

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ ИЗ ПЛОДОВОЙ ОБОЛОЧКИ ОВСА

А.В. Протопопов, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, М.В. Клевцова

В работе представлено исследование получения сложных эфиров целлюлозы с орто- и метаоксibenзойными кислотами в среде тионилхлорида. Изучена кинетика ацилирования предгидролизованной оболочки овса и рассчитаны термодинамические параметры переходного комплекса.

Ключевые слова: сложные эфиры целлюлозы, ацилирование, отходы зернопереработки.

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза и целлюлозосодержащие материалы являются наиболее богатым источником биоразлагаемых полимеров. Низкая стоимость и широкая распространенность, универсальная функциональность позволяют получать различные виды химических соединений для применения в широком спектре отраслей промышленности, народного хозяйства и в повседневной жизни. В связи с нарастающими темпами развития техники и концепцией сохранения и восстановления окружающей среды необходим поиск всё новых источников энергии с минимальным воздействием на экологию. В последнее десятилетие многие ученые мира посвящают свои исследования модификации отходов растительного происхождения при минимальных энергозатратах и загрязнении окружающей среды.

Одним из крупнотоннажных отходов зерноперерабатывающей промышленности, является, в частности, оболочка овса. Получение модифицированных продуктов из отходов переработки зерновых культур позволяет решить не только проблему получения новых композиционных материалов, но и проблему утилизации крупнотоннажных отходов зерноперерабатывающих предприятий. Основным преимуществом использования шелухи овса в качестве сырья для получения модифицированных продуктов целлюлозы – возможность использования фракций без дополнительной механической подготовки.

В качестве сырья для проведения данной НИР использовалась оболочка овса. Ежегодно в Алтайском крае выращивается и перерабатывается более 500 000 тонн овса. Накапливаемый на зерноперерабатывающих предприятиях отход оболочки овса в данное время не имеет существенного применения. У зерноперерабатывающих предприятий имеется боль-

шой интерес по утилизации и комплексной переработке получаемых отходов.

В данной работе исследуется химическая модификация предгидролизованной оболочки овса (лигноцеллюлозный материал) мета- и орто-оксibenзойной кислотами с целью получения продуктов, пригодных для дальнейшей переработки в различных сферах строительной, энергетической промышленности, в производстве изделий из пластмасс и эластомеров, а также в медицине и экологии. Эффективность данного исследования заключается в том, что получение сложных эфиров целлюлозы позволит вовлечь получаемые отходы переработки овса в производственный цикл получения материалов различного назначения [1–3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацилирование. К навеске предгидролизованной оболочки овса 0.5 г, взвешенной с точностью до 0.002 г, добавляли предварительно приготовленную ацилирующую смесь. Ацилирование проводили, варьируя время синтеза в пределах 1–5 часов в диапазоне температур 25–55 °С. Продукт выделяли из реакционной смеси добавлением осадителя.

Схема реакции представлена ниже (схема 1).

Полученные продукты осаждали в толуол и промывали этиловым спиртом, затем высушивали до постоянной массы [4, 5].

Ацилирующая смесь. Приготовление смеси проводили следующим образом: растворяли эквивалентное навеске предгидролизованной оболочки овса количество ароматической оксикислоты 3.5 моль в 15 мл тионилхлорида. Полученную смесь выдерживали в течение 30 минут при выбранной температуре синтеза для взаимодействия тионилхлорида с ароматической оксикислотой [4, 5].

