

СУСПЕНЗИОННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н.А. Томильцева, А.А. Севодина, В.В. Будаева

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

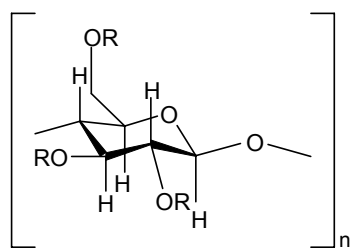
В статье приведены условия суспензионного синтеза и характеристики простых эфиров целлюлозы: карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы, полученных из недревесного целлюлозосодержащего сырья (плодовых оболочек овса и биомассы мискантуса китайского).

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, плодовые оболочки злаков, мискантус, суспензионный способ.

ВВЕДЕНИЕ

Производство простых эфиров целлюлозы находится на подъеме и наблюдается постоянный интерес исследователей к этим водорастворимым полимерам. Об этом свидетельствуют новые обзоры и регулярно появляющиеся патенты [1-5].

Самым распространенным и наиболее производимым простым эфиром целлюлозы является Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). По разным источникам мировое производство КМЦ составляет 180...300 тыс. т/год. Метилцеллюлоза (МЦ) по мировому потреблению находится на втором месте. Оба эфира применяются в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности и др. Кроме того, КМЦ и МЦ являются химическими реагентами для приготовления буровых жидкостей нефтяных и газовых скважин [6-8]. Структурное звено КМЦ и МЦ представлено на рисунке 1.



где R = H или CH₂COONa (CH₃)

Рисунок 1. Структурное звено КМЦ и МЦ

Как правило, получали и получают эфиры из хлопковой и древесной целлюлозы [9]. Все возрастающий дефицит этих ресурсов заставляет исследователей искать новое сырье. За рубежом данную проблему пытаются решить путем использования в качестве сырьевой базы однолетние растения – лен, джут, абака, сизаль, разновидности мискантуса [10-13], солома злаков, кенаф, бамбук, ба-

гасса (отжатые стебли сахарного тростника), кукурузная солома, тростник, трава альфа, эспарто [14].

В России в качестве источников целлюлозы для получения КМЦ используют лен [15], солому различных злаковых культур [16, 17]. Данных по получению МЦ из «нетрадиционных» целлюлоз нет.

В ИПХЭТ СО РАН активно ведутся работы по исследованию процессов получения целлюлозы из недревесного растительного сырья (отходов переработки злаков и биомассы энергетических растений) и дальнейшей ее модификации в виде КМЦ и МЦ [18-21].

Поскольку карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой простой кислый эфир целлюлозы и гликолевой кислоты, поэтому этот эфир иногда называют целлюлозогликолевой кислотой. Можно получить различные продукты: как низкозамещенную, так и высокозамещенную КМЦ [22]. Однако, получение препаратов со степенью замещения γ более 100 весьма затруднено ввиду электростатических эффектов отталкивания заряженных одноименно групп (хлорацетатного иона и карбоксиметильной группы). Поэтому практически «высокозамещенными» препаратами КМЦ являются продукты, имеющие степень замещения $\gamma = 50-100$, при этом они являются водорастворимыми полимерами [23].

Так как КМЦ получают при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой в присутствии NaOH, то параллельно протекает как основная реакция, так и побочная – омыление монохлоруксусной кислоты с образованием натриевой соли гликолевой кислоты [9]. Установлено, что при карбоксиметилировании реакционная способность гидроксильных групп элементарного звена целлюлозы находится в следующем соотношении C₂ : C₃ : C₆ = 2 : 1 : 2,5. Именно поэтому происходит замещение, главным образом, в положении 6 [24]. Схемы основной и побочной реакций приведены на рисунке 2.

СУСПЕНЗИОННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

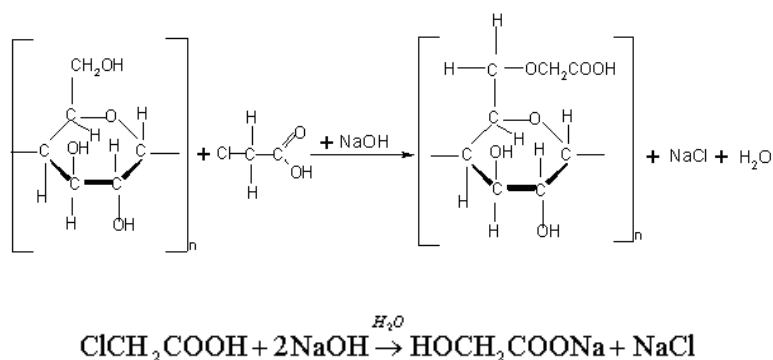


Рисунок 2. Схемы основной и побочной реакций карбоксиметилирования целлюлозы

Известно, что КМЦ в промышленности получают либо без растворителей (твердофазный способ), либо в их присутствии (суспензионный способ). В качестве органических растворителей используют этанол, изопропанол, бензол, толуол [14, 23]. Кроме того, существует способ карбоксиметилирования древесины с использованием воды в качестве растворителя [25]. Поскольку механизм взаимодействия целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью является промежуточным между S_N1 и S_N2 , то в качестве растворителей при проведении реакции используют спирты с разветвленными алифатическими цепями [26], например, 2-пропанол [27].

