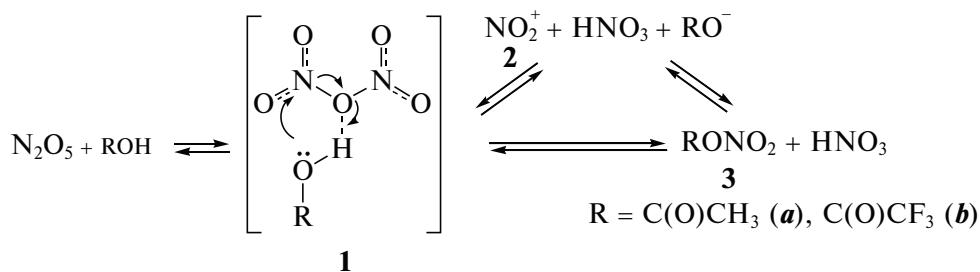


Схема 1. Поляризация молекул N_2O_5 под действием кислот Бренстеда

В качестве показателя, характеризующего способность кислот Бренстеда промоторовать диссоциацию N_2O_5 в Ж- CO_2 , мы использовали разность $\Delta\epsilon_r$ значений диэлектрической проницаемости бинарных эквимолярных растворов N_2O_5 —КБ и растворов соответствующих КБ в Ж- CO_2 . Мы ожидали, что значения $\Delta\epsilon_r$ бинарных смесей будут возрастать симбатно с силой и значением ϵ_r кислоты из-за увеличения степени поляризации активированного комплекса **1** и равновесной концентрации катионов нитрония **2** (схема 1). Действительно, значения $\Delta\epsilon_r$ для систем N_2O_5 — HNO_3 ($\text{pK}_a = -1,64$) и N_2O_5 — $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{pK}_a = +0,23$) составили 0,16 и 0,08 соответственно (таблица 2, опыты 5, 6). Однако активирующее действие на N_2O_5 относительно слабой кислоты AcOH ($\text{pK}_a = +4,76$) оказалось аномально сильным в изученных условиях ($\Delta\epsilon_r = 0,81$) (таблица 2, опыт 7). Мы полагаем, что это обусловлено образованием из N_2O_5 и AcOH сильно поляризованного ацетилнитрата (**3a**), способного генерировать в системе катионы нитрония **2**. Аналогичный процесс, по-видимому, имеет место и в системе N_2O_5 — CF_3COOH , однако в данном случае равновесие сдвинуто в сторону активированного комплекса **1** из-за нестабильности соответствующего ацилнитрата **3b**.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее высокой активностью в реакциях нитрования в среде Ж- CO_2 должны обладать нитроолеум (смесь N_2O_5 и HNO_3), а также нитрующие системы, способные обратимо генерировать в своей среде ацетилнитрат.

Нитрование целлюлозы в среде Ж- CO_2 и СК- CO_2

Учитывая то, что в наиболее полярных системах, содержащих ацетилнитрат, возможно протекание побочных реакций ацетилирования гидроксильных групп, приводящих к ухудшению качества продукта [18], мы выбрали в качестве нитрующих агентов N_2O_5 и нитроолеум. Оказалось, что при действии на хлопковую целлюлозу растворов указанных нитрующих агентов в Ж- CO_2 в зависимости от условий эксперимента образовывалась нитроцеллюлоза с содержанием азота 11,0—13,8 %. Мы изучили влияние на этот показатель, характеризующий содержание в НЦ нитратных групп, состава нитрующей смеси, отношения ее массы к массе целлюлозы (модуль нитрования, M), а также длительности процесса нитрования (схема 2).

Нитрование хлопковой целлюлозы раствором N_2O_5 в Ж- CO_2 при модулях нитрования 6—10 дало НЦ с содержанием азота 12,9—13,7 % (таблица 3, опыты 1—3). Однако полученные при этом образцы были неоднородны (содержали остатки нерастворимой в 100 %-ной H_2SO_4 целлюлозы), по-видимому, из-за ограниченного доступа нитрующего агента к некоторым участкам полимерной цепи цел-

