

структурных единиц остаточного лигнина и введенной кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены однозамещенные бензоаты целлюлозы при температуре синтеза 55⁰С и продолжительности 5 часов. Выявлена зависимость увеличения степени замещения с ростом температуры и продолжительности реакции ацилирования, исходя из этого можно предположить возможность получения более высокозамещенных бензоатов целлюлозы при увеличении продолжительности реакции. Значения термодинамических параметров для реакции ацилирования ЛЦМ бензойной кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H^\ddagger=32.04$ кДж/моль, энтропии активации $\Delta S^\ddagger=-243,51$ Дж/(мольК) (коэффициент корреляции 0,97). По найденным параметрам рассчитана энергия активации реакции ацилирования ЛЦМ бензойной кислотой, которая составила 108,25 кДж/(мольК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. Химия., 1996, №11 – С.

47

2. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С. и др. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Владимир: ОАО НПО ПОЛИМЕРСИНТЕЗ, 2002. 107 с.
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис // Журнал прикладной химии. – 2005. т. 78, вып. 10. - С. 1748-1749.
4. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.
6. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика.– М: Издательство Мир, 1976. 542 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ϵ -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.Н. Ермоленко, Н.А. Чемерис, Л.В. Киреева

Осуществлен процесс взаимодействия предгидролизованной древесины осины (лигноцеллюлозного материала) с ϵ -аминокапроновой кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Проведено исследование кинетических закономерностей этой реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -АКК) (например, с глицерином) широко применяется в качестве компонента мазей для смягчения кожи, а также замедляет распад лекарственной субстанции. Кроме биологических аспектов применения некоторые соединения ϵ -АКК (в частности, полифторалкиловые сложные эфиры) могут использовать-

ся как модификаторы поли- ϵ -капроамида, применяемого в производстве литевых композиций, текстильной и кордной нитей, шовного хирургического материала [1]. В связи с этим, актуальной задачей является разработка методов целенаправленного синтеза сложных эфиров ϵ -АКК с различными гидроксилсодержащими соединениями.

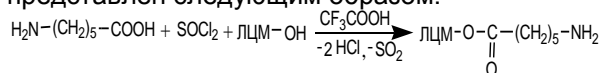
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА
ε-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ
ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе эксперимента был использован метод получения сложных эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты [2]. Данный способ предполагает синтез сложных эфиров целлюлозы непосредственно из обессмоленной и предгидролизованной древесины лиственных и хвойных пород (лигноцеллюлозный материал – ЛЦМ).

Согласно данной методике проведено ацилирование ЛЦМ системой: «ε-АКК – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». Условия проведения реакции варьировались в пределах: температура синтеза – 20-50 °С; продолжительность синтеза 1-6 часов.

Схематично данный процесс может быть представлен следующим образом:



Продукт реакции высаживали в этиловый спирт, промывали до нейтральной среды, высушивали и доводили до постоянной массы. Выбор осадителя основан на том, что при использовании других соединений (например, Пропускание, %

воды) наблюдалось частичное растворение ацилированного ε-АКК ЛЦМ.

Ацилированные ЛЦМ в дальнейшем подвергались химическому анализу на содержание связанной ε-АКК. С полученных продуктов были сняты ИК-спектры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлен типичный ИК-спектр ацилированного ε-АКК ЛЦМ.

Анализ ИК – спектра указывает на наличие широкой и интенсивной полосы в области примерно 3450 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям аминогрупп, а также валентным колебаниям ОН-групп ЛЦМ. Наряду с этим происходит смещение полосы, отвечающей за колебания карбонильной группы, с 1740 см⁻¹ в более длинноволновую область (до 1620 см⁻¹). Наличие группы малоинтенсивных полос в области 1450 – 1600 см⁻¹ соответствует колебаниям ароматического кольца структурных единиц лигнина [3]. Таким образом, ацилированный ЛЦМ представляет собой сложный эфир целлюлозы с ε-АКК, содержащий остаточное количество лигнина.

