



(51) МПК

*C08B 5/02* (2006.01)*C08B 5/00* (2006.01)*C08B 5/04* (2006.01)*C08J 11/16* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007117456/04, 10.05.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.05.2007

(45) Опубликовано: 27.11.2008 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2174984 C2, 20.10.2001. GB 1201010  
A, 05.08.1970. GB 795402 A, 21.05.1958. CA  
890920 A, 18.01.1972. US 3948675 A, 06.04.1976.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,  
Алтайский государственный университет, отдел  
информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Панченко Ольга Анатольевна (RU),  
Базарнова Наталья Григорьевна (RU),  
Титова Олеся Ивановна (RU),  
Чен Татьяна Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Алтайский государственный университет" (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИНИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения нитратов целлюлозы, которые могут быть использованы для изготовления детекторов ионизирующих излучений, тест-диагностикомов различных заболеваний, биологических индикаторов, твердого ракетного топлива и других современных видов продукции. Для получения динитратов целлюлозы из лигноцеллюлозного сырья используют исходный лигноцеллюлозный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, без его предварительного разделения на компоненты, который предварительно подвергнут взрывному автогидролизу. Взаимодействие проводят

последовательно при температуре 25-30°C в течение 60-180 мин трифторуксусной кислотой и после активации 15-90 мин азотной кислотой при массовом соотношении реагентов лигноцеллюлозный материал:кислоты 1:50. Изобретение обеспечивает использование всего лигноцеллюлозного материала, удешевляется конечный продукт, реализуется возможность безотходной технологии. Нитраты целлюлозы обладают более широким спектром свойств. Получаемые по предлагаемому способу высокомолекулярные продукты содержат от 10 до 12% азота, растворяются в ацетоне на 100% и до 70% в спиртоэфирной смеси. 2 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 339 648** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

*C08B 5/02* (2006.01)

*C08B 5/00* (2006.01)

*C08B 5/04* (2006.01)

*C08J 11/16* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007117456/04, 10.05.2007**

(24) Effective date for property rights: **10.05.2007**

(45) Date of publication: **27.11.2008 Bull. 33**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,  
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel  
informatcii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Panchenko Ol'ga Anatol'evna (RU),  
Bazarnova Natal'ja Grigor'evna (RU),  
Titova Olesja Ivanovna (RU),  
Chen Tat'jana Evgen'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING CELLULOSE DINITRATES OUT OF LIGNOCELLULOSE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method for obtaining cellulose dinitrates out of lignocellulose material uses source lignocellulose material consisting of cellulose, lignin and hemicelluloses without preliminary separation of components, with preliminary autohydrolysis explosion. Reaction is performed in sequence with trifluoroacetic acid at 25°-30°C for 60-180 minutes and with nitric

acid after activation for 15-90 minutes at reagent mass ratio of lignocellulose material to acids of 1:50. Invention allows full use of whole lignocellulose material. Cellulose nitrates feature wider range of properties. High molecular products obtained by the claimed method include 10 to 12% of nitrogen, is soluble by 100% in acetone and by up to 70% in alcohol-ether mix.

EFFECT: reduction of end product cost, implementation of waste-free technology.

2 tbl, 2 ex

RU 2 339 648 C1

RU 2 339 648 C1

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения динитратов целлюлозы, которые могут быть использованы для изготовления детекторов ионизирующих излучений, тест-диагностикумов различных заболеваний, биологических индикаторов, твердого ракетного топлива и других современных видов продукции.

