

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА СО СВОЙСТВАМИ КОЛЛОКСИЛИНА ВЫСОКОВЯЗКОГО

Якушева А.А., Будаева В.В.

В результате исследования влияния основных параметров нитрования технической целлюлозы плодовых оболочек овса на характеристики нитратов целлюлозы установлены оптимальные параметры синтеза для получения высокорастворимых нитратов целлюлозы. В оптимальных параметрах получены укрупненные образцы нитратов целлюлозы с близкими характеристиками: степенью замещения – 2,19-2,28, вязкостью – 8-18 сП и растворимостью в спиртоэфире более 95 %. Показано, что по основным показателям синтезированные нитраты близки к коллоксилину высоковязкому. Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии подтверждено, что по основным характеристическим частотам 1678-1625, 1270-1280, 824-815, 742-740, 678-683 см⁻¹ и температуре максимума экзотермического пика синтезированные нитраты целлюлозы соответствуют коллоксилину. Ампульно-хроматографическим методом установлено, что полученные продукты являются химически стойкими соединениями.

Ключевые слова: плодовые оболочки овса, техническая целлюлоза, нитрование, стабилизация, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, ампульно-хроматографический метод

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является поиск альтернативных источников сырья для производства востребованных марок нитратов целлюлозы (НЦ) не только в России [1-3], но и за рубежом [4-6].

В России одним из потенциальных источников сырья, с содержанием целлюлозы 35-40 %, рассматривают отходы переработки зерна злаковых культур – плодовые оболочки овса (ПОО) [7]. Особое внимание к данному виду сырья обусловлено его естественным концентрированием на элеваторах в промышленных районах, а также возможностью получения из него не только аморфного кремнезема [8].

В ИПХЭТ СО РАН выполнены приоритетные исследования по разработке способов получения целлюлозы из ПОО с дальнейшим синтезом НЦ.

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий получения растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ из ТЦ ПОО. Для исследования использовалась ТЦ, полученная из ПОО азотнокислым способом на опытном производстве в 2012 году (ИПХЭТ СО РАН). В ходе работы исследовалось влияние состава рабочей кислотной смеси (РКС), модуля, температуры и продолжительности нитрования на основные характеристики НЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы НЦ получали обработкой целлюлоз кислотной смесью – $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Навеску предварительно высушенной до влажности не более 5 % целлюлозы нитровали в заданных условиях при непрерывном перемешивании. Стабилизацию полученных образцов НЦ проводили в следующей последовательности: сначала НЦ кипятили в H_2O в течение 1 ч для удаления остатка кислоты, после чего промывали H_2O , затем 0,03 %-ным раствором Na_2CO_3 и кипятили в этом же растворе в течение 3 ч. После этого образцы промывали и снова кипятили в H_2O в течение 1 ч, с окончательной промывкой H_2O .

Выходы образцов НЦ рассчитывали по формуле: $W = (m_{\text{пр}} \times 100) / m_{\text{исх}}$, где $m_{\text{пр}}$ – масса полученного образца НЦ, г; $m_{\text{исх}}$ – масса образца целлюлозы для нитрования, г.

Высушенные при температуре $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ образцы НЦ анализировали. М.д. азота (степень замещения) в образцах НЦ определяли ферросульфатным методом [9], вязкость – измерением времени истечения 2 %-ного раствора НЦ в ацетоне из капиллярного вискозиметра, растворимость в спиртоэфирной смеси – фильтрацией нерастворимого в спиртоэфирной смеси остатка НЦ с последующей сушкой и взвешиванием, м.д. золы определяли по методу [10].

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА СО СВОЙСТВАМИ КОЛЛОКСИЛИНА ВЫСОКОВЯЗКОГО

ИК-спектры образцов НЦ регистрировали на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в диапазоне частот $4000-500 \text{ см}^{-1}$. Для съемки спектров прессовали таблетки в КВг.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов НЦ проводили на термогравиметрическом анализаторе DTG-60 (Япония) в следующих условиях: масса навески 0,5 мг, скорость нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, максимальная температура $350 \text{ }^\circ\text{C}$, среда инертная – азот.

Химическую стойкость образцов НЦ определяли ампульно-хроматографическим методом [11]. Объем и состав выделившихся газов определяли на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» (Йошкар-Ола, Россия) с детектором по теплопроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения высококачественных НЦ используют целлюлозы с высоким содержанием α -целлюлозы – не менее 92 % и минимальным количеством нецеллюлозных компонентов – не более 1,2 %. ТЦ ПОО, полученная на опытном производстве, свойства которой приведены в таблице 1, характеризуется достаточно хорошим качеством: м.д. α -целлюлозы составляет 91 %, суммарное количество нецеллюлозных компонентов – 3,4 %. Кроме того, ТЦ имеет высокую степень полимеризации (СП) – 1160, что позволяет предположить возможность успешной этерификации данной целлюлозы.