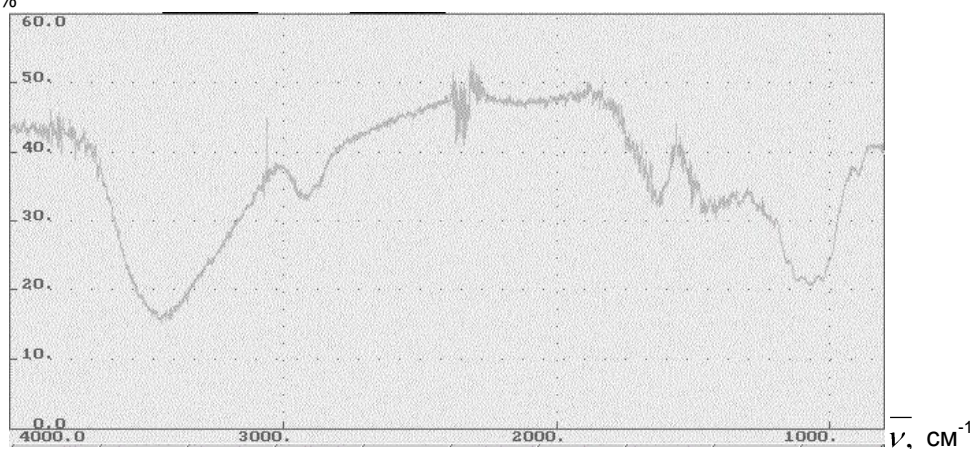


Рисунок 1. ИК-спектр продукта ацилирования ЛЦМ ε-АКК, при 40°С в течении 5 часов

С помощью метода потенциометрического титрования определено количество связанной ε-АКК. Содержание связанной ε-АКК (в %) в полученном продукте рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{10 \cdot m} \times \mathcal{E}_{\epsilon\text{-АКК}}$$

где x- содержание связанной ε-АКК, %, N_{NaOH} - нормальность раствора NaOH, моль-экв/л, V_{NaOH} - объем раствора NaOH, мл, V_{HCl} - объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл, N_{HCl} - нормальность соляной кислоты, моль-экв/л, Э_{ε-АКК} - эквивалентная масса ε-АКК, m - масса навески, г.

Таблица 1

Содержание связанной ε-АКК в ацилированных ЛЦМ, %

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°С)			
	20	30	40	50
1	58,8	74,5	67,9	61,0
2	60,6	74,6	70,1	62,4
3	60,9	76,0	75,9	64,0
4	64,4	70,2	76,5	65,0
5	67,6	67,4	65,9	58,9

На основании полученных данных произведен расчет количества прореагировавших гидроксильных групп ЛЦМ (C_{OH}).

Результаты расчетов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 2

Количество прореагировавших гидроксильных групп ЛЦМ, %

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	20	30	40	50
1	15,2	26,4	20,8	16,4
2	16,2	26,6	22,5	17,2
3	16,3	27,9	27,8	18,2
4	17,5	22,6	28,5	18,9
5	20,6	20,4	19,4	15,3

Как показывают результаты проведенных экспериментов, в результате реакции возможно синтезировать ацилированные ЛЦМ, содержащие в своем составе 15,2-28,5 % прореагировавших ОН-групп. Максимальное количество C_{OH} достигается при проведении реакции в течение 4 часов при 40°C. Химический анализ ацилированных ЛЦМ свидетельствует о низком содержании остаточного лигнина (до 7,0 %). Как известно, максимально возможное количество гидроксильных групп в целлюлозе составляет 31%. Таким образом, в ходе обработки ЛЦМ системой «ε-АКК – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» получены высокозамещенные продукты (ε-аминокапролаты целлюлозы), содержащие в своем составе незначительное количество непрореагировавших ОН-групп.

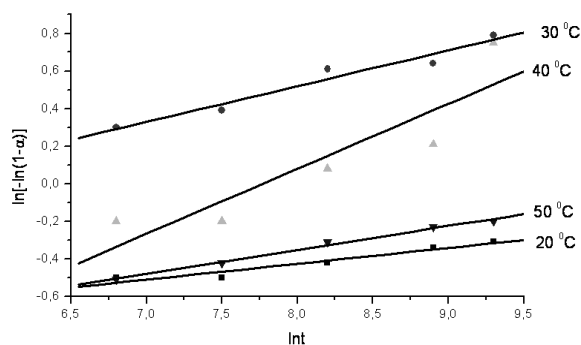


Рисунок 2. Кинетические анаморфозы реакции ацилирования ЛЦМ ε-АКК

Для изучения кинетики реакции ацилирования проводился расчет значений констант скорости реакций в интервале 20 - 50°C. Поскольку реакция ацилирования ЛЦМ представляет собой пример топохимических реакций, то для расчета константы скорости

реакции может быть использовано уравнение Ерофеева-Колмогорова, которое в данном случае может быть представлено следующим образом:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \cdot \ln t,$$

где α -степень превращения гидроксильных групп в сложноэфирные, %; k -константа скорости реакции; t -время синтеза, с.