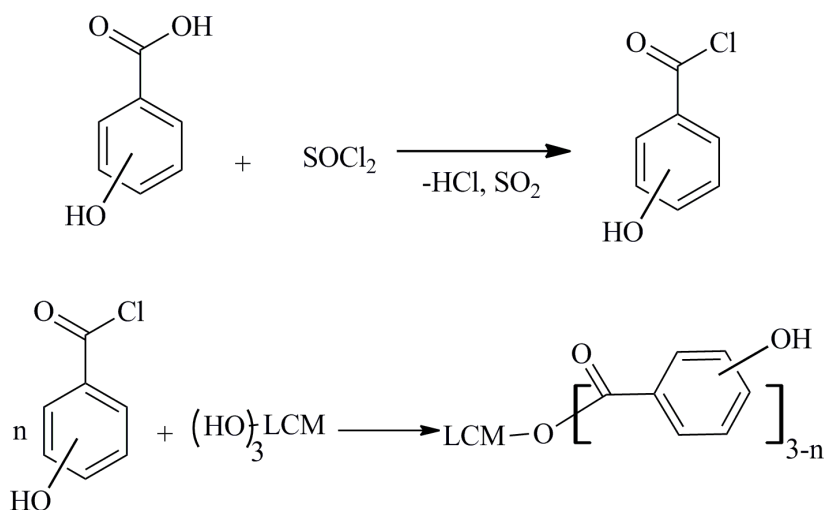


Схема 1

Определение связанной ароматической оксикислоты. В коническую колбу емкостью 100 мл помещали (0.35 ± 0.01) г (с точностью до 0.002 г) навеску исследуемого вещества и смачивали 10 мл этанола. Колбу закрывали пробкой и для лучшего набухания образца ставили на 15 минут в термостат, имеющий температуру 56–60 °С. По истечении этого времени в колбу добавляли 10 мл раствора КОН ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и оставляли до полного омыления на 1 сутки при температуре 55–60 °С. Затем содержимое колбы потенциометрически титровали раствором НСl ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); электрод сравнения – хлорсеребряный, индикаторный электрод – стеклянный.

Содержание связанной кислоты вычисляется по формуле:

$$C, \% = \frac{(N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} - N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}})}{1000 \cdot q} \cdot M \cdot 100\%,$$

Таблица 1 – Степень замещения в продуктах взаимодействия предгидролизованной оболочки овса

Время, ч	Температура синтеза, °С							
	25	35	45	55	25	35	45	55
	Степень замещения по о-оксибензойной кислоте				Степень замещения по м-оксибензойной кислоте			
1	0,63	0,80	0,85	0,91	1,09	1,30	1,43	1,64
2	0,64	0,83	0,95	1,03	1,19	1,58	1,63	1,72
3	0,67	0,88	1,06	1,21	1,44	1,61	1,75	2,12
5	0,71	1,02	1,16	1,56	2,13	2,35	2,48	2,62

С увеличением продолжительности и с повышением температуры синтеза степень превращения в полученных продуктах увели-

где C – содержание связанной кислоты, %; $N_{\text{щ}}$ – нормальность раствора NaOH; $V_{\text{щ}}$ – объем раствора NaOH; $V_{\text{к}}$ – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование; $N_{\text{к}}$ – нормальность соляной кислоты; M – эквивалентная масса кислоты; q – масса навески.

Спектрометрия. ИК-спектры снимали на ИКС-40 методом твердофазного суспензирования в КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета количества прореагировавших гидроксильных групп в целлюлозе определялось содержание связанных кислот методом потенциометрического титрования. На основании содержания связанной кислоты в исследуемых продуктах была вычислена степень замещения в сложных эфирах целлюлозы.

чивается. Уже при продолжительности синтеза 1 час получается однозамещенный сложный эфир целлюлозы. При увеличении про-

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ ИЗ ПЛОДОВОЙ ОБОЛОЧКИ ОВСА

должительности до 5 часов позволяет получить полторазамещенный сложный эфир целлюлозы по о-оксибензойной кислоте и более чем двухзамещенный сложный эфир по м-оксибензойной кислоте.

Исследования методом инфракрасной спектроскопии подтверждают образование сложноэфирной связи (полоса поглощения в области $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) в полученных продуктах (рисунки 1, 2).

