

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

сокой механической прочности, хорошей совместимости с пластификаторами и переходу в пластическое состояние при незначительном повышении температуры, НЦ различной степени этерификации находят широкое применение для изготовления целлулоида, лаков, красок, эмалей и других многочисленных продуктов [2].

Для производства НЦ с требуемыми характеристиками преимущественно используют хлопковую целлюлозу, которая является дорогостоящим и дефицитным сырьем, поэтому поиск альтернативного нитратцеллюлозного сырья, обладающего наряду с высокими физико-химическими параметрами доступностью, является важной задачей.

Многочисленными работами показана возможность получения высококачественной льняной целлюлозы, а на ее основе нитратов целлюлозы, пригодных для использования в пороховой и лакокрасочной промышленности. В настоящее время за рубежом ведутся работы по синтезу НЦ не только на основе травянистых растений – травы эспарто, но и бактериальной целлюлозы.

В ИПХЭТ СО РАН проводятся исследования по разработке способов рационального использования возобновляемого недревесного сырья: отходов переработки злаков (соломы и плодовых оболочек) и биомассы нового для России вида сырья – мискантуса. Целью данной работы являлось исследование методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии НЦ, полученных из технической целлюлозы плодовых оболочек овса (ПОО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовалась техническая целлюлоза (ТЦ), полученная из плодовых оболочек овса азотнокислым способом на опытно-промышленной установке в 2012 году. Свойства ТЦ ПОО представлены в таблице 1.

Для нитрования целлюлозу высушивали до влажности не более 5 %. Нитрование образцов проводили в одинаковых условиях (температура, продолжительность, модуль) серно-азотной смесью с массовой долей воды 14 %. Промытые НЦ до нейтральной реакции стабилизировали следующим образом: НЦ кипятили в дистиллированной воде, промывали, затем автоклавировали в растворе 0,3 %-ной азотной кислоты, вновь промывали, далее кипятили в 0,03 %-ном растворе соды, после чего промывали и снова кипятили в

дистиллированной воде. Модуль при кипячении в воде и растворе соды составлял 1:50.

После сушки НЦ были охарактеризованы следующими показателями: массовой долей (м.д.) азота, определенной ферросульфатным методом, вязкостью 2 %-ного раствора НЦ в ацетоне. Всего было получено три образца НЦ, один из которых был стабилизирован без автоклавирования.

Данные образцы были проанализированы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопии.

Термогравиметрический анализ образцов НЦ проводили на термогравиметрическом анализаторе ДТЖ 60 в следующих условиях: масса навески образца 0,5 г, скорость нагрева 10 °С/мин, максимальная температура 350 °С, среда инертная – азот. Химическую стойкость оценивали по следующим параметрам: ΔP_1 – изменению массы образца до экзотермического пика, мг; $T_{\text{нир}}$ – температуре начального интенсивного разложения образца, °С; $T_{\text{пика}}$ – температуре максимума экзотермического пика разложения образца, °С; $\Delta T_{\text{пика}}$ – ширине пика, °С; Q – удельной теплоте разложения образца, дж/г; ΔP_2 – изменению массы образца в диапазоне температуры разложения образца, мг.

ИК-спектры изучаемых образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-801» в диапазоне частот 4000– 500 см^{-1} в таблетке KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая высокие требования, предъявляемые к целлюлозам, пригодным для этерификации, важно отметить, что ТЦ ПОО характеризуется достаточно высокой м.д. α -целлюлозы – 94 % и высокой степенью полимеризации (СП) – 1390. В то же время суммарное количество нецеллюлозных примесей в данном образце не превышает 3,8 %, что свидетельствует о высокой степени чистоты полученной из ПОО технической целлюлозы. Конечная степень этерификации нитроцеллюлозы определяется содержанием воды в отработанной нитросмеси, но основным фактором, регулирующим степень этерификации целлюлозы, является содержание воды в исходной рабочей кислотной смеси (РКС). Поэтому, для получения низкоэтерифицированных продуктов м.д. воды в РКС составила 14 %. В таблице 2 представлены характеристики НЦ до и после стабилизации без автоклавирования.

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

Таблица 1 - Свойства ТЦ ПОО, выделенной азотнокислым способом

Наименование образца	М.д. α-целлюлозы, %	СП	М.д. остаточного лигнина, %	Зольность, %	М.д. пентозанов, %
ТЦ ПОО	93,86	1390	0,48	0,39	2,9
Примечание: м.д. – массовая доля					

Таблица 2 - Характеристики НЦ до и после стабилизации без автоклавирования

Наименование образца	М.д. азота, %	Вязкость 2 % раствора в ацетоне, сП	ДСК, T _{пика} , °С
НЦ ПОО-1	11,81	178	–
	12,05	66	212,00
Примечание: T _{пика} – температуре максимума экзотермического пика разложения образца			

М.д. азота в образце НЦ ПОО-1 до стабилизации составляет 11,81 %, после проведения стабилизации наблюдается повышение м.д. азота до 12,05 % и снижение вязкости со 178 сП до 66 сП.