Побочными продуктами при получении КМЦ являются хлористый и углекислый натрий и натриевая соль гликолевой кислоты, для их удаления и с целью получения чистой КМЦ применяют экстракцию 60 %-ным этиловым спиртом [28].

Важнейшими характеристиками КМЦ являются степень замещения СЗ (т.е. количество функциональных групп на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы), степень полимеризации (СП) и вязкость. Степень замещения и массовую долю основного вещества определяют осаждением КМЦ в виде медной соли сульфатом меди и йодометрическим определением меди в ней (для расчета СЗ) и невступившего в реакцию избытка сульфата меди (для расчета массовой доли основного вещества) [15]. Кроме того, известен титриметрический способ определения СЗ, основанный на потенциометрическом безводном кислотно-основном титровании ацетата натрия (образующегося в результате 2 ч кипячения в ледяной уксусной кислоте) стандартным раствором хлорной кислоты в среде диоксана [29]. Известны и другие способы определения степени замещения с применением методики титрования анионных

полимеров катионными полиэлектролитами с образованием нерастворимых полимерных солей (так называемых симплексных образований) [5].

Степень полимеризации определяют измерением относительной вязкости раствора, содержащего 2 г КМЦ в 1 дм³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией щелочи 1,5 моль/дм³ [15].

Реакция метилирования целлюлозы имеет много общих моментов с карбоксиметилированием, в частности в требованиях к качеству целлюлозы и условиям ее активации.

В соответствии с классическими представлениями о получении простых эфиров целлюлоза, пригодная для метилирования, должна иметь высокую степень чистоты (содержать мало примесей), степень полимеризации в оптимальном интервале, обеспечивающем хорошую растворимость получаемых производных, и высокую степень однородности по степени полимеризации и реакционной способности [30, с.539].

Известно, что эффективность процесса метилирования целлюлозы на прямую зависит от стадии ее активации (то есть обработки щелочью), при которой целлюлоза набухает. Чем сильнее набухает целлюлоза, тем она более реакционноспособна, тем полнее протекает реакция. Помимо этого, в структуре целлюлозы происходит ряд изменений, которые также оказывают непосредственное влияние на ее реакционную способность [31]. С одной стороны, повышенная концентрация щелочи в растворе позволяет добиться более высокой степени замещения, с другой стороны уменьшает степень набухания целлюлозы (скорость алкилирования падает) [30]. Для решения этой проблемы был предложен ступенчатый способ обработки целлюлозы, который заключается в обработке целлюлозы щелочью сначала 18 %-ным раствором, а затем раствором более высокой концентрации.

Это позволяет добиться большего набухания при высоких концентрациях щелочи, чем при прямой обработке [9]. Имеются работы по изучению влияния продолжительности мерсеризации целлюлозы на степень замещения [12, 32].

В продолжение исследования условий получения и свойств МЦ из нетрадиционного растительного сырья с использованием в качестве метилирующего агента иодистого метила в среде изопропанола [20, 21], в данной статье предпринята попытка оценки зависимости свойств МЦ от способа предварительной щелочной обработки целлюлозы прямым и ступенчатым способами.

Целью данной работы являются исследование процессов суспензионного получения простых эфиров целлюлозы: карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы, изучение свойств новых эфиров из плодовых оболочек злаков и мискантуса. Помимо этого в работе предпринята попытка оценить, как изменится свойства МЦ в зависимости от способа активации целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались небеленые технические целлюлозы из плодовых оболочек овса (ПОО) и биомассы мискантуса (М) полученные азотнокислым способом на опытно-промышленной установке в ИПХЭТ СО РАН. Условия получения целлюлоз и их свойства приведены в [20, 21].

Описание суспензионного способа получения КМЦ встречается как в российской [25, 33-35], так и в зарубежной литературе [10, 11].

