

УДК 661.728.862/863

DOI: 10.15372/KhUR20170316

Гидротропная целлюлоза и нитраты целлюлозы из плодовых оболочек овса

М. Н. ДЕНИСОВА

*Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН,
Бийск, Россия**E-mail: aniram-1988@mail.ru*

(Поступила 08.04.16)

Аннотация

Исследованы основные характеристики целлюлозы, полученной гидротропным способом из плодовых оболочек овса. Показано, что отбелка образца технической целлюлозы способствует концентрированию целлюлозы и удалению большей части нецеллюлозных компонентов в продукте. В условиях получения высокорастворимых нитратов целлюлозы синтезированы образцы эфиров, близкие по основным характеристикам к лакомастичным коллоксилинам. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризованы волокна целлюлозы плодовых оболочек овса и полученных из нее нитратов. Методом ИК-спектроскопии установлено, что по основным полосам поглощения гидротропная целлюлоза идентична целлюлозе из традиционных видов растительного сырья. Показано, что полученные эфиры являются нитратами целлюлозы.

Ключевые слова: плодовые оболочки овса, гидротропная целлюлоза, отбелка, нитрование, нитраты целлюлозы, растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достигнуты определенные успехи в комплексной переработке нетрадиционного растительного сырья: разработаны различные способы получения целлюлозы из отходов сельскохозяйственного производства, изучены состав и свойства полупродуктов и целевых продуктов [1–3]. При этом особую важность имеют подходы, отвечающие принципам “зеленой химии”. Как следствие, наибольшее распространение получили такие делигнифицирующие агенты и реактивы, как кислород, пероксид водорода, гидротропные соединения [1–4].

Именно гидротропные реагенты позволяют максимально использовать растительное сырье, т. е. одновременно получать из него целлюлозу и лигнин [3, 4]. Достоинство гидротропного способа заключается в использовании экологичес-

ки безопасного соединения – бензоата натрия, известного как пищевая добавка Е 211.

Исследованы возможности дальнейшего использования гидротропной целлюлозы из недревесного растительного сырья в получении сложных эфиров целлюлозы [5, 6]. Гидротропным способом выделена целлюлоза из мискантуса, проведены ее отбелка и дальнейший синтез с получением нитратов целлюлозы с показателями, близкими к коллоксилину высоковязкому [5].

Цель настоящей работы – выделение гидротропной целлюлозы из плодовых оболочек овса, последующее ее нитрование и исследование основных характеристик полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили отходы переработки овса из различных хозяйств Бий-

ского района, предоставленные ЗАО “Бийский элеватор”.

Фруктовые оболочки овса (*Avena sativa*) имеют соломенно-желтый цвет, окружают все зерно (семя), однородны по составу, а благодаря небольшому размеру частиц (до 10 мм) их можно использовать для выделения целлюлозы без предварительного измельчения.

Перед работой сырье промывали горячей водой (50–60 °С) с целью удаления белковой муки, отжимали и высушивали при комнатной температуре до влажности 9–10 %.

Фруктовые оболочки овса имеют следующий химический состав, мас. %: целлюлоза (по Кюршнеру) 44,7, лигнин 18,1, пентозаны 30,8, зола 4,6, экстрактивные вещества 1,0.

Гидротропную делигнификацию проводили в универсальном термобарическом устройстве с вместимостью реакционной камеры 2,3 л. Подготовленную навеску фруктовых оболочек овса закладывали в реакционную камеру аппарата и заливали 35 % раствором бензоата натрия (Fooding Group Ltd., Китай). Гидромодуль процесса равен 10 : 1. Установку герметизировали, нагревали при перемешивании до заданной температуры. Делигнификацию проводили в следующем режиме: подъем температуры до 180 °С – 40 мин, варка при 180 °С – 4 ч. По завершении процесса варки реакционную массу охлаждали, выгружали из камеры, отжимали от отработанного варочного раствора, промывали свежей порцией гидротропного раствора (гидромодуль 20 : 1) и далее водой до обесцвечивания промывных вод. Сушили продукт при температуре 20–25 °С до влажности 6–8 %. После сушки определяли выход и основные физико-химические характеристики образцов технической целлюлозы (табл. 1).

