

## ПОЛУЧЕНИЕ СУКЦИНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

А.В. Протопопов, М.В. Клевцова, Т.В. Дубровская

*Исследован процесс ацилирования древесины осины янтарной кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования древесины янтарной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования и общая энергия активации процесса.*

*Ключевые слова:* сложные эфиры целлюлозы, ацилирование

### ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза - самый распространенный природный полимер. Это нетоксичный, возобновляемый, биоразлагаемый и модифицируемый полимер, имеет большой потенциал для получения высококачественных промышленных материалов. Перспективное применение целлюлозы включает получение биоволокон, биополимеров, биотоплива, а также биокomпозитов. Из модифицированной целлюлозы получают ионообменные волокна, обладающие высокой сорбционной способностью, во много раз превышающую сорбционную способность чистой целлюлозы [1]. Производные сукцинатов нашли широкое применение в фармакологии при лечении ряда заболеваний. Представляется перспективным рассмотреть получение сукцинатов целлюлозы как биологически-активный препарат пролонгированного действия, сочетающий в себе целлюлозу в качестве инертной матрицы и адсорбента, и производное янтарной кислоты в качестве биологически-активного агента, предполагаемо обладающего фармакологическими свойствами.

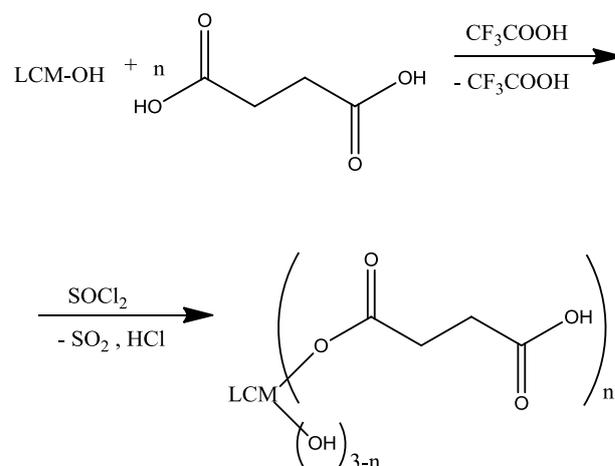
В настоящее время одним из приоритетных направлений в научно-исследовательской и производственной технологии, является разработка новых методов переработки лесных ресурсов. Одной из таких методик является этерификация активных компонентов древесины системой “тионилхлорид – янтарная кислота - трифторуксусная кислота (ТФУК)”.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве неводного растворителя целлюлозы в настоящее время большое значение приобретает ТФУК. Основным достоинством ТФУК является то, что она в процессе

ацилирования целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья может использоваться как активирующий агент, катализатор и реакционная среда [2-3].

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции аналогично методике [3]. Ниже представлена схема реакции:



Полученный продукт осаждали в воду и промывали до нейтральной среды.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание связанной янтарной кислоты определяли методом потенциометрического титрования, определяли по методике приведенной в работе [3].

По данным потенциометрического титрования рассчитана степень замещения сложного эфира целлюлозы по следующей формуле:

$$CЗ = \frac{ЯК \cdot 162}{M(ЯК) \cdot 100 - (M(ЯК) - 18) \cdot ЯК}$$

где ЯК – содержание связанной янтарной кислоты в полученном продукте, в %;  
 162 – молярная масса глюкопиранозного звена в цепи;  
 М (ЯК) – молярная масса янтарной кислоты;  
 Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Степень замещения полученных сукцинатов целлюлозы целлюлозой

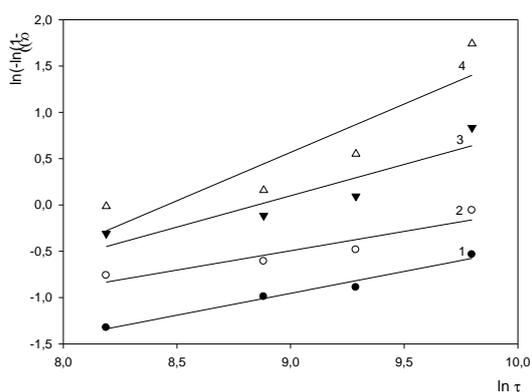
Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	1,75	1,78	1,80	1,81
2	1,81	1,92	1,94	1,98
3	2,03	2,12	2,38	2,48
5	2,27	2,44	2,58	2,96

С применением уравнения Ерофеева-Колмогорова рассчитаны константы скорости реакции ацилирования (рисунок 1) [4]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln \tau + \ln K,$$

где  $\alpha$  – степень превращения;  
 $\tau$  – время проведения синтеза.

По уравнению Эйринга построена температурная зависимость (рисунок 2) для реакции ацилирования и определены термодинамические параметры реакции ацилирования ЛЦМ.