Известны способы нитрования целлюлозы - одного из основных компонентов лигноцеллюлозного материала трифторуксусной и азотной кислотами [Касько Н.С. Синтез химически однородных 2,3-динитратов целлюлозы /Н.С.Касько, О.А.Панченко // Химия растительного сырья, 1197. - №2. - С.46] путем последовательной обработки изолированной или выделенной целлюлозы, трифторуксусной, а затем азотной кислотами. Реакцию проводят при температуре 30°C в течение 15 мин, в результате чего получают продукты с содержанием азота от 10 до 12% и растворимостью в ацетоне и спиртоэфирной смеси до 100%. Недостаток этого способа получения состоит в том, что исходным сырьем является хлопковая целлюлоза или выделенная древесная целлюлоза, для получения которой проводят обработку древесины в несколько стадий: делигнификация, мерсеризация, варка, отбелка, что приводит к удорожанию производства конечного продукта. Из известных технических решений наиболее близким по научной и технической сущности к заявляемому объекту - прототипом является способ получения нитратов целлюлозы из древесины [Патент RU - №2174984C2 ПА, МПК C08B 5/02 Способ получения нитрата целлюлозы. / А.И.Галочкин, Н.С.Касько, И.Н.Ергина; БИ №29; опубл. 20.10.2001. - 5 с.]. Данным способом тринитраты целлюлозы получают этерификацией древесины азотной кислотой в смеси с трифторуксусной кислотой при температуре 30°C в течение 15 мин. Получают продукты, полностью растворимые в ацетоне и малорастворимые в спиртоэфирной смеси, с содержанием азота до 14%.

Общие признаки прототипа и предлагаемого изобретения заключаются в том, что для получения три- и динитратов целлюлозы используется трифторуксусная и азотная кислоты и лигноцеллюлозное сырье.

Целью изобретения является получение динитратов целлюлозы непосредственно из лигноцеллюлозного сырья: отходов лиственной и хвойной древесины, а также отходов сельскохозяйственного производства последовательной обработкой трифторуксусной и азотной кислотами, полностью растворимых в ацетоне и спиртоэфирной смеси с содержанием азота от 10 до 12%.

Полученные нитраты применяют, как нитраты, полученные из изолированной целлюлозы, а также для дальнейшего модифицирования различными реагентами для получения новых полимерных материалов с улучшенными свойствами. Например: пленки нитратпропионатного эфира целлюлозы обладают повышенной теплостойкостью, плотностью и прочностью по сравнению с пленками нитрата целлюлозы.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что на лигноцеллюлозное сырье воздействуют трифторуксусной, а затем азотной кислотами. В качестве исходного материала используют лигноцеллюлозное сырье, состоящее из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, без его предварительного разделения на компоненты, а также сырье, состоящее из отходов древесины лиственных и хвойной пород, предварительно подвергнутое взрывному автогидролизу. Взрывной автогидролиз представляет собой процесс обработки древесины водяным паром под давлением, в результате чего происходит разрушение связей между основными компонентами древесины. Предварительная обработка осуществляется в течение 3-5 мин при температуре 220°C и давлении 3 МПа. Воздействие трифторуксусной, а затем азотной кислотами проводят при температуре 25-30°C с продолжительностью от 60 до 180 мин при массовом соотношении реагентов лигноцеллюлозное сырье:кислоты 1:50.

В результате получают высокорастворимые в ацетоне и спиртоэфирной смеси нитраты целлюлозы. Данные эфиры являются динитратами целлюлозы.

Изобретение обеспечивает использование всего лигноцеллюлозного сырья, удешевляется получение конечного продукта - динитрата целлюлозы, реализуется

возможность безотходной технологии.

Преимущества заявляемого изобретения состоят в том, что в реакции нитрования используется лигноцеллюлозное сырье: древесина различных пород и ее отходы, однолетние растения и т.п., а не только целлюлоза - один из компонентов этого

5 материала. Кроме того, в данном изобретении используется трифторуксусная кислота с целью частичного разрушения морфологической структуры древесины и повышения доступности для действующего реагента гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводного сырья, позволяя сохранять полимерное состояние целлюлозы.

Преимущества в использовании лигноцеллюлозного материала заключаются:

10 - во-первых, с точки зрения доступности исходного сырья, отходы лесотехнического производства по сравнению с целлюлозой вне конкуренции, что значительно удешевляет стоимость конечного продукта;

- во-вторых, нет необходимости разделения лигноцеллюлозного сырья на основные компоненты, что позволяет реализовать возможность безотходной технологии - целлюлоза, 15 лигнин, гемицеллюлозы нитруются и в дальнейшем используются, что в значительной степени благоприятно отразится на экологической обстановке в лесозаготовительных и лесоперерабатывающих отраслях промышленности, а также на предприятиях по химической переработке древесины;

20 - в-третьих, нитраты лигноцеллюлозного материала обладают более широким спектром свойств, чем нитраты целлюлозы.

