

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ ИЗ ОБОЛОЧКИ ОВСА

М.В. Клевцова, А.В. Протопопов

В данной работе исследуется химическая модификация оболочки овса бензойной и сульфосалициловой кислотами путем ацилирования с целью получения сложных эфиров целлюлозы. Проведен сравнительный анализ ацилирующих систем и выбрана оптимальная для получения сложных эфиров целлюлозы. Приведена характеристика полученных сложных эфиров целлюлозы с бензойной и сульфосалициловой кислотами на основе данных световой микроскопии.

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

ВВЕДЕНИЕ

Основное сырье для получения сложных эфиров целлюлозы – древесина, переработка которой является одновременно капиталоемкой, энергоемкой и экологически небезопасной отраслью с большим количеством отходов. Компенсировать недостаток древесины возможно путем ее полной или частичной замены на недревесное сырье, например, плодовые оболочки овса. Переработка такого сырья потребует значительно меньше энергозатрат, так как плодовые оболочки овса – природный коротковолокнистый материал не требует дополнительного измельчения. Зерноперерабатывающий завод со средней производительностью может давать в качестве отходов до 80 т/га плодовых оболочек овса, что позволит наряду с древесиной частично восполнить спрос на целлюлозу для химической промышленности. В последнее время многие исследователи из различных стран мира занимаются поиском способа масштабной переработки и утилизации оболочки овса при минимальных энергозатратах и загрязнении окружающей среды.

Таким образом, перспективным направлением рационального природопользования является достаточно полная переработка (или утилизация) отходов зерноперерабаты-

вающей промышленности.

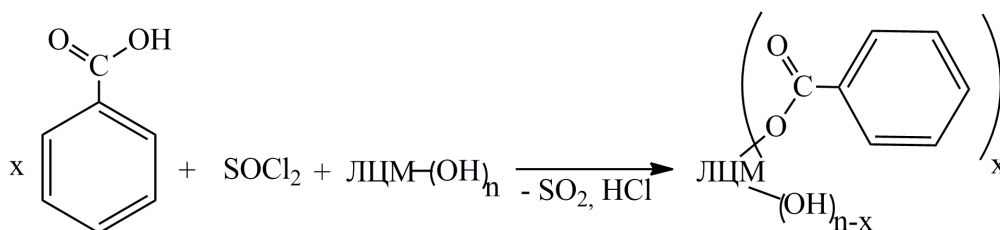
В данной работе исследуется химическая модификация оболочки овса бензойной и сульфосалициловой кислотами с целью получения продуктов, пригодных для дальнейшей переработки в различных сферах строительной, нефтеперерабатывающей промышленности, в производстве изделий из пластмасс и эластомеров, а также в медицине [1–3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для синтеза сложных эфиров целлюлозы бралась оболочка овса после лущения. Поскольку данный отход содержит большое количество аминокислот, белков и олигосахаридов, для их удаления проводилась предварительная экстракция горячей водой. Синтезы проводили как с проэкстрагированной оболочкой овса, так и с подвергнутой предгидролизу, в ходе которого удалялись гемицеллюлозы.

На первом этапе нашей работы нами был проведен выбор ацилирующей смеси в разных системах в избытке тионилхлорида с применением серной кислоты, хлорида алюминия, толуола в качестве катализаторов, а также без применения катализатора.

Суммарно процесс ацилирования можно представить схемой реакции:



Синтезы проводились при температуре 55 °С с варьированием времени проведения синтеза от 2 до 5 часов. Полученные продукты осаждали в толуол и промывали толуолом (для бензоатов) и диэтиловым эфиром (для сульфосалицилатов), затем высушивали до постоянной массы [4–6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью установления 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. Данные расчетов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Степень замещения в сульфосалицилатах целлюлозы

Название синтеза	Время, ч		
	2	3	5
ССО	0,61	0,67	0,02
ССОА	0,84	0,62	0,2
ССОС	2,06	1,03	1,09
СОП	1,04	0,64	0,78

Примечание: ССОС – с применением серной кислоты; ССОА – с применением хлорида алюминия; ССО – без катализаторов; СОП – с предгидролизованной оболочкой овса.