1) 25<sup>0</sup>C; 2) 35<sup>0</sup>C; 3) 45<sup>0</sup>C; 4) 55<sup>0</sup>C  
 Рисунок 1 – Кинетические закономерности реакции ацилирования ЛЦМ янтарной кислотой

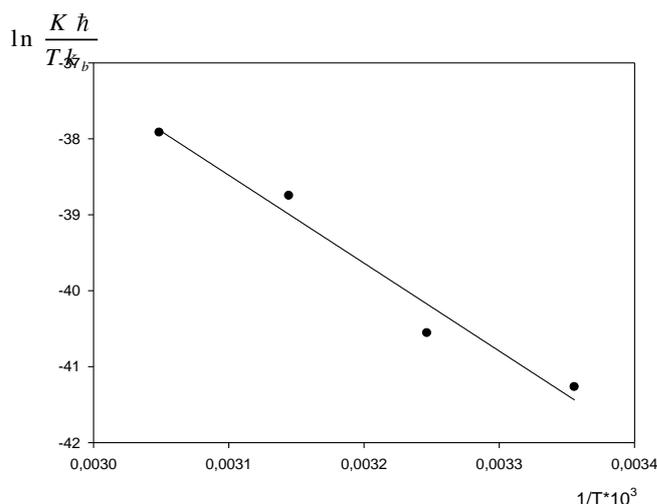


Рисунок 2 – Зависимость константы скорости реакции ацилирования ЛЦМ янтарной кислотой от температуры

Анализ ацилированных ЛЦМ методом ИК – спектроскопии (рисунки 3, 4) показал наличие полос поглощения в области 3600-3400 см<sup>-1</sup> характерных для полос поглощения валентных колебаний ОН-групп. При увеличении температуры синтеза происходит смещение полосы поглощения в область 3400 см<sup>-1</sup> и увеличение интенсивности полос поглощения в области 2900 см<sup>-1</sup>, характерных для колебаний С–Н связи в ароматическом кольце. Полоса поглощения в области 1730 - 1750 см<sup>-1</sup>, характерна для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирах, подтверждает образование сукцината целлюлозы. Присутствие полос поглощения в областях 1610 – 1450 см<sup>-1</sup>, ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием структурных единиц остаточного лигнина.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены тризамещенные сукцинаты целлюлозы при температуре синтеза 55<sup>0</sup>C и продолжительности 5 часов. Степень полимеризации в полученных продуктах составляет от 300 до 450, содержание остаточного лигнина от 4 до 7 %.

Значение термодинамических параметров для реакции ацилирования ЛЦМ янтарной кислотой составило для теплового эффекта реакции  $\Delta H = 35,076$  кДж/моль, энтропия активации  $\Delta S = -210,68$  Дж/моль·К.

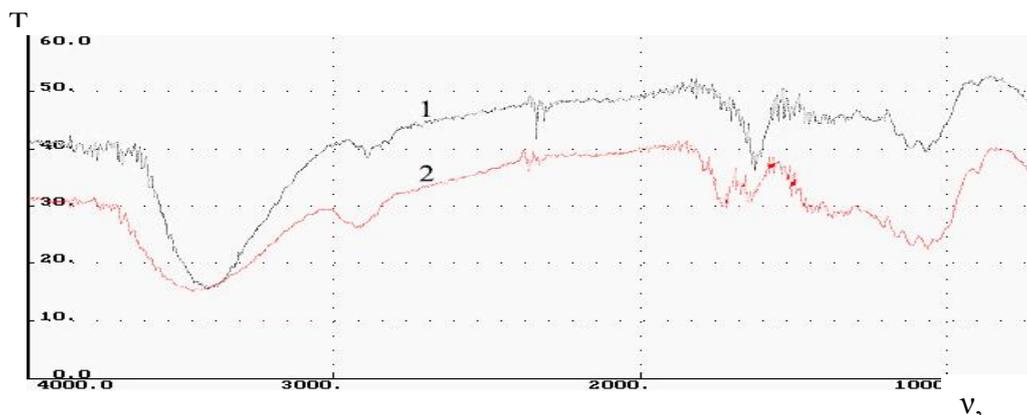


Рисунок 3 – ИК-спектр предгидролизованной древесины (1) и сукцината целлюлозы (2)

По найденным параметрам рассчитана энергия активации реакции ацилирования ЛЦМ янтарной кислотой, ее значение составляет 101,2 кДж/моль. Энтальпия активации свидетельствует о быстром энергетическом достижении активированного комплекса. Однако отрицательное значение энтропии активации говорит об энергетической устойчивости активированного комплекса, что в конечном итоге затрудняет образование сложного эфира целлюлозы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rohling, I., et al., A novel methods for the

determination of carbonyl groups in cellulose by fluorescence labeling. 1. Method development. *Biomacromolecules*, 2002, p. 3.

2. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чермерис. Ацилирование древесины осины и целлюлозы *p*-аминобензойной кислотой в трифторуксусной кислоте и тионилхлориде // *Журнал прикладной химии*. – С.-Петербург: Изд-во «Наука» РАН, 2005. т. 78, вып. 10. - С. 1748-1749.

3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чермерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // *Ползуновский вестник*. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.

4. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.

УДК 547-39, 66-94

## ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА

А.А. Якушева, В.В. Будаева, Н.В. Бычин, Г.В. Сакович

*Исследованы процессы получения и стабилизации нитратов целлюлозы из технической целлюлозы плодовых оболочек овса. Приведены основные характеристики синтезированных эфиров. Подтверждена чистота и химическая стойкость образцов методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии.*

*Ключевые слова: плодовые оболочки овса, техническая целлюлоза, нитрование, стабилизация, автоклавирование, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, химическая стойкость.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются одними из наиболее широко применяемых эфиров целлюлозы, промышленное производство которых началось еще в XIX в. [1]. Специфические свойства НЦ определяют области их

*ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2013*

применения. Легкость воспламенения, возможность превращения путем пластификации в материал, горящий по определенному закону, параллельными слоями, выделение большого количества газов при их горении объясняют почти монопольность их применения для бездымных порохов. Благодаря вы