В таблице 3 представлены условия автоклавирования и характеристики двух образцов НЦ до и после стабилизации. Из представленных данных видно, что после прове-

дения автоклавирования и стабилизации происходит незначительное снижение м.д. азота с 12,27 % до 12,12 % в НЦ ПОО-2 и с 12,48 % до 12,35 % в НЦ ПОО-3, также наблюдается значительное снижение вязкости с 500-611 сП до 15-23 сП соответственно. Проведение стадий автоклавирования также способствует удалению низконитрованных примесей из НЦ.

Таблица 3 - Условия автоклавирования и характеристики НЦ до и после стабилизации

Наименование образца и условия автоклавирования (продолжительность, мин/ температура, °С)	Массовая доля азота, %	Вязкость 2 % раствора в ацетоне, сП	ДСК, T _{пика} , °С
НЦ ПОО-2 90/130	12,27	500	–
	12,12	15	211,13
НЦ ПОО-3 150/130	12,48	611	–
	12,35	23	212,40
Коллоксилин штатный	11,89-12,26	8,5-15,8	212,66

Сравнение характеристик синтезированных НЦ из ТЦ ПОО с характеристиками коллоксилина штатного свидетельствует о близости полученных значений и возможности применения новых НЦ для получения раз-

личных продуктов на их основе.

В таблице 4 представлены результаты термогравиметрического анализа синтезированных образцов НЦ.

Таблица 4 - Результаты термогравиметрического анализа синтезированных НЦ

Наименование образца	ΔP ₁ , мг	T _{пика} , °С	ΔT _{пика} , °С	Q, дж/г	ΔP ₂ , мг	T _{нир} , °С
НЦ ПОО-1	4,29	212,00	27,30	7,10	87,73	199,41
НЦ ПОО-2	4,12	211,13	28,61	6,82	82,55	198,66
НЦ ПОО-3	3,68	212,40	30,43	7,04	85,11	198,68
Коллоксилин штатный	2,29	212,66	26,61	7,67	85,12	196,85

Из проведенных ранее экспериментов следует, что для соответствия стандарту образец должен иметь: максимум пика разложения $T_{\text{пика}} = 211,5 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше; ширину пика (при расчете в диапазоне температур $160\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$) – $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$; крутой передний фронт пика разложения и изменение массы образца при его разложении не менее 86 %.

Как следует из представленных данных для всех образцов характерен один узкий экзотермический пик в районе $211 \text{ }^\circ\text{C}$, который сопровождается уменьшением массы почти до 85 % (рисунок 1), что свидетельствует о высокой степени чистоты синтезированных образцов.

Образец НЦ ПОО-1 полностью соответствует стандарту по всем параметрам: максимум пика разложения составляет $212 \text{ }^\circ\text{C}$, ширина пика – $27,30 \text{ }^\circ\text{C}$; изменение массы образца при его разложении $87,73 \%$ и рисунок 1 иллюстрирует крутой передний фронт пика разложения. Коллоксилин штатный так же соответствует стандарту.

У образцов НЦ ПОО-2 и НЦ ПОО-3 наблюдается небольшое уширение пиков до $28,61 \text{ }^\circ\text{C}$ и $30,43 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

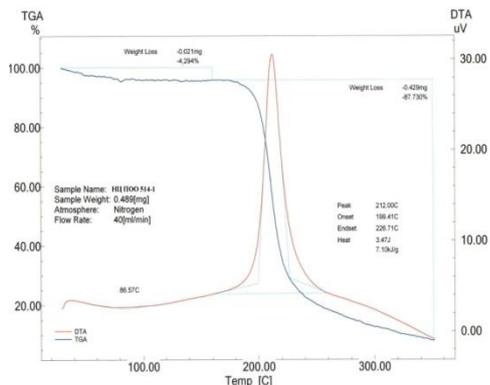


Рисунок 1 - Термогравиметрическая кривая НЦ ПОО-1

Это можно связать с незначительным наличием низконитрованных примесей. По остальным параметрам данные образцы не уступают стандарту.

На рисунках 2 и 3 представлены ИК-спектры исходной ТЦ из ПОО и НЦ ПОО-1 из ТЦ ПОО. Из анализа ИК-спектров исходного образца ТЦ ПОО и полученного нитрата видно, что в спектре нитрата НЦ ПОО-1 по сравнению с исходным образцом целлюлозы резко уменьшается интенсивность полос поглощения, ответственных за валентные колебания ОН-групп.

