

ВЛИЯНИЕ ПРЕДОБРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О.А. Панченко, О.А. Напилкова

Получены частично замещенные нитраты целлюлозы с использованием разных видов предварительной обработки лигноуглеводного сырья: взрывной автогидролиз, ультразвуковая предобработка, предобработка трифторуксусной кислотой. Показано, что подбирая условия предварительной обработки лигноцеллюлозного сырья перед нитрованием, можно провести деструкцию минимально направленно, получая однородные азотнокислые эфиры целлюлозы.

Ключевые слова: нитраты целлюлозы, трифторуксусная кислота, взрывной автогидролиз.

ВВЕДЕНИЕ

Лигноцеллюлозное сырье (древесина и ее отходы, однолетние растения) представляющее собой композицию высокомолекулярных веществ с пространственной межмолекулярной структурой, обладает одним из важнейших качеств – формирование структуры в процессе фотосинтеза, что обеспечивает его естественное возобновление. Широкие возможности использования природных полимеров, полученных непосредственным модифицированием такого сырья, определяются особенностями химического строения, структурой и свойствами полученных продуктов, а также особыми свойствами изделий и материалов на их основе. В этой связи одной из актуальных задач современной химии растительного сырья является получение нитратов целлюлозы с различной степенью замещения из природного сырья, состоящего из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, без предварительного разделения на отдельные компоненты [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения частично замещенных нитратов целлюлозы нами использованы разные виды предварительной обработки лигноуглеводного сырья: взрывной автогидролиз, ультразвуковая предобработка, предобработка трифторуксусной кислотой.

Изучено получение динитратов целлюлозы из лигноцеллюлозного материала без предварительного разделения на компоненты, который подвергнут взрывному автогидролизу. Взрывной автогидролиз включает кратковременную обработку древесной щепы, опилок и т.п. насыщенным водяным паром в интервале температур 180–250 °С с после-

дующим резким сбросом давления. Для получения нитратов целлюлозы применяли два известных метода нитрования. В первом случае использовали смесь азотной и трифторуксусной кислот (в соотношении 60:40) с различной продолжительностью реакции [2]. В результате последовательной обработки взрывным автогидролизом, а затем нитрующей смесью образуются высокозамещенные нитраты целлюлозы, содержащие от 13,1 % до 13,9 % азота, полностью растворимые в ацетоне, что характеризует их однородность по составу и структуре. При втором способе лигноцеллюлозное сырье после активации взрывным автогидролизом предварительно обрабатывали трифторуксусной кислотой, а затем азотной кислотой [3]. Для исследования использовали древесину лиственных и хвойных пород, а также отходы однолетних растений (соломы пшеницы).

Результаты представлены в таблице 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные продукты нитрования содержат 10,4 % – 11,6 % азота, а их высокая растворимость в ацетоне (100 %) и спиртоэфирной смеси (до 70 %) свидетельствует о равномерности замещения гидроксильных групп нитрогруппами. Необходимо отметить отдельно исследования, проведенные на недревесном сырье – соломе пшеницы. Изучено влияние продолжительности предобработки соломы пшеницы трифторуксусной кислотой на содержание азота в продуктах нитрования и их растворимость. Показано, что увеличение продолжительности выдерживания в трифторуксусной кислоте при одинаковых условиях нитрования не оказывает значительного влияния на содержание азота и растворимость продуктов нитрования соломы пшеницы [4].

Таблица 1 – Свойства продуктов нитрования, полученных последовательным действием трифторуксусной и азотной кислот из подвергнутого взрывному автогидролизу лигноцеллюлозного сырья

Лигноцеллюлозное сырье	Содержание азота (N), %	Растворимость		Степень полимеризации
		Ацетон, %	Спиртоэфирная смесь, %	
Древесина осины	11,6±0,3	96±2,0	68±2,0	400±2,0
Древесина березы	11,5±0,3	98±2,0	70±2,0	480±2,0
Древесина сосны	11,3±0,3	98±2,0	60±2,0	450±2,0
Солома пшеницы*	10,4±0,3	86±2,0	13±2,0	–

*Примечание: предобработка проводилась только трифторуксусной кислотой.

Таблица 2 – Свойства нитратов целлюлозы, выделенных из продуктов нитрования соломы

Продолжительность выдерживания в ТФУК, мин.	Продолжительность нитрования, мин.	Содержание азота, %	Растворимость в ацетоне, %	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %
120	30	9,5±0,05	84±1	9±1
150	30	9,3±0,05	85±1	10±1
180	30	9,3±0,05	83±1	12±1
120	150	10,4±0,05	86±1	13±1
150	150	10,2±0,05	85±1	12±1
180	150	10,6±0,05	84±1	16±1

Низкая растворимость продуктов нитрования соломы в спиртоэфирной смеси связана, по-видимому, с наличием в соломе низкомолекулярных соединений и примесей. Это предположение подтверждается экспериментальными данными по выделению целлюлоз из продуктов нитрования соломы азотно-спиртовым способом с последующим исследованием свойств полученных продуктов (таблица 2).

