

УДК 661.728.855

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

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

656038, Барнаул, пр. Ленина, 46

* e-mail: a_protopopov@mail.ru**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛОДОВОЙ ОБОЛОЧКИ ОВСА АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ**

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

Ключевые слова: сложные эфиры целлюлозы, кинетика ацилирования, отходы зернопереработки.

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 окружающую среду. В последнее десятилетие многие ученые мира посвящают свои исследования модификации отходов растительного происхождения при минимальных энергозатратах и загрязнении окружающей среды [1, 2].

Одним из крупнотоннажных отходов зерноперерабатывающей промышленности является, в частности, оболочка овса. Синтез 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 синтеза модифицированных продуктов целлюлозы – возможность использования фракций без дополнительной механической подготовки.

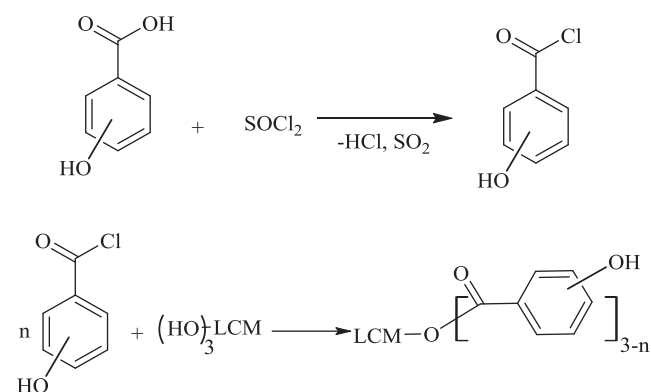
В качестве сырья для проведения данной НИР использовалась оболочка овса. Ежегодно в Алтайском крае выращивается и перерабатывается более 500 000 тонн овса. Накапливаемый на зерноперерабатывающих предприятиях отход оболочки овса в данное время не имеет существенного применения. У зерноперерабатывающих предприятий имеется большой интерес по утилизации и комплексной переработке получаемых отходов.

В данной работе исследуется химическая модификация предгидролизованной оболочки овса

(лигно-целлюлозный материал) мета- и орто-оксибензойной 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. Актуальность данного исследования заключается в том, что получение сложных эфиров целлюлозы позволит вовлечь получаемые отходы переработки овса в производственный цикл получения материалов различного назначения.

Ацилирование проводили, варьируя время синтеза в пределах 1-5 часов в диапазоне температур 25-55⁰С. Продукт выделяли из реакционной смеси добавлением осадителя.

Схема реакции представлена ниже:



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

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.

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 увеличивается. Уже при продолжительности синтеза 1 час получается однозамещенный сложный эфир целлюлозы. Увеличение продолжительности до 5 часов позволяет получить полуторазамещенный 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 1730-1750 см^{-1}) в полученных продуктах. Анализ ацилированных продуктов методом ИК – спектроскопии показал наличие полос поглощения в области 3600-3400 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 - 1750 см^{-1} , характерная для валентных колебаний СО – групп в сложных эфирах, увеличивает свою интенсивность с увеличением времени синтеза. Присутствие полос поглощения в областях 1610 – 1450 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 [3, 4].

В предлагаемых условиях реакции наблюдались линейные зависимости между $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ и $\ln t$ (коэффициент корреляции составил 0,97-0,99) на основании которых в дальнейшем определялась константа скорости реакции (K) с использованием метода Саковича.

Таблица 2. Константы скорости реакции ацилирования лигноцеллюлозного материала

Ароматическая карбоновая кислота, входящая в состав ацилированного ЛЦМ	Константа скорости (K), с^{-1} , при температуре, °С			
	25	35	45	55
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. Для этого строили график в координатах $\ln(K_h/T_k)$ от $1/T$ и впоследствии рассчитывали энтальпию и энтропию активации.

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 ΔG^\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
<i>o</i> -оксибензойная	113,1	$3,46 \cdot 10^{-3}$	113,1
<i>m</i> -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 *m*-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 *o*-оксибензойной кислотой, по-видимому, способствует разрыхленности активированного комплекса.

Бобровская Светлана Александровна, студент 3-го курса направления Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Ворошилова Алена Вадимовна, студент 3-го курса направления Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Клевцова Марина Владимировна, аспирант кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Протопопов Андрей Валентинович, к.х.н., доцент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», Россия, Барнаул

Литература

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 aromatic carboxylic acid / Kawamoto H., Okazaki M., Sata H., Kawanishi H.
3. А.В. Протопопов. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины / А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, - 2006, - № 2 - Т.1.- С. 129-131.
4. А.В. Протопопов. Модифицирование древесины осины с целью получения *m*-аминобензоатов целлюлозы / А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, - 2010, - № 3. - С. 225-228.

Bobrovskaya Svetlana Alexandrovna, Voroshilova Alena Vadimovna, Klevtsova Marina Vladimirovna, Protopopov Andrey Valentinovich *

Polzunov Altai State Technical University., Barnaul, Russia
656038, Barnaul, Lenina ave., 46

* E-mail: a_protopopov@mail.ru

CHEMICAL MODIFICATION OF THE FRUIT COAT OATS AROMATIC HYDROXY ACIDS

Abstract

This paper examines obtain cellulose esters of ortho- and thionyl metaoksibenzoynymi acids in the medium. The kinetics of acylation predgidrolizovannoy shell oats and calculated thermodynamic parameters of transition complex.

Key words: cellulose esters, acylation, grain processing waste.