КМЦ синтезировали на основе методики, описанной Claudia Barba для мискантуса [10]. Для этого 5 ($\pm 0,01$) г воздушно-сухой целлюлозы помещали в коническую плоскодонную колбу емкостью 500 мл, приливали 60 мл изопропилового спирта. Колбу устанавливали на горизонтальную платформу перемешивающего устройства ПЭ-6410М для перемешивания с постоянной скоростью при комнатной температуре. Продолжая перемешивание, постепенно добавляли 40 мл 40 %-ного раствора NaOH. Медленно перемешивая 90 мин при комнатной температуре, получали щелочную целлюлозу. Затем медленно добавляли 6 г монохлоруксусной кислоты. Сосуд с реакционной смесью закрывали пластиковой пробкой и оставляли на 3,5 ч при температуре 55 °С и при постоянном перемешивании.

Полученный продукт отделяли декантацией, смешивали с 200 мл 96 %-ного этанола,

содержащим для нейтрализации избытка щелочи 76 мл 90 %-ной уксусной кислоты (рН=5). Затем продукт фильтровали на фильтре Шотта, промывали небольшим количеством 96 %-ного этанола до рН=7.

Затем повторно проводили карбоксиметилирование в аналогичных условиях. После чего полученный продукт промывали и сушили в сушильном шкафу при температуре 50-52 °С. Выход КМЦ определяли отношением абсолютно сухого продукта к абсолютно сухому сырью в процентах.

Влажность КМЦ определяли на анализаторе влажности MB23 и по стандартной методике [36].

Растворимость полученных эфиров в 6 %-ном водном растворе гидроксида натрия и в воде определяли следующим образом: навески образцов по 0,5000 г (взвешенные на аналитических весах с погрешностью 0,0001 г) помещали в конические колбы вместимостью 100 мл с 49,5 мл растворителя и устанавливали на горизонтальную платформу перемешивающего устройства ПЭ-6410М для перемешивания с постоянной скоростью при комнатной температуре в течение 2 ч. По истечении выдержки каждый образец фильтровали отдельно на фильтре Шотта (ПОР 160, предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный на аналитических весах с погрешностью 0,0001 г) под вакуумом, сушили в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С в течение 3 ч, взвешивали на аналитических весах с погрешностью 0,0001 г.

Растворимость рассчитывали по формуле с учетом влажности:

$$P(\%) = \frac{m_1 - (m_3 - m_2)}{m_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса абсолютно сухой навески, г; $m_1 = m_0 - m_0 \cdot W$, m_0 – масса воздушно-сухой навески, г; W – влажность навески, доли 1; m_2 – масса пустого фильтра, г; m_3 – масса фильтра с осадком, г.

ИК-спектры целлюлоз и карбоксиметилцеллюлоз снимали на ИК – Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ – 801» в таблетках KBr.

В качестве исходной целлюлозы для получения МЦ использовали целлюлозу из мискантуса. Для синтеза МЦ 1 была использована стадия активации сырья 40 %-ным водным раствором NaOH в течение 1 ч при комнатной температуре (прямой способ). При получении МЦ 2 была использована предварительная обработка целлюлозы щелочью при комнатной температуре в течение 2 ч (первый час выдерживали в 18 %-ном растворе щелочи, второй час в 40 %-ном) – ступенчатый способ.

СУСПЕНЗИОННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для этого одинаковые воздушно-сухие навески массой по 5,0 г активировали соответственно описанным выше способам, затем отфильтровывали на фильтре Шотта. Отбирали пробу обоих щелочных целлюлоз (ЩЦ1 и ЩЦ2), высушивали, измельчали в ступке и анализировали методом ИК-спектроскопии. Метилирование проводили аналогично [20, 21].

Определение влажности, растворимости в 4 %-ном растворе NaOH и в воде, а также исследование методом ИК-спектроскопии полученных метилцеллюлоз проводили аналогично КМЦ. Вязкость определяли на вискози-

метре ВПЖ-4 по инструкции, описанной в паспорте.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные образцы КМЦ представляют собой порошки светло-серого цвета, без запаха и вкуса.

Выход и свойства полученных карбоксиметилцеллюлоз из плодовых оболочек овса (ПОО) и мискантуса (М) – влажность, растворимости в 6 %-ном растворе NaOH и воде – представлены в таблице 1. Образцы 1 и 2 получены при одинарном карбоксиметилировании, образцы 3-6 – при двойном.