Отбелка технической целлюлозы проведена с применением H_2O_2 в щелочной среде

(рН 10–11) [3]. Полученная белая целлюлоза высушена при температуре 20–25 °С до влажности 6–8 % и проанализирована по основным характеристикам (см. табл. 1).

Основные характеристики полученных образцов целлюлозы (массовые доли α -целлюлозы, лигнина, пентозанов, золы, экстрактивных веществ) определяли по стандартным методикам анализа [7].

Нитрование белой целлюлозы фруктовых оболочек овса с влажностью не более 5 % проведено в смеси, содержащей HNO_3 и H_2SO_4 , с добавлением 14 % H_2O [5]. Для полученных образцов нитратов целлюлозы определены выход и основные характеристики: массовая доля азота (ферросульфатным методом), вязкость 2 % раствора нитратов целлюлозы в ацетоне, растворимость в спиртоэфирной смеси по стандартам, принятым в отрасли.

Все эксперименты проведены от двух до пяти раз, за конечный результат принято среднее арифметическое проведенных экспериментов.

Образцы гидротропной целлюлозы фруктовых оболочек овса и нитратов целлюлозы были исследованы методами растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL GSM 840 (Япония) после напыления Pt с толщиной слоя 1–5 нм и ИК-спектроскопии на спектрометре Infracum FT-801 (Россия) в диапазоне от 500 до 4000 cm^{-1} в таблетках с KBr (соотношение 1 : 50).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фруктовые оболочки овса рассматривают как пентозансодержащий источник, в котором массовая доля пентозанов составляет 30 %. Тем не менее содержание целлюлозы в них достигает 45 %, что также позволяет использовать это сырье для получения целлюлозы.

ТАБЛИЦА 1

Выход и характеристики образцов технической и белой целлюлозы из фруктовых оболочек овса, полученных гидротропным способом

Целлюлоза	Выход*, %	Массовая доля, %				
		α -Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны	Зола	Экстрактивные вещества
Техническая	43,7	82,5	6,7	7,4	3,0	0,3
Белая	37,9	91,6	1,5	5,6	1,0	0,1

* В пересчете на абсолютно сухое сырье.

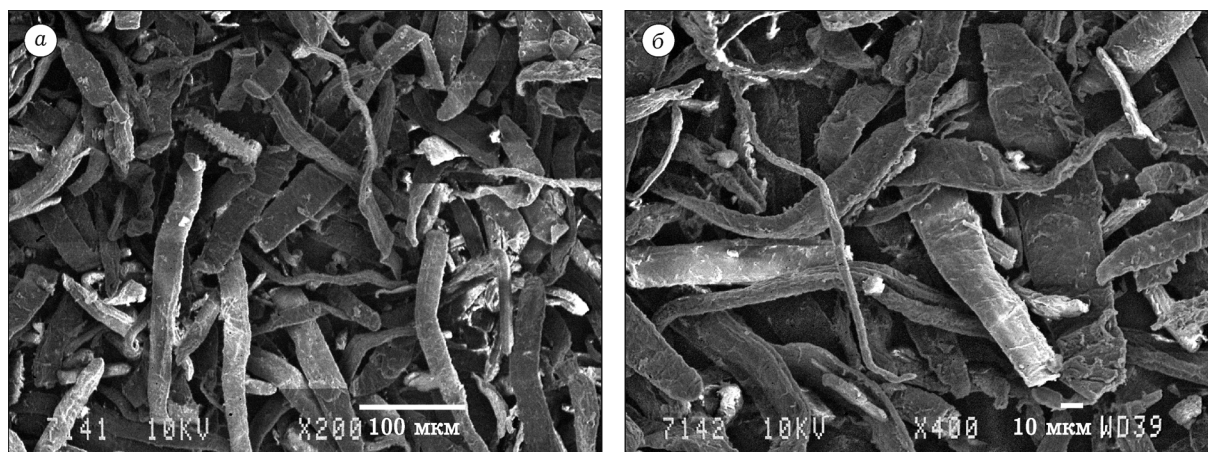
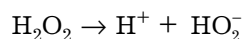


Рис. 1. Фотография растровой электронной микроскопии волокон белой целлюлозы из плодовых оболочек овса. Ув. 200 (а) и 400 (б).