Приведенные данные указывают на то, что при выделении нитроцеллюлозы из продуктов нитрования соломы содержание азота остается без изменения, а растворимость в ацетоне увеличивается. Это свидетельствует о том, что в продуктах нитрования содержатся в основном нитраты целлюлозы со свободной гидроксильной группой. Препараты других компонентов (α -целлюлозы, гемицеллюлоз) были подвергнуты нитрованию в аналогичных условиях. Следует отметить, что для препаратов гемицеллюлоз, представленных в основном ксиланом, наблюдается более интенсивная динамика уменьшения количества связанного азота с ростом продолжительности предобработки ТФУК, в сравне-

нии с препаратами целлюлозы. Можно предполагать, что при обработке нитрующей смесью лигноуглеводных материалов, гемицеллюлозы, гидроксильные группы которых более доступны в сравнении с ОН-группами целлюлозы, будут нитроваться первыми, претерпевая более глубокие превращения. Важно также, что образующийся при нитровании соломы пшеницы нитролигнин, не лишен полезных качеств. Так, нитрование гидролизованного лигнина является одним из распространенных способов его утилизации. Степень измельчения сырья после взрывного автогидролиза оценивали методом гранулометрического анализа [5]. Исследования показали, что коэффициент разрушения при действии взрывного автогидролиза на несколько порядков больше, чем при использовании механической обработки. Вместе с тем использование программно-аппаратного комплекса для определения гранулометрического состава дает возможность получать более точные данные о форме и размерах частиц лигноуглеводного материала, а также предсказать свойства в процессе химических превращений продуктов и, соответственно, синтезировать их с задан-

ВЛИЯНИЕ ПРЕДОБРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

ными параметрами. Очевидно, что при изменении условий и продолжительности предобработки растительного сырья можно получать нитраты целлюлозы с различным замещением гидроксильных групп на нитрогруппы. Предобработка взрывным автогидролизом сопровождается получением непосредственно из лигноцеллюлозного сырья нитратов целлюлозы, которые не содержат примеси продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина, являются однородными по составу и структуре, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Преимущество данного способа состоит в том, что в реакции нитрования используется древесина различных пород и ее отходы (осины, березы, сосны), однолетние растения, а не только один из компонентов – целлюлоза. При использовании трифторуксусной кислоты в этом способе происходит частичное разрушение морфологической структуры древесины и повышение доступности для действующего реагента гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводного сырья. Следует особо подчеркнуть, что при такой обработке сохраняется полимерное состояние целлюлозы и получаемых продуктов – нитратов целлюлозы с различной степенью замещения. Полученные продукты обладают более широким спектром свойств по сравнению с нитратами целлюлозы, полученными из выделенной целлюлозы. С точки зрения доступности исходного сырья отходы лесотехнического производства по сравнению с целлюлозой вне конкуренции, что значительно удешевляет стоимость конечного продукта.

Показано, что при последовательной обработке лигноцеллюлозного сырья трифторуксусной, затем азотной кислотами и последующим омылением образуются динитраты целлюлозы, содержащие неэтерифицированные гидроксильные группы у шестого углеродного атома мономерного звена, способные участвовать в характерных для них реакциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении, следует отметить, что подбирая условия предварительной обработки лигноцеллюлозного сырья перед нитрованием, можно провести деструкцию минимально направленно, получая однородные азотнокислые эфиры целлюлозы, обладающие широким спектром полезных качеств. Большое значение имеет тот факт, что нитрованию подвергается непосредственно лигноуглеводный материал, без предварительного выделения целлюлозы, что в перспективе позволит отказаться от одного из наиболее токсичных химических производств, связанного с выделением целлюлозы (целлюлозной варки).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент №2174984С2 (РФ) / А. И. Галочкин, Н. С. Касько, И. Н. Ерыгина / 1999.
2. А.с. №883057 (СССР) / Л. А. Першина, А. Г. Салина, Н. С. Касько, О. А. Анисимова / 1981.
3. А.с. №1617915 (РФ) / Л. А. Першина, Н. С. Касько, О. А. Панченко / 1991.
4. Панченко О. А., Титова О. И., Барина Т. В., Сыроешкин М. А. Получение нитратов целлюлозы из соломы пшеницы / III Всероссийская научная конференция «Новые достижения в химии и хим. технологии растительного сырья». – Барнаул, 2007. – С.155–160.
5. Патент №2324163 (РФ) / О. И. Титова, А. И. Галочкин, Н. Г. Базарнова, В. В. Лузев, О. А. Панченко, И. В. Ананьина, О. А. Горулев / 2008.

Панченко Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, генеральный директор ООО «ВПК – инжиниринг», 199004, г. Санкт-Петербург, В.О., Средний проспект, дом 4, Литера А, тел. (812) 331-36-71, e-mail: oapanchenko@yandex.ru.

Напилкова Ольга Асановна, к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, д.46, тел. (3852)290846, e-mail: napolga12@mail.ru.