Таблица 1

Выход и характеристики полученных карбоксиметилцеллюлоз

Сырье	КМЦ №1	КМЦ №2	КМЦ №3	КМЦ №4	КМЦ №5	КМЦ №6
	Одинарное	Одинарное	Двойное	Двойное	Двойное	Двойное
	Целлюлоза из ПОО	Целлюлоза из мискантуса	Целлюлоза из ПОО	Целлюлоза из мискантуса	Целлюлоза из ПОО	Целлюлоза из мискантуса
Влажность, %	5,3	5,1	10,0	7,7	4,0	3,9
Выход, г	8,3	10,65	11,60	10,45	8,85	10,30
Выход, %	169,6	214,0	225,2	204,4	183,4	211,4
Растворимость в 6 %-ном растворе NaOH, %	90,5	98,6	60,4	66,1	78,6	75,6
Растворимость в воде, %;	92,4	99,1	80,4	71,6	67,3	86,2

Сравнение влажности воздушно-сухих образцов КМЦ №3 и КМЦ №4 с КМЦ №1 и КМЦ №2 позволяет сделать вывод о высокой гигроскопичности продуктов двойной этерификации целлюлозы. Представляется трудным высушить их на воздухе до влажности 4-5 %, поэтому и был применен метод высушивания в сушильном шкафу при 50-52 °С. Образцы КМЦоз №1 и №2 были высушены на воздухе.

Известно, что целлюлоза не растворима в воде. Полученные продукты характеризуются высокой растворимостью от 67,3 % (КМЦ №5) до 99,1 % (КМЦ №2) с образованием густых растворов. Растворимость продуктов, полученных при одинарном карбоксиметилировании несколько выше растворимости КМЦоз, полученных при двойной модификации.

Растворимость КМЦ после одинарного карбоксиметилирования (КМЦ №1 и №2) в 6 %-ном растворе щелочи составляет 90,5 % и 98,6 %, соответственно, Растворимость образцов, после двойной этерификации (КМЦ №3-6) находится в пределах от 60,4 % до 78,6 %.

Существует зависимость от степени замещения растворимости либо в воде, либо в водных растворах щелочей [9, с. 172]. Так как растворимость образцов после одинарного карбоксиметилирования высока и в воде, и в растворе щелочи, то их степень замещения, вероятно, выше, чем образцов после двойного.

Удобным и быстрым методом идентификации КМЦ является ИК-спектроскопия. На рисунке 3 представлены ИК-спектры полученных карбоксиметилцеллюлоз.

