

УДК 661.728.855

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

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

656038, Барнаул, пр. Ленина, 46

* e-mail: a_protopopov@mail.ru

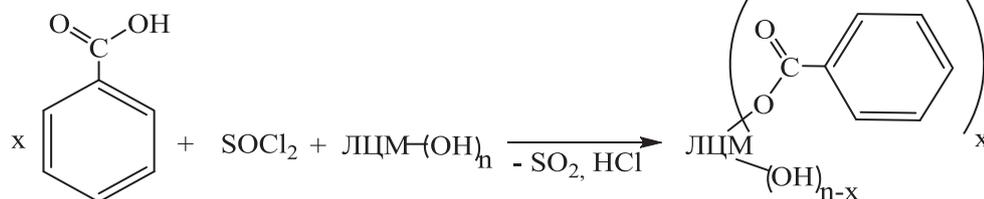
ВЫБОР АЦИЛИРУЮЩЕЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ ИЗ ОБОЛОЧКИ ОВСА

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 синтеза 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.

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 [1].

Таким образом, перспективным направлением рационального природопользования является достаточно полная переработка (или утилизация) отходов зерноперерабатывающей промышленности.



Синтезы проводились в среде тионилхлорида при температуре 55°C 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.

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.

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 подвергшейся предгиролизу, в ходе которого удалялись гемицеллюлозы.

На первом этапе 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:

С целью установления количества прореагировавших гидроксильных групп в целлюлозе определялось содержание связанных кислот методом потенциометрического титрования [2]. 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
	Степень замещения		
ССО	0,61	0,67	0,02
ССОА	0,84	0,62	0,20
ССОС	2,06	1,03	1,09
СОП	1,04	0,64	0,78

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

Таблица 2. Степень замещения в бензоатах целлюлозы

Название синтеза	Время, ч		
	2	3	5
	Степень замещения		
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

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

Как свидетельствуют полученные результаты, наиболее высокая степень замещения при ацилировании оболочки овса бензойной кислотой достигается в среде «тионилхлорид – серная кислота» (ССОС и ОС соответственно в таблицах 1 и 2). Для продуктов, полученных модифицированием оболочки овса сульфосалициловой кислотой высокая степень замещения достигается в тех же условиях.

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.

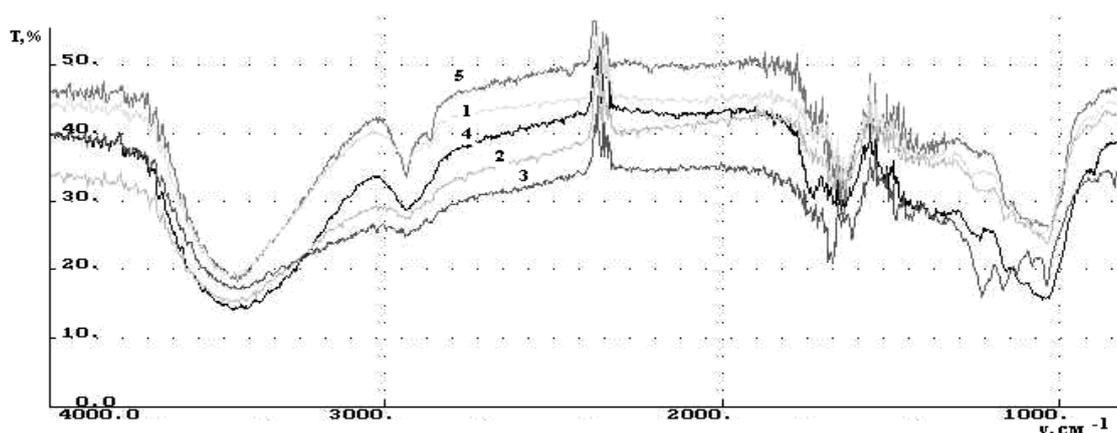


Рис. 1. ИК-спектры чистой оболочки овса (1) и модифицированных продуктов целлюлозы сульфосалициловой кислотой с применением катализаторов: 2 – без катализатора; 3 – с хлоридом алюминия; 4 – с предгидролизованной оболочкой овса; 5 – с серной кислотой

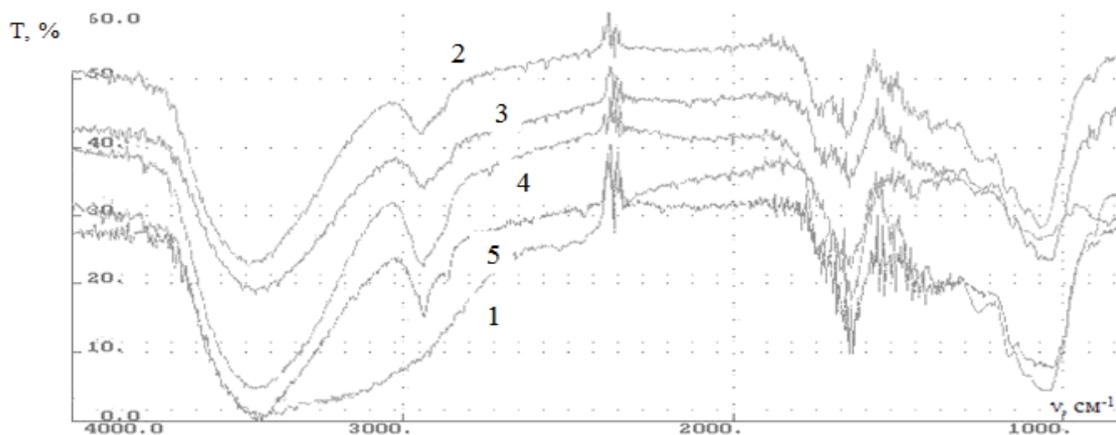


Рис. 2 – ИК-спектры чистой оболочки овса (1) и модифицированных продуктов целлюлозы бензойной кислотой с применением катализаторов: 2 – без катализатора; 3 – с хлоридом алюминия; 4 – с серной кислотой; 5 – с толуолом.

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.

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.

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

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

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

Литература

1. Hussain Muhammad Ajaz. Cellulose. First report on a new esterification method for cellulose /Hussain Muhammad Ajaz, Liebert Tim, Heinze Thomas. // Polym. News - N 1 – 2004 - V.29 - P.14-17.
2. А.В. Протопопов. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы / А.В. Протопопов, В.В. Коньшин // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, - 2010, - № 3. - С. 225-228.

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

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

* E-mail: a_protopopov@mail.ru

CHOICE ACYLATING MIXTURE TO OBTAIN A CELLULOSE ESTER WITH SULPHO AND BENZOIC ACID FROM THE SHELL OATS

Abstract

In this paper we study the chemical modification of oats shell benzoic and sulpho-acids by acylation to produce cellulose esters. A comparative analysis of acylating systems and choose the best for cellulose esters. The characteristic of the obtained cellulose esters with benzoic acid and sulfosalicylic data based on light microscopy.

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