Осуществление изобретения достигается следующим образом: навеску воздушно-сухого измельченного лигноцеллюлозного сырья: солому пшеницы, а также отходы древесины (осины, березы, сосны) фракцией 0,15±0,35 мм, предварительно подвергнутые взрывному автогидролизу, помещают в реакционную колбу, содержащую 67 мл трифторуксусной

25 кислоты, и выдерживают от 60 до 180 мин при температуре 25-30°C, после активации в колбу небольшими порциями вносят азотную кислоту и термостатируют при 30°C от 15 до 90 мин при массовом соотношении реагентов лигноцеллюлозное сырье:кислоты 1:50.

Изобретение позволяет получать нитраты целлюлозы структурно и молекулярно однородные. Полученную массу стабилизируют аммиаком, отфильтровывают на 30 стеклянном пористом фильтре, промывают большими порциями горячей и холодной воды и высушивают на воздухе. Состав полученных продуктов идентифицируют по данным анализа на содержание азота и растворимости в ацетоне и спиртоэфирной смеси, а также по ИК-спектрам. Свойства полученных продуктов описаны в таблице 1.

35 Пример 1 - Навеску воздушно-сухого лигноцеллюлозного сырья (древесина осины, фракция 0,55 мм) массой 1,0 г помещают в реакционную колбу, содержащую 67 мл трифторуксусной кислоты и выдерживают в течение часа при температуре 25°C, затем добавляют 33 мл азотной кислоты, доводят температуру до 30°C и выдерживают в течение 30 мин при постоянном перемешивании. По окончании реакционную массу стабилизируют аммиаком и отфильтровывают через фильтр, промывают большими порциями горячей и 40 холодной воды и высушивают на воздухе. Полученный динитрат целлюлозы содержит 11,0% азота. Растворимость в ацетоне составляет 87%, а в спиртоэфирной смеси 30%.

Динитрат целлюлозы содержит свободную гидроксильную группу у шестого атома углерода, является структурно и молекулярно однородным.

45 Пример 2 - Нитрование проведено в условиях, аналогичных примеру 1, но использовалось растительное сырье, подвергнутое взрывному автогидролизу (3-5 мин при температуре 220°C и давлении 3 МПа) (табл.2).

Получают высокомолекулярные продукты, которые содержат от 10 до 12% азота, растворяются в ацетоне на 100% и до 70% в спиртоэфирной смеси.

50 Таблицы

Таблица 1				
Содержание азота (%) в продуктах нитрования, полученных последовательным модифицированием полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной и азотной кислотами				
Продолжительность выдерживания в трифторуксусной кислоте, мин	Продолжительность нитрования, мин			
	15	30	60	90

60	10,9±0,3	11,0±0,3	11,6±0,3	11,9±0,3
90	11,2±0,3	11,3±0,3	11,5±0,3	11,8±0,3
120	11,0±0,3	11,3±0,3	11,3±0,3	11,6±0,3
150	11,0±0,3	11,1±0,3	11,1±0,3	11,6±0,3
180	10,9±0,3	11,2±0,3	11,1±0,3	11,6±0,3

5

Таблица 2				
Свойства продуктов нитрования подвергнутой взрывному автогидролизу древесины, полученных последовательным действием трифторуксусной и азотной кислот				
Древесина	Содержание азота (N), %	Растворимость		Степень полимеризации
		Ацетон, %	Спиртоэфирная смесь, %	
Осина	11,6±0,3	96±2,0	68±2,0	400±2,0
Береза	11,5±0,3	98±2,0	70±2,0	480±2,0
Сосна	11,3±0,3	98±2,0	60±2,0	450±2,0

10

### Формула изобретения

15

Способ получения динитратов целлюлозы из лигноцеллюлозного сырья, заключающийся в том, что на целлюлозосодержащий материал последовательно воздействуют кислотами трифторуксусной, а затем азотной при температуре 25-30°C, при массовом соотношении реагентов лигноцеллюлозное сырье - кислоты: 1:50, отличающийся тем, что в качестве исходного материала используют лигноцеллюлозное сырье, состоящее из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, без его предварительного разделения на компоненты, подвергнутое взрывному автогидролизу, и взаимодействие проводят последовательно трифторуксусной кислотой в течение 60-180 мин, затем азотной кислотой 15-90 мин.

20

25

30

35

40

45

50