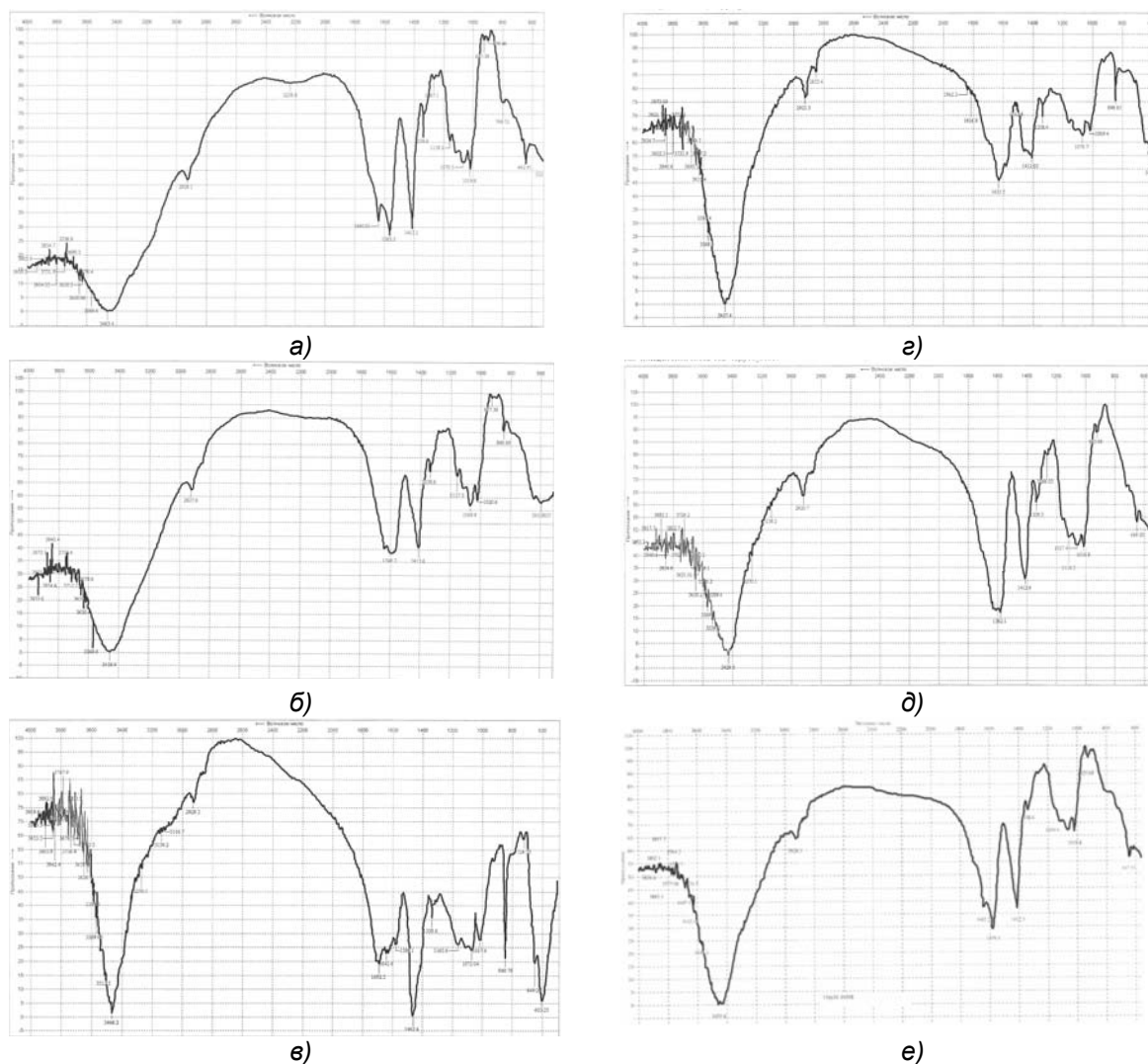


Рисунок 3. ИК спектры полученных КМЦ: а) КМЦ №1; б) КМЦ №2; в) КМЦ №3; г) КМЦ №4; д) КМЦ №5; е) КМЦ №6

Спектры всех эфиров, представленных на рисунке 3 (а-е) характеризуются широкими интенсивными полосами в области частот валентных колебаний групп $-OH$ – $3700-3000\text{ см}^{-1}$ (характеристическая полоса поглощения): $3463,4\text{ см}^{-1}$; $3458,9\text{ см}^{-1}$; $3466,2\text{ см}^{-1}$; $3457,4\text{ см}^{-1}$; $3429,3\text{ см}^{-1}$; $3455,8\text{ см}^{-1}$, соответственно. Этот тип связи имеет легкий концевой атом водорода, колебание такого рода связей в молекуле испытывают лишь незначительные воздействия со стороны остальной части молекулы.

Можно утверждать, что в таких соединениях осуществляется набор энергетически неравноценных водородных связей [37].

В области валентных колебаний $C-H$ связей на всех спектрах появляется максимум: $2928,1\text{ см}^{-1}$ (а); $2927,6\text{ см}^{-1}$ (б); $2928,5\text{ см}^{-1}$

(в); $2925,3\text{ см}^{-1}$ (г); $2920,7\text{ см}^{-1}$ (д); $2928,3\text{ см}^{-1}$ (е), характеризующий асимметричные колебания метиленовой группы.

Отсутствие широкой полосы в области $2500-2800\text{ см}^{-1}$ и высокое значение положения полосы валентных колебаний карбоксильной группы свидетельствуют о том, что содержание карбоксильных групп не высоко и они не образуют между собой водородные связи. Поглощение в области $1140-1065\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям CO -групп. На всех спектрах присутствует полоса поглощения $-CO$: $1070,5\text{ см}^{-1}$ (а); $1069,9\text{ см}^{-1}$ (б); $1072,0\text{ см}^{-1}$ (в); $1071,7\text{ см}^{-1}$ (г); $1057,4\text{ см}^{-1}$ (д); $1059,9\text{ см}^{-1}$ (е).

В области $1200-900\text{ см}^{-1}$ наблюдается значительное перераспределение интенсивностей. Понижается интенсивность полосы, характеризующей плоскостные деформационные колебания гидроксильных групп. Появляется полоса, характеризующая колебания

C-O-C простой эфирной связи.

При сравнении ИК-спектров КМЦ можно заметить, что интенсивность полос поглощения (сужение или расширения интервала частот) группы –ОН при одинарном карбоксиметилировании (рисунок 3 а, б) значительно меньше, чем при двойном (рисунок 3 в-е). Интенсивность группы –СН у двух образцов КМЦ из ПОО примерно одинаковая: 2928,1 см⁻¹ (а), 2928,5 см⁻¹ (в). На этом же уровне находится и интенсивность группы –СН КМЦ из мискантуса: 2928,3 см⁻¹ (е).

Исследование влияния способов (прямого и ступенчатого) на активацию целлюлозы проводили методом ИК-спектроскопии полученных щелочных целлюлоз ЩЦ1 и ЩЦ2 в сравнении с ИК-спектром исходной целлюлозы (рисунок 4).

Известно, что гидратцеллюлоза (щелочная целлюлоза) имеет свои характерные особенности по сравнению со строением технической целлюлозы, которые находят свои отражения в ИК-спектрах. Хорошо заметные изменения на спектрах проявляются за счет чувствительности в определенных пределах целлюлозы к концентрации щелочи, которой она обрабатывалась. Кроме того, гидратцеллюлоза отличается от целлюлозы также спецификой поворотных изомеров элементарных звеньев, обусловленных поворотом групп СН₂ОН вокруг связи C₍₅₎ – C₍₆₎ [38].