Как свидетельствуют полученные результаты, наиболее высокая степень замещения при ацилировании оболочки овса бензойной кислотой достигается в среде «тионилхло-

рид – серная кислота». Для продуктов, полученных модифицированием оболочки овса сульфосалициловой кислотой высокая степень замещения достигается в тех же условиях.

Таблица 2 – Степень замещения в бензоатах целлюлозы

Название синтеза	Время, ч		
	2	3	5
ОС	0,73	0,68	0,59
ОА	0,35	0,29	0,39
ОТ	0,40	0,38	0,69
НГО	0,50	0,68	0,60

Примечание: ОС – с применением серной кислоты; ОА – с применением хлорида алюминия; ОТ – с применением толуола; НГО – негидролизованная оболочка овса без катализаторов.

Образование сложноэфирной связи подтверждается и исследованием продуктов методом ИК-спектроскопии (рисунки 1, 2). Для полученной модифицированной целлюлозы можно отметить наличие полос поглощения в области 3600–3200 см⁻¹, характерных для валентных колебаний ОН-групп. На всех ИК-спектрах присутствует полоса поглощения в области 1730–1750 см⁻¹, характерная для валентных колебаний СО-групп в сложных эфирах целлюлозы.

Полоса поглощения сложной эфирной группы для сульфосалицилатов имеет большую степень интенсивности в среде «тионилхлорид – сульфосалициловая кислота – тионилхлорид». Также наибольшая интенсивность сложноэфирной группы отмечается для бензоатов целлюлозы, полученных в среде тионилхлорида с применением в качестве катализатора серной кислоты.

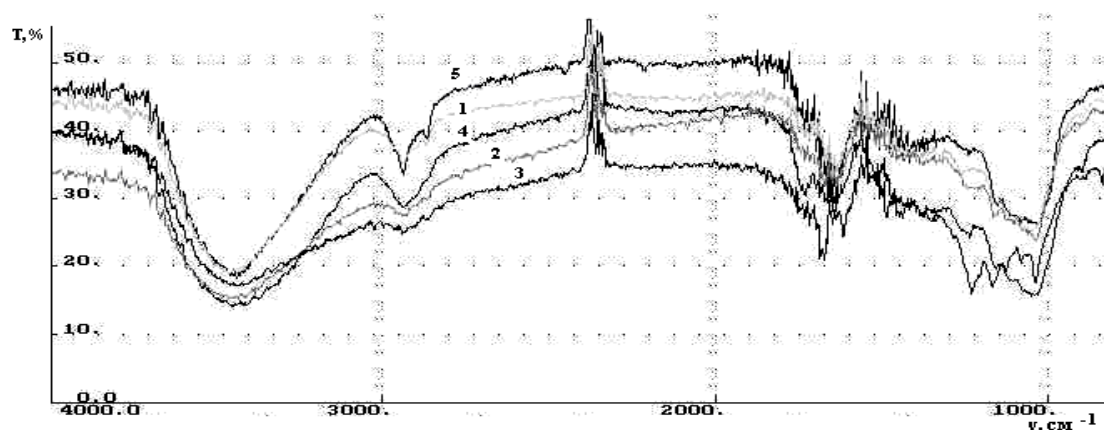


Рисунок 1 – ИК-спектры чистой оболочки овса (1) и модифицированных продуктов целлюлозы сульфосалициловой кислотой с применением катализаторов: 2 – без катализатора; 3 – с хлоридом алюминия; 4 – с предгидролизованной оболочкой овса; 5 – с серной кислотой