С целью определения состава РКС для получения растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ нитрование ТЦ ПОО проводили с изменением начальной м.д. H_2O от 0 % до 16 % при прочих равных условиях. Характеристики и выходы полученных образцов НЦ представлены в таблице 2.

Как видно из представленных данных (таблица 2), растворимые в спиртоэфирной смеси образцы НЦ получены нитрованием РКС с м.д. $\text{H}_2\text{O} \sim 14-16 \%$. Максимальная растворимость 93 % достигнута при содержании H_2O в РКС 14 %. Степень замещения образцов НЦ составляет 1,93-2,18, вязкость находится в диапазоне 15-29 сП, м.д. золы – 0,10-0,12 %. Температуры максимумов экзотермических пиков ($T_{\text{пика}}$) на уровне 212-213 $^\circ\text{C}$. Выходы целевых продуктов – 126-138 %.

Известно, что модуль нитрования оказывает определенное влияние на характеристики НЦ [12]. Предполагалось, что увеличение модуля нитрования с 1:25 до 1:40 приведет к повышению растворимости образцов НЦ.

Нитрование и стабилизацию проводили в аналогичных вышеописанным условиях. Характеристики и выходы полученных при модуле 1:40 образцов НЦ представлены в таблице 3.

Из результатов, представленных в таблице 3, следует, что увеличение модуля нитрования с 1:25 до 1:40 не привело к повышению растворимости образцов НЦ, она осталась на том же уровне – 90-91 %. Сравнение результатов, представленных в таблицах 2 и 3 для НЦ, полученного РКС с 14 % H_2O , позволяет обнаружить, что при увеличении модуля незначительно повышается степень замещения: с 2,18 до 2,26, вязкость остаётся того же порядка 29 сП и 21 сП, м.д. золы практически не изменилась: 0,12 и 0,11 %, выходы так же близки: 138 % и 136 %. $T_{\text{пика}}$ высокая для обоих модулей: 213 $^\circ\text{C}$ и 212 $^\circ\text{C}$.

Для оценки влияния температуры и продолжительности нитрования на растворимость НЦ в спиртоэфирной смеси было проведено нитрование с изменением обоих параметров. Температуру нитрования изменяли в диапазоне 20-40 $^\circ\text{C}$, продолжительность – 30-60 мин. Результаты исследований представлены в таблицах 4 и 5.

Из полученных результатов следует (таблица 4), что увеличение температуры нитрования в диапазоне 20-35 $^\circ\text{C}$ сопровождается значительным изменением растворимости НЦ. Максимальная растворимость достигнута при увеличении температуры до 40 $^\circ\text{C}$ и составляет 98 %. Степень замещения образцов НЦ одного порядка – 2,13-2,17, вязкость 30-35 сП для температур 20-35 $^\circ\text{C}$ и снижается до 20 сП при температуре 40 $^\circ\text{C}$, м.д. золы находится в диапазоне 0,07-0,23 %. При увеличении температуры нитрования выход остается на одном уровне – 136-141%. Несмотря на высокую температуру синтеза, наличие одного пика на термогравиметрической кривой и высокого значения $T_{\text{пика}}$ 211-213 $^\circ\text{C}$ свидетельствует об отсутствии низконитрованных примесей в образцах НЦ.

Согласно полученным данным, увеличение продолжительности нитрования (таблица 5) практически не повлияло как на значение растворимости НЦ – 94-96 %, так и на остальные характеристики НЦ.

Анализ экспериментальных данных позволил установить оптимальные параметры синтеза для получения растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ из ТЦ ПОО: м.д. H_2O в РКС – 14 %, температура 30-40 $^\circ\text{C}$, продолжительность 30-60 мин.

Таблица 1 – Свойства ТЦ, полученной из ПОО азотнокислым способом на опытном производстве

Наименование образца	М.д. α-целлюлозы, %	СП	М.д. остаточного лигнина, %	Зольность, %	М.д. пентозанов, %
ТЦ ПОО	91	1160	0,19	0,13	3,08

Примечание: СП – степень полимеризации

Таблица 2 – Характеристики и выходы образцов НЦ в зависимости от начальной м.д. Н₂O в РКС (модуль 1:25, температура 30 °С, продолжительность 30 мин)

Наименование образца	М.д. воды в РКС, %	Характеристики НЦ					Выход, %
		степень замещения	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	T _{плика} , °С; ТГА	
НЦ 514-1	0	2,45	290	2	0,12	212	145
НЦ 514-2	6	2,49	229	3	0,11	211	143
НЦ 514-3	8	2,45	181	3	0,12	212	139
НЦ 514-4	10	2,42	119	4	0,10	210	136
НЦ 514-5	14	2,18	29	93	0,12	213	138
НЦ 514-6	16	1,93	15	90	0,10	212	126