После мерсеризации технической целлюлозы прямым способом в спектре ЩЦ-1 (2 на рисунке 4) наблюдается увеличение интенсивности полосы гидроксильных с появлением новой полосы – 3507,4 см⁻¹, увеличение интегральной интенсивности и сдвига полос поглощения в области валентных колебаний групп СН₂ и СН – 2853,4 см⁻¹, 2510,5 см⁻¹, 2055,0 см⁻¹. Полоса поглощения группы Н-О-Н отсутствует.

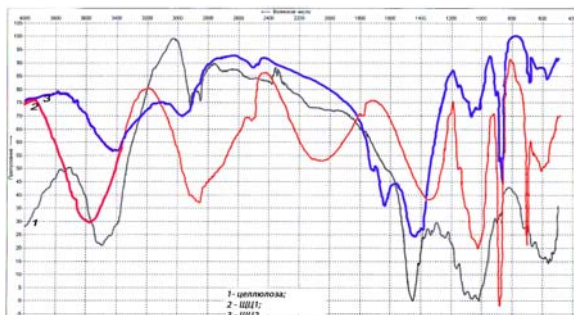


Рисунок 4. ИК спектры: 1-целлюлозы из мискантуса, 2- мерсеризированной целлюлозы прямым способом (ЩЦ-1), 3- мерсеризированной целлюлозы ступенчатым способом (ЩЦ-2)

На ИК-спектре наблюдается уменьшение интенсивностей полос 1461,8 см⁻¹; 1383,6 см⁻¹; 1338,8 см⁻¹; 1243,4 см⁻¹; 1165,0 см⁻¹; 1061,0 см⁻¹ и появление новых полос 1342,6 см⁻¹ и 1020,6 см⁻¹. В области 1000...800 см⁻¹ образовалась новая полоса поглощения - 879,83 см⁻¹. После обработки щелочью технической целлюлозы ступенчатым способом в спектре ЩЦ-2 (3 на рисунке 4) наблюдается уменьшение интенсивности полосы гидроксильных с появлением новой полосы – 3427,5 см⁻¹, изменение контура полосы валентных колебаний групп СН₂ и СН с более или менее заметным расщеплением этой полосы в полосах поглощения (2977,8 см⁻¹ и 2496,6 см⁻¹).

Полоса поглощения группы Н-О-Н отсутствует. Наблюдается уменьшение интенсивностей полос 1461,8 см⁻¹; 1383,6 см⁻¹; 1338,8 см⁻¹; 1243,4 см⁻¹; 1165,0 см⁻¹; 1061,0 см⁻¹ и появление новых полос 1451,3 см⁻¹; 1411,4 см⁻¹; 1156,3 см⁻¹; 1068,7 см⁻¹; 1022,4 см⁻¹. В области 1000...800 см⁻¹ образовались новые максимумы - 902,03 см⁻¹; 878,80 см⁻¹; 866,74 см⁻¹.

Таблица 2

Выход воздушно-сухих продуктов и характеристики полученных метилцеллюлоз

	МЦ № 1	МЦ № 2
	Двойное	Двойное
Сырье	Целлюлоза из мискантуса	Целлюлоза из мискантуса
Условия активации сырья	Прямой способ	Ступенчатый способ
Влажность, %	9,1	6,2
Выход а.с.в., г	6,06	6,47
Выход, %	127,6	141,6
Растворимость в 4 %-ном растворе NaOH, %	90,2	81,2
Растворимость в воде, %	38,4	43,2
Вязкость, Па·с	0,00095	0,00098

Для мерсеризованной целлюлозы характерно более равномерное общее поглощение в области 400...700 см⁻¹ с исчезновением полос 540,5 см⁻¹ и 524,0 см⁻¹.

Все отмеченные выше изменения спектров целлюлозы после ее мерсеризации не зависят от происхождения исходной целлюлозы [39].

Специфика спектров мерсеризованной целлюлозы в области поглощения групп –ОН свидетельствует об особенностях ее водородных связей по сравнению с целлюлозой технической. В ИК-спектрах ЩЦ-1 и ЩЦ-2 не обнаружено полос, которые можно отнести к свободным гидроксильным группам.

Все щелочные целлюлозы были прометилированы. Выход и свойства полученных метилцеллюлоз из мискантуса представлены в таблице 2: влажность, растворимости в 4 %-ном растворе NaOH и в воде.