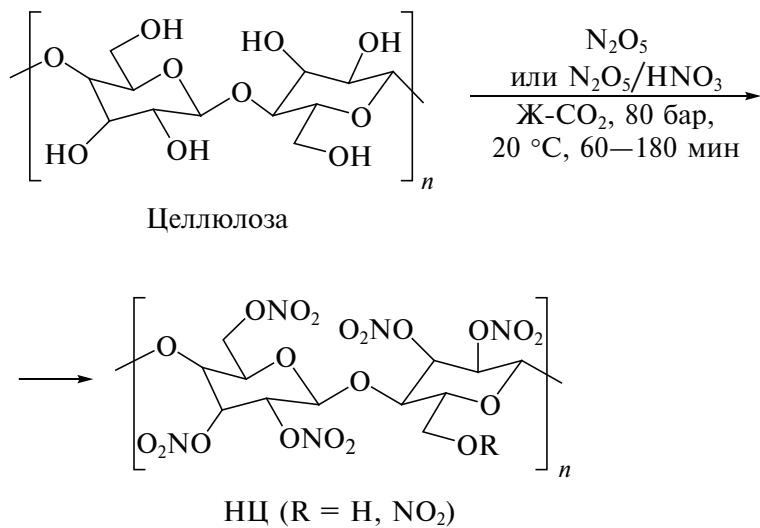


Схема 2. Нитрование целлюлозы в среде диоксида углерода

люлозы в условиях нитрования. При нитровании целлюлозы под действием нитроолеума, как правило, образовывался более однородный продукт, который полностью растворялся в 100 %-ной H_2SO_4 (опыты 4–9). Вероятно, присутствующая в системе 100 %-ная HNO_3 не только поляризует N_2O_5 , но и вызывает набухание волокон целлюлозы, что облегчает доступ нитрующего агента в труднодоступные области полимера. Образцы НЦ с высоким содержанием азота (13,4–13,8 %) были получены при модуле нитрования 8,3 под действием нитрующей смеси N_2O_5 (72 %)– HNO_3 (28 %), при комнатной температуре в течение 1–3 ч (опыты 7 и 8).

В связи с высокой потребностью оборонной промышленности в нитроцеллюлозе и высокими ценами на импортируемый из-за рубежа хлопок весьма перспективным представляется получение НЦ из альтернативных типов целлюлозы, которые можно получать из растений, культивируемых на территории Российской Федерации, или другого доступного сырья [19]. Мы обнаружили, что в предложенных условиях эффективно нитруются образцы целлюлозы, выделенные из древесины, льна и конопли, полученные из резаной бумаги, а также микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) (таблица 4). При этом наибольшее содержание азота было отмечено в продукте нитрования МКЦ, в которой содержится значительное количество α -целлюлозы и практически отсутствует надмолекулярная структура волокон (таблица 4, опыт 7) [20]. Нитрование льняной целлюлозы в СК- CO_2 (при 45 °C) привело к образованию продукта бурого цвета (обусловленного побочными окислительными реакциями) примерно с тем же содержанием азота (таблица 4, опыты 2 и 3).

Обезвоживание нитроцеллюлозы

Учитывая взрывоопасность продукта, пиroxилин (тринитроцеллюлозу) транспортируют во влажном состоянии (содержание воды > 29 %), однако при его переработке воду необходимо удалять. В промышленности НЦ сушат путем центрифугирования и последующей промывки этанолом. Метод энергозатратен, кроме того необходимо компенсировать потери спирта при испарении [21]. Мы впервые

Таблица 3

Нитрование хлопковой целлюлозы под действием N_2O_5 и нитроолеума в Ж- CO_2

Опыт	Модуль нитрования	N_2O_5 , %	HNO_3 , %	τ , ч	N*, %
1	3	100	0	1,0	11,0
2	6	100	0	1,0	12,9
3	10	100	0	1,0	13,7
4	6,3	63	37	1,0	13,1
5	6,5	46	54	1,0	13,1
6	7,8	26	74	1,0	12,1
7	8,3	72	28	1,0	13,4
8	8,3	72	28	3,0	13,8
9	8,3	72	28	0,5	12,9

* N — содержание азота в продукте.

Таблица 4

Нитрование* альтернативных типов целлюлозы в Ж- и СК- CO_2

Опыт	Тип целлюлозы	N, %
1	Древесная целлюлоза (ДЦ)	12,6
2	Льняная целлюлоза (ЛЦ)	13,0
3**	Льняная целлюлоза (ЛЦ)	13,1
4	Конопляная целлюлоза (КЦ)	13,4
5	Резаная бумага (РБ)	13,4
6	Хлопковая целлюлоза ХЦ-8	13,4
7	Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ)	13,7

* 20 °C; 80 бар; модуль нитрования 8,3; 28 % HNO_3 ; 72 % N_2O_5 .

** 45 °C.

применили для осушения НЦ метод сверхкритической сушки, который ранее использовали для обезвоживания различных материалов [22, 23]. При пропускании через влажную нитроцеллюлозу потока СК- CO_2 (5 г/мин) в течение 1 часа влажность образца уменьшилась с 37 % до 3—4 %. Повышение температуры с 40 до 50 °C незначительно ускоряло процесс сушки (рис. 5). Доступность и легкость регенерации CO_2 делают метод экономически (несмотря на значительные затраты на оборудование) и экологически привлекательным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы впервые экспериментально определили диэлектрическую проницаемость растворов оксида азота (V) и ее смесей с азотной, уксусной и