Условия проведения гидротропной делигнификации способствуют гидролизу лигнуглеводной матрицы, в результате чего массовая доля пентозанов снижается с 31 % в исходном сырье до 7 % в технической целлюлозе (см. табл. 1). Катализатором этого процесса выступают органические кислоты – продукты гидролиза полисахаридов плодовых оболочек овса (рН процесса изменяется с рН 8.6 до рН 4.9). Гидротропное действие реагента направлено на лигнин, в результате чего в полученной целлюлозе массовая доля лигнина достигает 7 %, золы – на уровне 3 %.

Отбеливающее действие пероксида водорода основано на электролитической диссоциации на ионы [8]:



Полагают, что активным белящим реагентом выступает гидропероксильный ион HO_2^- . При отбелке пероксидом водорода добавляют гидроксид натрия, силикат натрия и сульфат магния [8].

Отбелка пероксидом водорода позволила удалить большую часть нецеллюлозных компонентов, содержащихся в технической целлюлозе (см. табл. 1). Выход целлюлозы снизился на 13 %. В процессе отбелки произош-

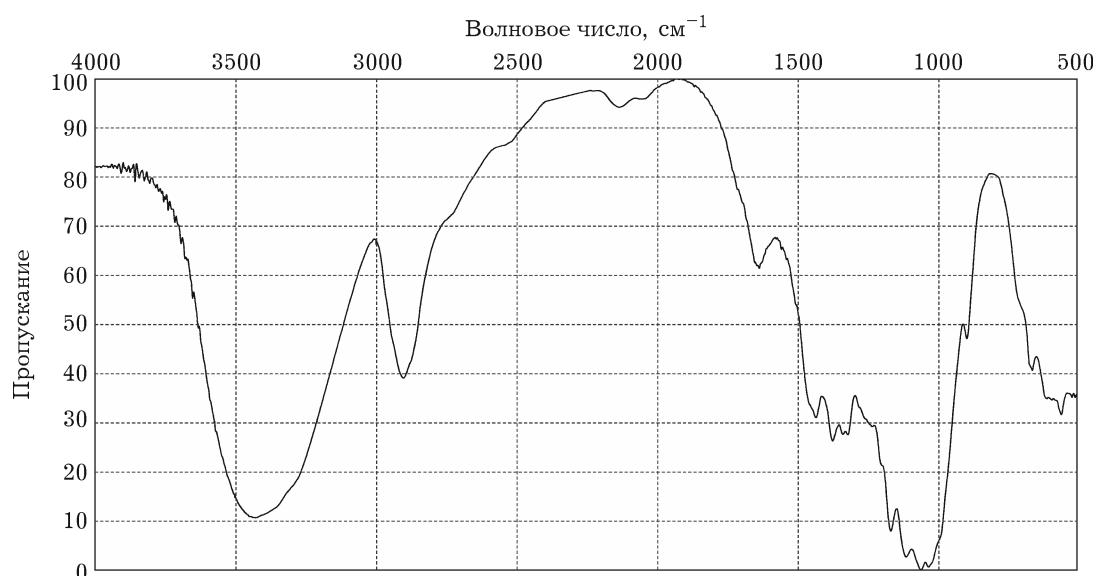


Рис. 2. ИК-спектр белой целлюлозы из плодовых оболочек овса.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики образцов нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса и лакомастичного коллоксилина

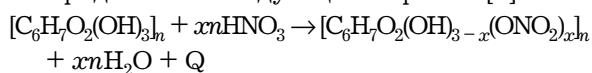
Образцы	Массовая доля азота, %	Вязкость, мПа · с	Растворимость в спирто-эфирной смеси, %
Нитраты целлюлозы	11,45	4	93
Лакомастичный коллоксилин	10,66–12,41	3,7–15,8	–

ло концентрирование целлюлозы до 92 % и значительное снижение массовой доли лигнина (до 1,5 %).