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ ИЗ ОБОЛОЧКИ ОВСА

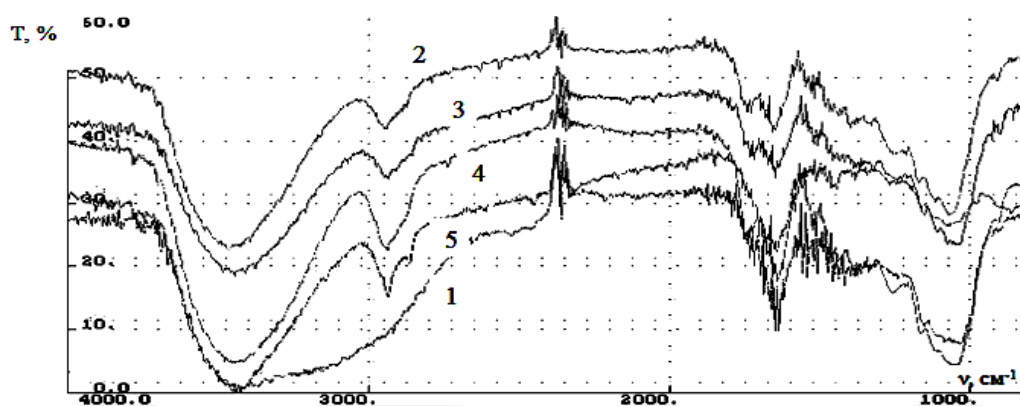


Рисунок 2 – ИК-спектры чистой оболочки овса (1) и модифицированных продуктов целлюлозы бензойной кислотой с применением катализаторов: 2 – без катализатора; 3 – с хлоридом алюминия; 4 – с серной кислотой; 5 – с толуолом

Полученные продукты были проанализированы на содержание остаточного лигнина. Содержание лигнина в исходной оболочке овса составляет 28,5 %, после проведения предгидролиза содержание остаточного лигнина увеличилось до 45,5 %. Количество лигнина в полученных продуктах ацилирования составляет от 5 до 9 %, что практически соответствует содержанию лигнина в технической целлюлозе [7, 8].

После проведения анализа на содержание связанной кислоты, определяли степень полимеризации омыленной целлюлозы, что соответствует степени полимеризации полученных сложных эфиров целлюлозы. Степень полимеризации составляет от 200 до 1400 и уменьшается при увеличении температуры и времени проведения синтеза.

Методом оптической спектроскопии показано изменение структуры и цветовой окраски продуктов ацилирования по сравнению с исходными продуктами рисунки 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). Полученные продукты исследованы методом оптической спектроскопии с применением микроскопа Микромед 200. Получены фотографии продуктов при двухкратном увеличении. Для оболочки овса наблюдаются кристаллоподобные структуры упорядоченного вида белого цвета. На фотографии предгидролизованной оболочки овса можно наблюдать структуру в виде стебля с вкраплениями микрокристаллической целлюлозы. Для продукта взаимодействия оболочки овса с сульфосалициловой кислотой наблюдается образование игловидных кристаллических структур более темного цвета по сравнению с исходной оболочкой овса. Для продуктов взаимодействия оболочки овса с сульфосалициловой кислотой в присутствии хлорида алюминия и серной кислоты, а также продук-

та предгидролизованной оболочки овса наблюдаются игловидные кристаллические структуры черного цвета.



Рисунок 3 – Микрофотография исходной оболочки овса

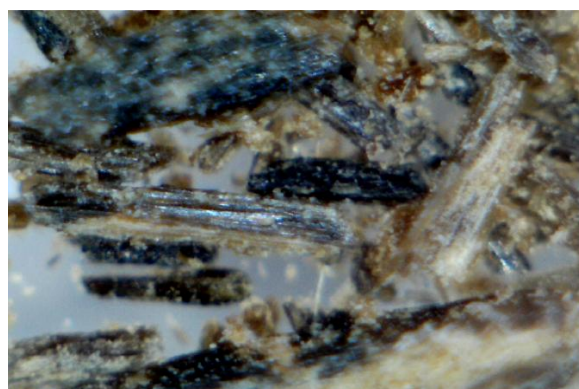


Рисунок 4 – Микрофотография продукта ацилирования оболочки овса сульфосалициловой кислотой в присутствии хлорида алюминия (III)