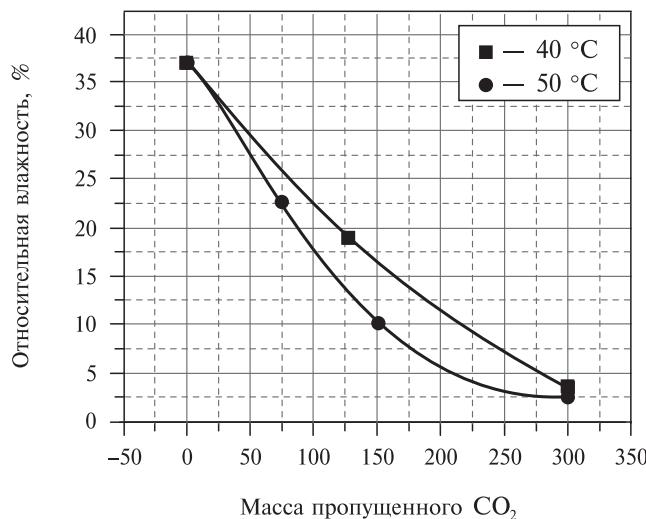


Рис. 5. Сушка влажной НЦ под действием СК- CO_2

трифторуксусной кислотами в жидком и сверхкритическом CO_2 . Полученные данные позволяют косвенно оценить степень ионизации исследуемых систем и прогнозировать нитрующую активность растворов. Разработан метод нитрования целлюлозы, в том числе полученной из альтернативных природных источников (древесины, льна, конопли), под действием N_2O_5 или нитроолеума (смесь N_2O_5 с 100 %-ной HNO_3) в Ж- и СК- CO_2 . Преимуществами метода по сравнению с известными способами нитрования целлюлозы являются уменьшение взрывоопасности процесса в результате разбавления нитрующей смеси инертным диоксидом углерода и значительное снижение негативного воздействия процесса на окружающую среду (отсутствие требующих утилизации серно-азотных кислотных смесей). Предложен эффективный способ обезвоживания нитроцеллюлозы с помощью СК- CO_2 , позволяющий исключить из процесса этиловый спирт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов А.П. Производство бездымных порохов. М.: Дом техники, 1963. 300 с.
2. Kreplak L., Wang H., Aebi U., Kong X.P. J. of molecular biology. 2007. Vol. 374. No. 2. P. 365.
3. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973. 688 с.
4. Марченко Г.Н., Забелин Л.В. Производство нитратов целлюлозы. М.: ЦНИИТИ, 1988. 164 с.
5. Пат. США 6177033 (2001).
6. Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovskiy V.A. Mendeleev Commun. 2012. Vol. 22. P. 67.
7. Agrawal J.P., Hodgson R.D. Organic Chemistry of Explosives. Southern Gate, Chichester, England, Wiley. 2007. 414 p.
8. Span R., Wagner W.J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25. P. 1509.
9. Мосеева Е.М., Рабинович И.Б., Бусыгина Г.И., Сафонов В.А., Овчинников Е.Ю. Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький, 1978. С. 8.
10. Grolier J.-P.E., Roux-Desranges G., Berkane M., Jimenez E., Wilhelm E. J. Chem. Thermodynam. 1993. Vol. 25 (1). P. 41.
11. Kolker A.M., Kulikov M.V., Krestov Al.G. Thermochimica Acta. 1992. Vol. 211. P. 73.
12. Кучуроев И.В., Фоменков И.В., Злотин С.Г. Изв. АН. 2010. С. 2093.
13. Hughes E.D., Ingold O.K., Reed R.I. Nature. 1946. Vol. 158. P. 448.
14. Inorganic Syntheses / Ed. by L.F. Audrieth. New York: McGraw-Hill, 1950. Vol. 3. 230 p.

15. Галицкая И.М., Дубина В.П., Шидяков С.И. Методы получения, анализа и испытаний НЦ. М.: ЦНИИТИКПК, 1990. 148 с.
 16. Moriyoshi T., Kita T., Uosaki Y. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1993. Vol. 97. P. 589.
 17. Электронный ресурс [<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>], 2014.
 18. Блудова О.С., Кленкова Н.И. Журнал прикладной химии. 1984. № 3. С. 603.
 19. Нгуен Ван Тинь. Дис. канд. техн. наук. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. 150 с.
 20. Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А., Погодина Т.Е. Cellulose Chem. Technol. 1982. Vol. 16. No. 3. P. 303.
 21. Третьяков Г.М., Сиротинский В.Ф., Шехтер Б.И. Курс артиллерии. Т. 2. М.: Оборонная промышленность, 1952. 484 с.
 22. Brown Z.K., Fryer P.J., Norton I.T., Bakalis S., Bridson R.H. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2008. Vol. 9. No. 3. P. 280.
 23. Пузынин А.И. СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 3. С. 25.
-

RELATIVE PERMITTIVITY OF MONOCOMPONENT AND BINARY SOLUTIONS OF N₂O₅ IN LIQUID CO₂ AND THEIR ACTIVITY IN NITRATION OF CELLULOSE

A.A. Guskov, I.V. Kuchurov, S.G. Zlotin

Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

Static relative permittivity of liquid carbon dioxide solutions of dinitrogen pentoxide and its mixtures with nitric, acetic or trifluoroacetic acids is measured. Procedure for nitration of cellulose acquired from various natural sources (wood, linen, hemp, cotton) by mixtures of dinitrogen pentoxide and 100 % nitric acid in carbon dioxide medium is developed. Supercritical drying technique is implemented for dehydration of wet nitrocellulose.

Key words: carbon dioxide, cellulose, nitrocellulose, nitration, relative permittivity, dinitrogen pentoxide, nitric acid, supercritical drying.