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 1), основная масса беленой целлюлозы плодовых оболочек овса представлена волокнами лентообразной формы с продольными размерами волокон от 80 до 300 мкм, поперечными – от 5 до 40 мкм.

Исследование целлюлозы методом ИК-спектроскопии показало (рис. 2), что в ИК-спектре целлюлозы плодовых оболочек овса имеются основные полосы поглощения, характерные для традиционных видов растительного сырья [9]: 3000–3700 см⁻¹ – валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь; ~2900 см⁻¹ – ассиметричные валентные колебания связей С–Н в метиленовых группах; ~1643 см⁻¹ – деформационные колебания ОН-групп воды; 1300–1400 см⁻¹ – деформационные колебания групп СН₂, ОН в СН₂ОН; 1000–200 см⁻¹ – валентные колебания групп С–О; 600–700 см⁻¹ – колебания пиранозного кольца.

Нитрование образцов гидротропной целлюлозы плодовых оболочек овса проведено в стандартных для хлопковой целлюлозы условиях [10]. Схему реакции этерификации можно представить следующим образом [9]:



где x – степень замещения (этерификации); n – число нитратных групп на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы.

Для получения высокорастворимых нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса проведены эксперименты по нитрованию образцов беленой целлюлозы плодовых оболочек овса в серно-азотной смеси, содержащей 14 % H₂O. Характеристики полученных образцов нитратов целлюлозы приведены в табл. 2.

Полученные нитраты гидротропной целлюлозы плодовых оболочек овса характеризуются полной растворимостью в 2 % растворе ацетона. Выход нитратов целлюлозы плодовых оболочек овса составил 130 %. Массовая доля азота равна 11,45 %, что соответствует степени замещения 2,09.

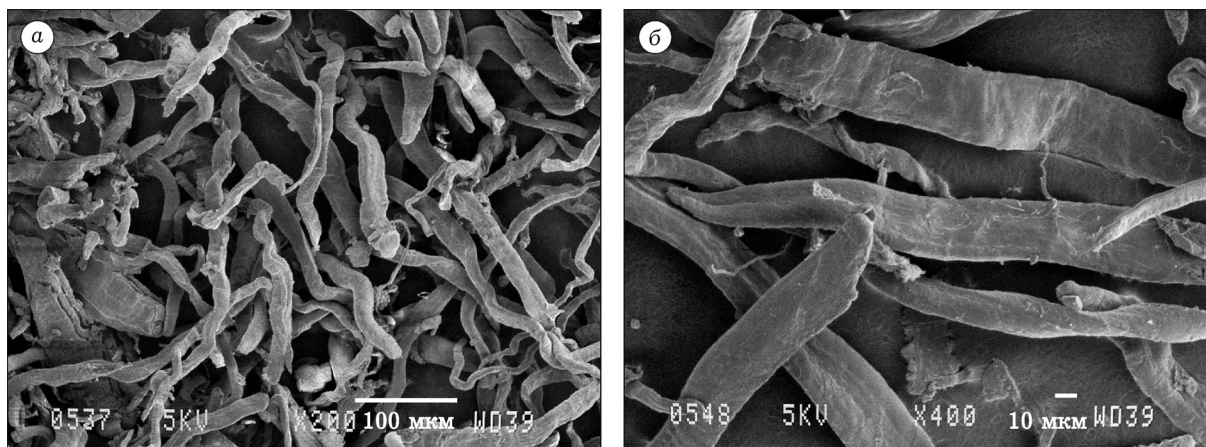


Рис. 3. Фотография растровой электронной микроскопии волокон нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса. Ув. 200 (а) и 400 (б).