Таблица 3 – Характеристики и выходы образцов НЦ в зависимости от начальной м.д. Н₂O в РКС (модуль 1:40, температура 30 °С, продолжительность 30 мин)

Наименование образца	М.д. воды в РКС, %	Характеристики НЦ					Выход, %
		степень замещения	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	T _{плика} , °С; ТГА	
НЦ-7	0	2,53	375	3	0,07	212	155
НЦ-8	6	2,56	312	4	0,09	213	154
НЦ-9	8	2,53	172	3	0,13	212	144
НЦ-10	10	2,53	104	4	0,12	211	138
НЦ-11	14	2,26	21	91	0,11	212	136
НЦ-12	16	1,89	10	90	0,13	212	128

Таблица 4 – Зависимость характеристик и выходов образцов НЦ от температуры нитрования (м.д. воды в РКС 14 %, продолжительность 30 мин, модуль 1:25)

Наименование образца	Температура, °С	Характеристики НЦ					Выход, %
		степень замещения	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	T _{плика} , °С; ТГА	
НЦ 514-13	20	2,13	32	91	0,10	211	140
НЦ 514-14	25	2,14	33	90	0,23	213	141
НЦ 514-15	30	2,17	35	94	0,15	211	139
НЦ 514-16	35	2,14	30	93	0,14	212	141
НЦ 514-17	40	2,16	20	98	0,07	211	136

Таблица 5 – Зависимость характеристик и выходов образцов НЦ от продолжительности нитрования (м.д. воды в РКС 14 %, температура 30 °С, модуль 1:25)

Наименование образца	Продолжительность, мин	Характеристики НЦ					Выход, %
		степень замещения	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	T _{плика} , °С; ТГА	
НЦ 514-18	30	2,16	36	96	0,28	212	132
НЦ 514-19	60	2,18	33	94	0,18	211	136
НЦ 514-20	90	2,10	35	96	0,13	211	138

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА СО СВОЙСТВАМИ КОЛЛОКСИЛИНА ВЫСОКОВЯЗКОГО

В установленных оптимальных параметрах нитрования были получены укрупненные образцы НЦ (масса навески исходной целлюлозы 50 г). Нитрование и стабилизацию проводили аналогичным образом. Для снижения

вязкости синтезированные НЦ были дополнительно проавтоклавированы в 0,3 %-ном растворе HNO_3 при 130 °С в течение 90-150 мин. Характеристики и выходы укрупненных образцов НЦ (НЦУ) представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики и выходы НЦУ из ТЦ ПОО и штатного коллоксилина «Н»

Наименование образца	Характеристики НЦ					Выход, %
	степень замещения	вязкость 2 %-ного раствора НЦ в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	$T_{\text{пика}}$, °С; ТГА	
НЦУ-1	2,28	18	93	0,18	212	127
НЦУ-2	2,25	10	97	0,24	211	119
НЦУ-3	2,19	8	95	0,16	212	125
штатный коллоксилин «Н»	2,21-2,35	8,5-15,8	не менее 98	не более 0,15	210	~ 142

Полученные укрупненные образцы НЦ (таблица 6) характеризуются близкими значениями: растворимости – 93-97 %, степени замещения – 2,19-2,28, м.д. золы – 0,16-0,24 % и выхода 119-127 %. Сравнение характеристик НЦУ между собой демонстрирует хорошую воспроизводимость показателей, в то время как вязкость колеблется в диапазоне 8-18 сП. Сравнение характеристик НЦУ со свойствами коллоксилина «Н» [12, 13] свидетельствует о близости полученных значений.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в спектрах всех синтезированных НЦ содержатся полосы поглощения, соответствующие колебаниям нитрогрупп: 1678-1625, 1270-1280, 824-815, 742-740, 678-683 см^{-1} , идентичные коллоксилину [14].

Термогравиметрические кривые иллюстрируют один узкий экзотермический пик в области 211-213 °С. Температура начала интенсивного разложения синтезированных образцов находится на уровне 196-203 °С, что свидетельствует о высокой чистоте полученных продуктов. Уменьшение массы образцов НЦ при разложении достигает 80- 95 %.

Ампульно-хроматографическим методом [11] установлено, что в результате термостабилизации полученных образцов НЦ при температуре 90 °С в течение 192 ч количество выделившегося в результате разложения оксида азота не превышает допустимого значения – 0,34-2,30 мл/г (для штатных коллоксилинов – не более 2,5 мл/г), следовательно данные образцы НЦ являются химически стойкими.