Константа скорости реакции находится по графику, где по оси ординат откладываются значения $\ln[-\ln(1-\alpha)]$, а по оси абсцисс - $\ln t$ (рисунок 2). Таким образом, получаем уравнение прямой вида:

$$Y = A \cdot X + B,$$

где $Y = \ln[-\ln(1-\alpha)]$, $X = \ln t$, $A = n$, $B = \ln k$.

Из данных значений B можно рассчитать константу скорости реакции, исходя из уравнения:

$$k = e^B$$

Найденная таким образом константа скорости реакции имеет безразмерную величину. Для пересчета полученных значений в константы, имеющих размерность s^{-1} использовался метод Саковича [4]:

$$K = n \cdot k^{1/n}$$

Значения констант скоростей представлены в таблице 3.

Таблица 3

Константы скоростей реакций ацилирования ЛЦМ ε-АКК

Температура синтеза, °C	Константы скорости реакции	
	k	K
20	0,33	$0,77 \cdot 10^{-7}$
30	0,07	$0,18 \cdot 10^{-3}$
40	0,36	$0,88 \cdot 10^{-3}$
50	0,25	$0,30 \cdot 10^{-5}$

Полученные результаты расчета констант скоростей реакции ацилирования ε-АКК ЛЦМ свидетельствуют о том, что максимальное значение K достигается при 30 °C. При увеличении температуры синтеза возможно протекают процессы термодеструкции, приводящие к частичному растворению продуктов реакции в этиловом спирте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате ацилирования ЛЦМ получены сложные эфиры целлюлозы с ε-АКК, при этом количество прореагировавших гидроксильных групп составило от 15,2 до 28,5% от массы ацилированного ЛЦМ.

Рассчитанные по уравнению Ерофеева-Колмогорова константы скорости в температурном интервале от 20 до 40°C свидетель-

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ϵ -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

ствуют о том, что максимальное значение имеет константа скорости реакции при 40°C. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к усилению процессов термодеструкции ацилированных ЛЦМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsuzuki M., Shiraiishi N., Yokota T. // J. Appl. Polym. Sci.- 1980.-Vol. 25.-№ 11.-p. 2567-2572.
2. Патент РФ №2282635.Способ получения сложного эфира целлюлозы с аминок-

сусной кислотой/ Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Ермоленко В.Н.

3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Московского университета, 1979, 240 с.
4. Мусько Н. П., Чемерис М. М. Химический анализ древесины: Методические указания по химии древесины. Алт.гос.техн.ун-т им. И. И. Ползунова.- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004.- С. 36.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

О.С. Беушева, Н.П. Мусько, Скурыдин Ю.Г.

Изучена структура древесины лиственницы методом динамического механического анализа. Показано поведение компонентов древесины в процессе нагревания.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина представляет собой природный полимерный композиционный материал, основные компоненты которого являются высокомолекулярными соединениями.

Химический состав древесины и свойства ее компонентов в процессе физико – механической переработки тесно связаны с ее анатомическим строением и структурой. Молекулярная подвижность в компонентах древесины, а также их фазовое состояние и морфология - факторы, определяющие поведение древесины как композиционного материала.

В связи с этим большой интерес представляет исследование и сопоставление температурных переходов (фазовых и релаксационных) в древесине и составляющих её компонентах.

Изучить структуру древесины можно с помощью метода динамического механического анализа (ДМА). Метод ДМА позволяет измерять динамический модуль сдвига (G^1) и тангенс угла механических потерь ($tg\delta$) в широком интервале температур, включающем наиболее интересную область - переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, где механические потери в материале очень велики, а величины G^1 и $tg\delta$ могут изменяться на несколько порядков [1]. Использование других методов не позволяет

проводить подобных измерений. При обработке температурной зависимости G^1 положение минимума температурной производной dG^1/dT соответствует максимальной скорости размораживания сегментальной подвижности в каком-либо компоненте композита и в нашем случае является аналогом температуры стеклования. Использование производных позволяет определить и границы релаксационного перехода, так как они соответствуют точкам перегиба на графике dG^1/dT . Температуры начала и завершения процесса размораживания соответствуют температурам минимума и максимума второй температурной производной динамического модуля сдвига, причем нулевое значение d^2G^1/dT^2 соответствует температуре стеклования [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния проводится при малых деформациях образца и на малых частотах [2, 3]. Малые деформации и отсутствие разрушающих напряжений на образец в процессе измерений исключают влияние данного метода на структуру композитного материала. Метод свободных крутильных колебаний реализуется на крутильных маятниках. Эксперимент проведен в соответствии с ГОСТ 20812-83.