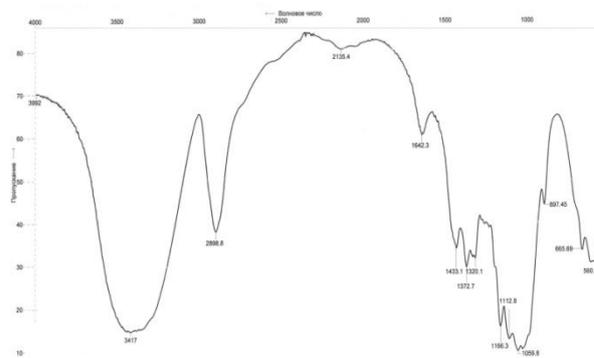


Рисунок 2 - ИК-спектр исходной ТЦ ПОО

Полоса поглощения у 2928 см^{-1} относится к валентным колебаниям СН-групп. В ИК-спектре НЦ появляется интенсивная полоса поглощения в области $1700\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ (1698 см^{-1}), относящаяся к валентным колебаниям нитрогруппы у C_2 и C_3 элементарного глюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы, а также содержатся полосы поглощения в областях 1277 , 1074 и 816 см^{-1} ,

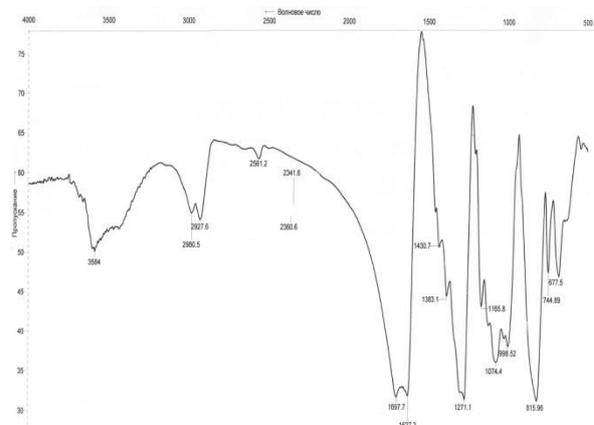


Рисунок 3 - ИК-спектр НЦ ПОО-1 из ТЦ ПОО

которые относятся к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям нитрогрупп, валентным деформационным колебаниям $-\text{O}-\text{NO}_2$. Интенсивная полоса поглощения при 1277 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям групп NO_2 . Полоса 1074 см^{-1} в большей степени обязана валентным колебаниям связей С-О, соединяющих пиранозные циклы. Спектр НЦ характеризуется наличием сильной полосы при 816 см^{-1} и двух полос средней интенсивности при 745 см^{-1} и 678 см^{-1} . Полосы поглощения в этих участках характерны для

соединений, содержащих нитратные группы. Полосы 816, 745 и 678 см⁻¹ обусловлены колебаниями O-N связей, внеплоскостными и плоскостными маятниковыми колебаниями NO₂ групп. Проведено сравнение ИК-спектров синтезированных НЦ с ИК-спектром коллоксилина штатного (спектр не приводится), в результате которого установлено соответствие основных характеристических частот синтезированного образца стандарту.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения НЦ из ТЦ ПОО с м.д азота 12,05-12,35 %, вязкостью 66 сП (без проведения стадии автоклавирования) и 15-23 сП (с проведением стадии автоклавирования). Данные НЦ по своим характеристикам соответствуют коллоксилину штатному.

Методом ДСК установлена химическая

чистота НЦ, полученных из ТЦ ПОО. Методом ИК-спектроскопии показано наличие основных характеристических частот НЦ, что подтверждает получение НЦ из ТЦ ПОО.

Данная работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований № 148.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. I. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот: монография. – Казань, 1995. – 554 с.
2. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. II. Технология: монография. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – С. 35-101.

УДК 661.728.7:577.152.3

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ СУБСТРАТОВ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

В.В.Будаева, Е.А.Скиба, Е.И.Макарова, В.Н.Золотухин, Г.В.Сакович,
Е.В.Удоратина, Л.А.Кувшинова, Т.П.Щербакова, А.В.Кучин

Определены оптимальные условия получения лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) из плодовых оболочек овса и российского мискантуса (обработка 4 %-ной азотной кислотой); проведена наработка образцов ЛЦМ на опытном производстве в 2012 году. Установлены химические составы ЛЦМ из обоих видов сырья. Показано, что наиболее перспективными субстратами для ферментации являются образцы ЛЦМ плодовых оболочек овса и мискантуса, полученные обработкой сырья 4 %-ной азотной кислотой, выходы редуцирующих веществ достигают 73-80 % в пересчете на массу субстрата.

Ключевые слова: лигноцеллюлозные материалы, плодовые оболочки овса, российский мискантус, ферментативный гидролиз, редуцирующие вещества.

Введение

Преобразование любой лигноцеллюлозной биомассы в биотоплива проходит три основных этапа: физическая и химическая предобработка для разделения полимерной многокомпонентной матрицы растительной клетки, ферментативный гидролиз полисахаридов с образованием редуцирующих веществ и дрожжевая ферментация (сбраживание) с получением этанола [1]. Из-за высокой прочности клеточной стенки преобразование лигноцеллюлозы является очень дорогим процессом и, следовательно, объектом многих исследований. Прочность клеточной стенки главным образом обусловлена особенностями составляющих ее биополимеров, а также

различными взаимодействиями целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина [2-4]. Разработка различных способов позитивного для ферментации разрушения клеточной стенки предполагает использование широкого перечня химических реагентов от простых минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов до ионных жидкостей.

Целью данной работы являлось исследование зависимости качества лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) – продуктов обработки сырья (плодовых оболочек овса и биомассы российского мискантуса) азотной кислотой – от параметров процесса с получением субстратов для успешного ферментативного гидролиза.