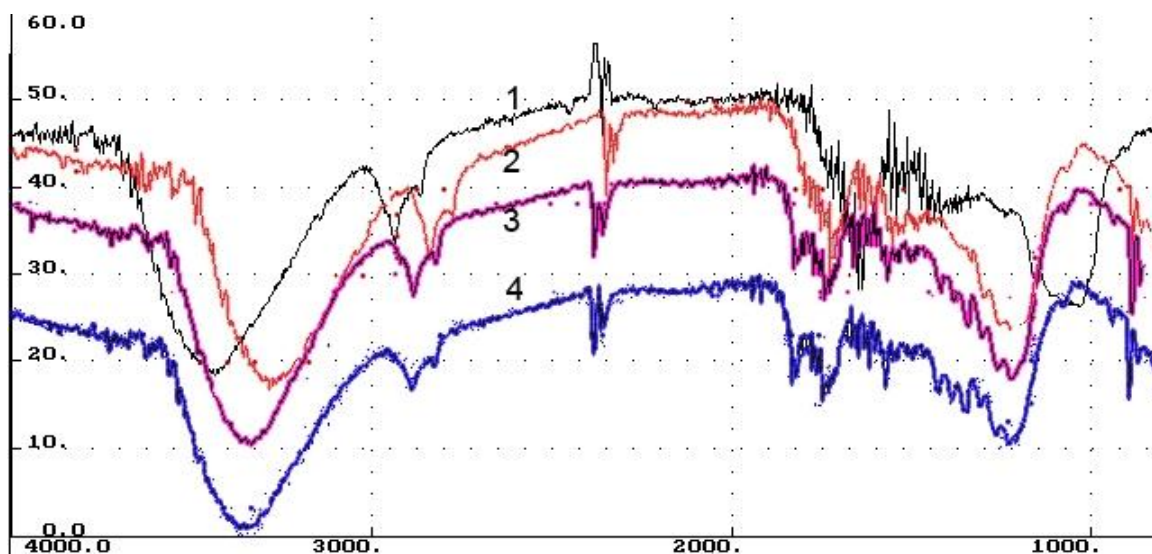


Рисунок 1 – ИК-спектры предгидролизованной оболочки овса (1) и модифицированной о-оксибензойной кислотой при 55 °С в течении 1 часа (2), 3 часов (3) и 5 часов(4)

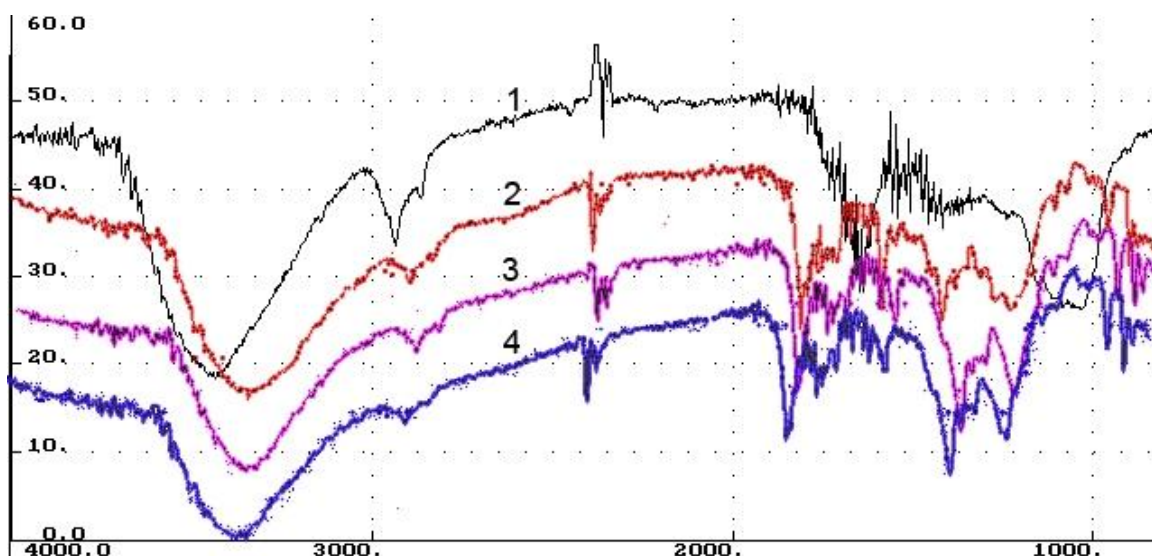


Рисунок 2 – ИК-спектры предгидролизованной оболочки овса (1) и модифицированной м-оксибензойной кислотой при 55 °С в течении 1 часа (2), 3 часов (3) и 5 часов(4)

Анализ ацилированных продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунки 1, 2) показал наличие полос поглощения в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ характерных для полос поглощения валентных колебаний ОН-групп. При увеличении температуры синтеза происходит смещение полосы поглощения в область 3400 см^{-1} и увеличение интенсивности полос поглощения в области 2900 см^{-1} , характерных

для колебаний С–Н связи в ароматическом кольце. Полоса поглощения в области $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний СО-групп в сложных эфирах, увеличивает свою интенсивность с увеличением времени синтеза. Присутствие полос поглощения в областях $1610\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием структурных единиц

остаточного лигнина и введенной кислоты.