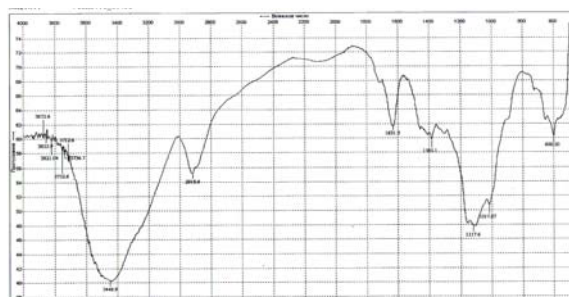
Как видно из таблицы 2 выход а.с.в. увеличивается в зависимости от способа активации целлюлозы перед метилированием, предположительно это связано с увеличением встроенных метильных групп в целлюлозу.

Известно, что физико-химические свойства метилцеллюлозы зависят, в первую очередь, от степени замещения и молекулярной массы (вязкости). Зависимость растворимости метилцеллюлоз от степени замещения в 4 %-ном растворе NaOH приведена в литературе [38, с. 369], а в воде в литературном источнике [24, с. 11].

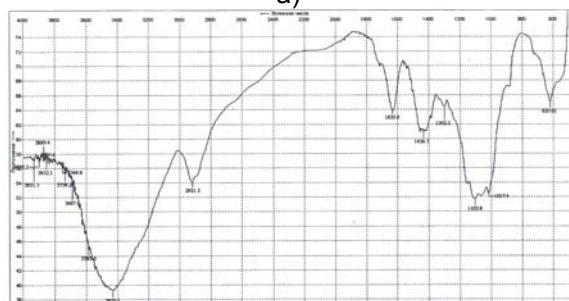
Растворимость в щелочи МЦ 1 составляет 90,2 %, что соответствует примерно степени замещения $\gamma=19,2$ (3,6 % $-\text{OCH}_3$), а растворимость МЦ 2 81,2 % и примерно $\gamma=18,2$ (3,4 % $-\text{OCH}_3$).

Растворимость в воде у МЦ 2 и МЦ 1 соответственно равна 43,2 % и 38,4 %, что примерно соответствует степеням замещения 149,2 (16,4 % $-\text{OCH}_3$) и 148,4 (16,3 % $-\text{OCH}_3$).

Вязкости МЦ примерно одинаковы, что свидетельствует о примерно одинаковой степени замещения.



а)



б)

Рисунок 5. ИК-спектры метилцеллюлозы из мискантуса с активацией целлюлозы: а) прямым способом мерсеризации, б) ступенчатым способом мерсеризации

Делая вывод по выше описанным свойствам можно предположить, что МЦ 1 и МЦ 2 находятся между щелочерастворимой (низкозамещенной) МЦ и водорастворимой (высокозамещенной) МЦ. Хотя МЦ 1 больше относится к щелочерастворимой, а МЦ 2 – к водорастворимой.

Метилцеллюлозы можно идентифицировать методом ИК-спектроскопии. Полосы поглощения $3448,9 \text{ см}^{-1}$ и $3432,1 \text{ см}^{-1}$, проявляющиеся в спектрах, представленных на рисунке 5, относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп. Слабые полосы в этих ИК-спектрах $2918,6 \text{ см}^{-1}$ и $2921,5 \text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания CH_3 – групп. Поглощения в области $1200\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям С-О-С-групп [26].

Полосы поглощения метоксигруппы $-\text{O}-\text{CH}_3$ имеют значения (для валентных колебаний) 2970 см^{-1} ; 2920 см^{-1} ; 2870 см^{-1} ; 2830 см^{-1} ; 2810 см^{-1} и (для деформационных колебаний) 1460 см^{-1} ; 1380 см^{-1} ; 1320 см^{-1} ; 950 см^{-1} . Из этого следует, что метоксигруппа подтверждается на всех ИК спектрах на рисунке 5а - $1385,1 \text{ см}^{-1}$, 5б - $1436,7 \text{ см}^{-1}$ и $1302,2 \text{ см}^{-1}$ [39].

Главным различием этих двух ИК-спектров является различное количество пиков $-\text{OCH}_3$ - групп. Хорошо заметно, что на первом ИК-спектре МЦ 1 максимум один, а на втором спектре МЦ 2 на этом же месте появились два максимума (пик $1385,1 \text{ см}^{-1}$ как бы раздвоился на два - $1436,7 \text{ см}^{-1}$ и $1302,2 \text{ см}^{-1}$).

Выше описанное может свидетельствовать, о том, что при ступенчатой активации целлюлоза лучше активировалась, а значит и прометилировалась, чем при прямой обработке щелочью.

ВЫВОДЫ

Впервые получены суспензионным способом и охарактеризованы карбоксиметилцеллюлозы из плодовых оболочек овса и российского мискантуса.