ВЫВОДЫ

Определены оптимальные параметры синтеза растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ из ТЦ ПОО: м.д. H_2O в РКС – 14 %, тем-

пература 30-40 °С, продолжительность 30-60 мин.

Установлено, что синтезированные пробные образцы характеризуются близкими значениями: растворимости – 90-98 %, степени замещения – 1,89-2,26 и выхода – 126-141 %. Вязкость и м.д. золы колеблются в диапазонах – 10-36 сП и 0,07-0,44 % соответственно.

В оптимальных условиях синтеза получены укрупненные образцы НЦ, которые по основным характеристикам: растворимости – 93-97 %, степени замещения – 2,19-2,28, вязкости – 8-18 сП, сопоставимы с коллоксилином «Н».

Методом ИК-спектроскопии установлено, что полученные продукты являются НЦ. Методом ТГА подтверждено, что синтезированные образцы являются химически чистыми и по температуре $T_{\text{пика}}$ соответствуют коллоксилину.

Ампульно-хроматографическим методом установлена химическая стойкость синтезированных НЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен в пороховой промышленности. Научное издание. Под ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
2. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Структурный анализ травяной целлюлозы // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 29-37.
3. Шумный В.К., Колчанов Н.А., Сакович Г.В. и др. Поиск возобновляемых источников целлюлозы для многоцелевого использования // Вавиловский журнал генетики и селекции. – 2010. – № 3. – С. 569-578.
4. Adekunle I.M. Production of cellulose nitrate polymer from sawdust // Journal of Chemistry, 2010. – Vol. 7(3). – P. 709-716.

5. Trache D., Khimeche K., Mouloud A. Synthesis and Characterization of Nitrocellulose Microcrystalline from Esparto Grass / 43rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26-29, 2012. – P. 90.
6. Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu and Jia-Zhi Yang. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose // Journal of Energetic Materials. – 2010. – Vol. 28. – P. 85-97.
7. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 205-212.
8. Земнухова Л.А., Полякова Н.В., Федорищева Г.А., Цой Е.А. Элементный состав образцов аморфного кремнезема биогенного происхождения // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 209-214.
9. Геньш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 63-66.
10. Петров А.И., Баранова Н.В., Никитина Н.Н. Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум / Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2003. – 144 с.
11. Вдовина Н.П., Будаева В.В., Якушева А.А. Определение химической стойкости нитроцеллюлозы ампульно-хроматографическим методом // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 220-224.
12. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. I. Производство нитратов целлюлоз и регенерация кислот: монография. – Казань, 1995. – С. 73-74.
13. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 600.
14. Михайлов Ю.М., Романько Н.А., Гатина Р.Ф., Климович О.В., Альмашев Р.О. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52-62.

УДК 577.114

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕД НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗОСИНТЕЗИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ (ОБЗОР)

Гладышева Е.К., Скиба Е.А.

В обзоре рассмотрены основные продуценты бактериальной целлюлозы (БЦ). Рассмотрены биохимические пути преобразования углеродных источников в клетках целлюлозосинтезирующих микроорганизмов. Показано, что важнейшим фактором, влияющим на выход бактериальной целлюлозы, является источник углерода. Приводится сравнение продуктивности микроорганизмов по БЦ на различных углеродных источниках. Рассмотрено явление ингибирования синтеза БЦ избытком глюкозы, так как избыток глюкозы трансформируется в глюконовую кислоту. Анализ литературы позволяет сделать вывод, что источник углерода значительно влияет на выход БЦ, а данные о влиянии источника углерода на степень кристалличности, размеры кристаллитов и содержание I α целлюлозы неоднозначны.

Ключевые слова: бактериальная целлюлоза, биосинтез, целлюлозосинтезирующие бактерии, источник углерода, продуктивность по БЦ, степень кристалличности

Нановолокна бактериальной целлюлозы (БЦ) – это уникальный природный органический материал, одновременно прочный и эластичный. БЦ представляет собой химически чистую целлюлозу, без примеси гемицеллюлоз и лигнина, которые обычно частично сохраняются после очистки растительной целлюлозы [1]. Первая характеристика бактериальной целлюлозы была дана Брауном [2] после открытия им организма *Mycodema acetii*, выращенного на среде с фруктозой.

К настоящему времени установлено, что к синтезу бактериальной целлюлозы способны микроорганизмы родов *Agrobacterium* [3], *Achromobacter* [4] *Aerobacter* [5], *Enterobacter* [6], *Sarcina* [5], *Rhizobium* [4], *Pseudomonas* [3], *Salmonella* [7], *Alcaligenes* [8], но наиболее представительным является род *Gluconoacetobacter* (ранее *Acetobacter*). Главным критерием отбора штамма для промышленного получения БЦ является способность микроорганизмов к её синтезу, а этот показатель