Обработку кинетических данных реакции ацилирования проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \cdot \ln t \quad (1)$$

Здесь α – степень превращения гидроксильных групп в сложноэфирные; k – эмпирический коэффициент, сопоставляемый с константой скорости реакции; n – эмпирический коэффициент, учитывающий число элементарных стадий при превращении зародыша

в активно растущее ядро и число направлений, в которых растут ядра; t – время синтеза.

Степень превращения определяли по формуле.

$$\alpha = C_3/C_{3_{\max}} \quad (2)$$

Здесь C_3 – степень замещения полученных сложных эфиров целлюлозы в момент времени t ; $C_{3_{\max}}$ – максимальная степень замещения ОН-групп в целлюлозе, равная 3.

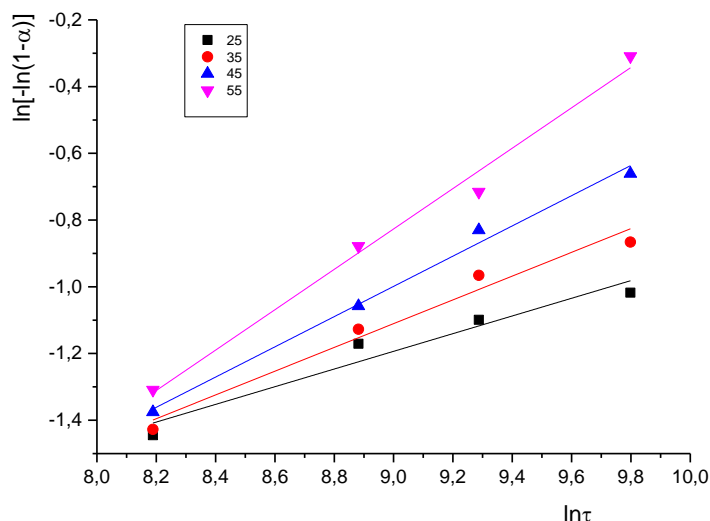


Рисунок 3 – Кинетические анаморфозы ацилирования ЛЦМ о-оксибензойной кислотой

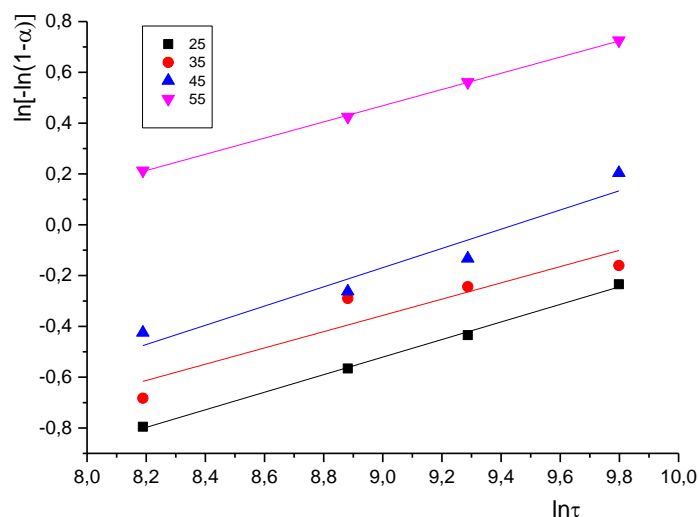


Рисунок 4 – Кинетические анаморфозы ацилирования ЛЦМ м-оксибензойной кислотой

В предлагаемых условиях реакции наблюдались линейные зависимости между $\ln[-$

$\ln(1-\alpha)]$ и $\ln t$ (коэффициент корреляции составил 0,97–0,99) (рисунки 3, 4) на основании

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ ИЗ ПЛОДОВОЙ ОБОЛОЧКИ ОВСА

которых в дальнейшем определялась константа скорости реакции (K) с использованием метода Саковича.

$$K = nk^{1/n} \quad (3)$$

Здесь n и k – эмпирические коэффициенты уравнения Ерофеева-Колмогорова; K – константа скорости реакции, c^{-1} .