Проведена оценка зависимости свойств МЦ от способа активации целлюлозы. Методом ИК-спектроскопии показана возможность использования ступенчатой активации целлюлозы для улучшения свойств МЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кряжев В.Н., Широков В.А. // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 7-12.
2. Patent 4048433 USA C08B 11/02 / Michael E. Burns, West Chester, Hans J. Pracht, Cincinnati, both of Ohio – filed feb. 2, 1976, published sept. 13, 1977.
3. Patent 4100094 USA C11D 1/02 / Michael E.

- Burns, West Chester, Hans J. Pracht, Cincinnati, both of Ohio – filed Jun. 13, 1977, published Jul. 11, 1978.
4. А.с. 182131 СССР, МПК С 08b. / М.В. Прокофьева, Т.М. Загребина, В.Б. Каневский и Г.С. Васильева (СССР). - № 942774/23-4; заявл. 13.II.1965; опубл. 25.V.1966, Бюл № 11.
5. Thomas Heinze. // Химия растительного сырья. – 2005. – №3. – С.13-29.
6. Патент 2146757 РФ E21B33/138 / Басарыгин Ю.М.; Карепов А.А.; Павленко Б.А.; Будников В.Ф.; Филиппов В.Т.; Ченников И.В.; заявл. 15.09.1997; опубл. 20.03.2000.
7. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 10. – С. 1034-1052.
8. Патент России №2127294. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Маркин В.И., Блонский А.Г. и др.
9. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
10. Claudia Barba et al. // Cellulose. - 2002. – № 9. – P. 319-326.
11. Claudia Barba et al. // Cellulose. - 2002. – № 9. – P. 327-335.
12. Daiyong Ye. A Dissertation Presented to the Graduate School of Rovira i Virgili University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. – 2005. – 168 p.
13. Daiyong Ye et al. // Carbohydrate Polymers. – 2005. – № 62. – P. 258-266.
14. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 1142.
15. Куничан В.А., Харитонов С.В. // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С.155-157.
16. Патент РФ №2256667, С08В11/12. / Ломовский О.И., Фадеев Е.И. заявл. 14.05.2004; опубл. 20.07.2005.
17. Патент РФ №2096417, С08В11/12. / Нигматуллин Н.Г.; Нигматуллина А.Г.; Акчуринов Х.И.; Терентьев В.С.; Чезлов А.А. заявл. 02.12.1991; опубл. 20.11.1997.
18. Обрезкова М.В. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (28-30 апреля 2010 г., г.Бийск). – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 129-132.
19. Обрезкова М.В. // Эфиры целлюлозы и крахмала, другие химические реагенты и материалы в эффективных технологических жидкостях для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных и газовых скважин: Материалы XIV Международной научно-практ. конф., 8-11 июня 2010 г. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2010. – С. 47-49.
20. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Томильцева Н.А., Севодина А.А. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 231-236.
21. Томильцева Н.А., Севодина А.А., Будаева В.В. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (28-30 апреля 2010 г., г.Бийск). – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 202-207.
22. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
23. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Ин-т Высокомолекулярных соединений. – Л.: Наука, 1988. – 298 с.
24. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.
25. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом. Автореферат дисс. к. х. н. - Красноярск, 1999. – 159 с.
26. Байклас Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. Перевод с англ. З.А. Роговина. Т. 2. – М.: Мир, 1974. – 512 с.
27. Veronica Stigsson et al. // Cellulose. - 2006. – № 13. – P. 705-712.
28. Кухарский М., Линдеман Я, Мальчевский Я. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов – М., 1965. – 393 с.
29. Borissova R., Topalova E. // Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences. – 1998. – Tome 51. – № 9-10. – P. 65-68.
30. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и ее синтетических полимеров – СПб: СПбЛТА, 1999. – С. 628.
31. Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А. // Химия растительного сырья. – 2003. – № 4. – С. 17-24.
32. Глузман М.Х., Левитская И.Б. // ЖПХ. 1960. – Т. 33, № 5. – С. 1172.
33. Патент РФ №2146682, С08В11/12 / Куковицкий Б.Ф., Кучин А.В., Демин В.А., Разманова И.А.; заявл. 31.08.1998; опубл. 20.03.2000.
34. Торлонов М.А., Демин В.А. // Химия растительного сырья. – 2007. – №3. – С.55-61.
35. Патент СССР №1028676, С08В11/12 / В.И. Давыдова, И.В. Прокофьева, В.А. Петренко, Д.В. Сальникова, Е.П. Широкова; заявл. 03.09.1981; опубл. 15.07.1983.
36. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
37. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство/ перевод с английского Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн/ под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 220 с.
38. Роговин З.А. Химия целлюлозы, - М.: Химия, 1972. – 520 с.
39. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура целлюлозы. – Минск: Наука и техника, 1972. – 254 с.