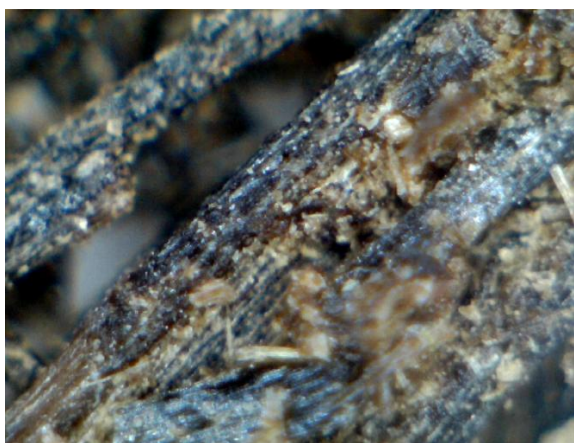


Рисунок 5 – Микрофотография продукта ацилирования оболочки овса бензойной кислотой в присутствии хлорида алюминия (III)



Рисунок 8 – Микрофотография предгидролизованной оболочки овса

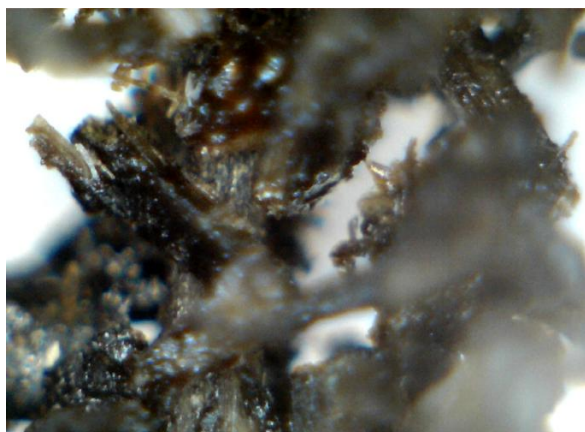


Рисунок 6 – Микрофотография продукта ацилирования оболочки овса бензойной кислотой в присутствии серной кислоты



Рисунок 9 – Микрофотография продукта ацилирования предгидролизованной оболочки овса сульфосалициловой кислотой

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены сложные эфиры целлюлозы с сульфосалициловой и бензойной кислотами, что доказано методом ИК-спектроскопии. Степень замещения в полученных сложных эфирах целлюлозы составила:

- с сульфосалициловой кислотой – от 0,44 до 9,63 % от массы продукта;
- с бензойной кислотой – от 0,29 до 73 % от массы продукта.

В качестве катализатора применялась серная кислота. Из ряда растворителей именно с серной кислотой отмечается наибольшая степень замещения в сложных эфирах целлюлозы.



Рисунок 7 – Микрофотография продукта ацилирования оболочки овса сульфосалициловой кислотой в присутствии серной кислоты

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hussain, M. A. Cellulose. First report on a new esterification method for cellulose / M. A. Hussain, T. Liebert, T. Heinze // Polym. News. 2004. – № 1, Vol. 29. – P. 14–17.
2. Байбакова, О. В. Химическая обработка плодовых оболочек овса для синтеза биоэтанола / О. В. Байбакова // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 2. – С. 71–74.
3. Денисова, М. Н. Способ получения целлюлозы многократной варкой легковозобновляемого сырья в гидротропном растворе / М. Н. Денисова, И. Н. Павлов // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 2. – С. 131–134.
4. 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.
5. Протопопов, А. В. Ацилирование древесины осины и целлюлозы п-аминобензойной кислотой в трифторуксусной кислоте и тионилхлориде / А. В. Протопопов, В. В. Коньшин, М. М. Чемерис // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, Вып. 10. – С. 1748–1749.

6. Протопопов, А. В. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины осины ароматическими карбоновыми кислотами / А. В. Протопопов, В. В. Коньшин, Н. А. Чемерис, М. М. Чемерис // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, Вып. 7. – С. 1539–1543.

7. Protopopov, A. V. Chemical modification of lignins by amino acids / A. V. Protopopov, M. V. Klevtsova, V. V. Konshin, D. D. Efrushin // Chemistry of Natural Compounds – Springer. – 2015. – № 51. – P. 934–936 (DOI 10.1007/s10600-015-1451-0).

8. Efrushin, D. D. Modification of technical lignins by carboxylic acids / D. D. Efrushin, V. V. Konshin, A. V. Protopopov, A. A. Beushev // Chemistry of Natural Compounds. – Springer. – 2015. – № 51. – P. 1007–1008 (DOI 10.1007/s10600-015-1451-0).

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

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