Таблица 2. – Константы скорости реакции ацилирования лигноцеллюлозного материала

Ароматическая карбоновая кислота, входящая в состав ацилированного ЛЦМ	Константа скорости (K), c^{-1}			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
о-оксибензойная	$3,63 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$
м-оксибензойная	$9,47 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$

Термодинамические параметры реакции ацилирования предгидролизованной оболочки овса определяли на основании уравнения Эйринга (4). Для этого строили график в координатах $\ln(K\hbar/Tk_b)$ от $1/T$ и впоследствии рассчитывали энтальпию и энтропию активации.

$$\ln \frac{K\hbar}{Tk_b} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}, \quad (4)$$

Здесь K – константа скорости, c^{-1} ; T – температура, К; \hbar – постоянная Планка, $\hbar = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; k_b – постоянная Больцмана, $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; R – универсальная

газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); ΔS^\ddagger – энтропия активации, Дж/(моль·К); ΔH^\ddagger – энтальпия активации, кДж/моль.

Результаты, представленные ниже в таблице (3), свидетельствуют, что на свободную энергию активации процесса ацилирования не оказывает влияние заместитель в бензойном кольце ароматической карбоновой кислоты, и ее значение в среднем составляет $\Delta G^\ddagger 110$ кДж/моль. Однако существенное влияние заместитель бензойного кольца кислоты оказывает на энтропию и энтальпию активации.

Таблица 3 – Термодинамические параметры реакции ацилирования лигноцеллюлозного материала замещенными ароматическими карбоновыми кислотами

Ароматическая карбоновая кислота	Энтальпия активации (ΔH^\ddagger), кДж/моль	Энтропия активации (ΔS^\ddagger), Дж/моль·К	Свободная энергия активации (ΔG^\ddagger), кДж/моль
о-оксибензойная	113,1	$3,46 \cdot 10^{-3}$	113,1
м-оксибензойная	81,6	-79,2	106,4

Расположение оксигруппы в орто-положении затрудняет образование активированного комплекса, а отрицательное значение энтальпии активации свидетельствует о затратах энергии на диффузию ацильного агента к полимеру, для м-оксибензойной кислоты это выражено в меньшей степени. Полагаясь на полученные результаты энтропии активации, можно сделать предположение об энергетической устойчивости активированного комплекса. Образование внутримолекулярных водородных связей в реакции с о-оксибензойной кислотой, по-видимому, способствует разрыхленности активированного комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы получены сложные эфиры целлюлозы, содержащие в

связанном виде м-оксибензойную кислоту со степенью замещения 1,5 и о-оксибензойную кислотой со степенью замещения 2,5. Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование сложноэфирной связи. Изучена кинетика процесса ацилирования оболочки овса ароматическими оксикислотами в присутствии тионилхлорида и рассчитаны термодинамические параметры переходного комплекса. Таким образом, подтверждено образование сложных эфиров целлюлозы непосредственно из плодовой оболочки овса в среде тионилхлорида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat US 7354988. Benzylated lignocellulosic substance and a producing method thereof / Koshijima Tetsuo, Shiraishi Nobuo, Takahashi Tadashi, Hiraoka Toshiharu, Ueda Masami.
2. Pat EP 1215216 B1. Cellulose ester of aro-

matic carboxylic acid / Kawamoto H., Okazaki M., Sata H., Kawanishi H.

3. Байбакова, О. В. Химическая обработка плодовых оболочек овса для синтеза биоэтанола / О. В. Байбакова // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 2. – С. 71–74.

4. Протопопов, А. В. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины / А. В. Протопопов, В. В. Коньшин, М. М. Чемерис // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2, Т. 1. – С. 129–131.

5. Протопопов, А. В. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы / А. В. Протопопов, В. В. Коньшин // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 225–228.

Протопопов А.В., к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», тел.: 89609468486, e-mail: a_protoporov@mail.ru.

Клевцова М.В., аспирант кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», тел.: 89059850068, e-mail: ms.mariffka@mail.ru.

Бобровская С.А., студент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

Ворошилова А.В., студент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».