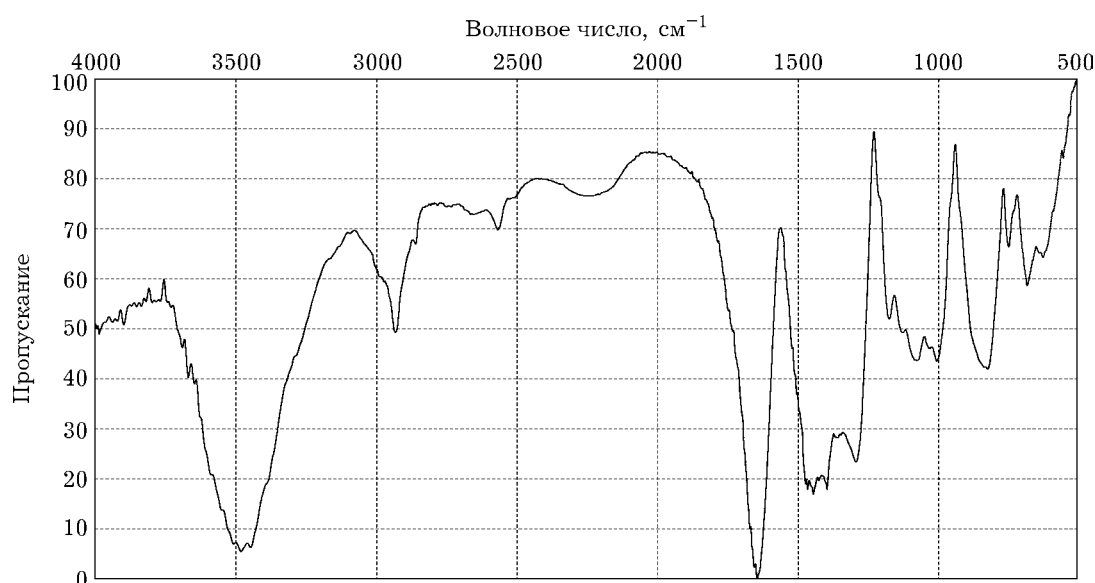


Рис. 4. ИК-спектр нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса.

Помимо характеристик синтезированных образцов нитратов из целлюлозы плодовых оболочек овса в табл. 2 приведены данные для лакомастичного коллоксилина [9]. Видно, что они близки между собой, следовательно, синтезированные нитраты можно использовать в производстве мастики, нитролаков, нитропленки и строительных линолеумов.

Методом растровой электронной микроскопии показано изменение структуры волокон нитратов целлюлозы (рис. 3) по сравнению с волокнами исходной целлюлозы (см. рис. 1). Волокна нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса сохранили лентообразную форму и в то же время увеличились в объеме. Продольные размеры волокон нитратов целлюлозы находятся в том же диапазоне, что и размеры волокон целлюлозы – от 100 до 300 мкм, увеличение объема можно проследить по возрастанию поперечных размеров волокон – от 10 до 60 мкм.

Получение нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса доказано методом ИК-спектроскопии. На рис. 4 приведен ИК-спектр нитрата целлюлозы из плодовых оболочек овса. Выделяется присутствие основных полос поглощения, характерных для нитратов целлюлозы из хлопка [9, 11]: 3200–3700 см^{-1} – полоса поглощения непроэтерифицированных гидроксильных групп, что свидетельствует о

неполном замещении нитрата целлюлозы (степень замещения 2.09); $\sim 1632 \text{ см}^{-1}$ – ассиметричные валентные колебания нитрогруппы у C_2 и C_3 элементарного глюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы; $\sim 1279 \text{ см}^{-1}$ – симметричные валентные колебания групп NO_2 ; ~ 677 , ~ 743 и $\sim 817 \text{ см}^{-1}$ – плоскостные деформационные, внеплоскостные маятниковые и валентные колебания нитроэфирных групп соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований из плодовых оболочек овса выделены образцы гидротропной целлюлозы с массовой долей лигнина до 7%. Последующая отбелка образцов технической целлюлозы привела к концентрированию целлюлозы в продукте до 92% и к снижению массовой доли лигнина до 1.5%. Дальнейшее нитрование целлюлозы в условиях получения высокорастворимых эфиров целлюлозы позволило синтезировать образцы нитратов целлюлозы, близкие по характеристикам к лакомастичным коллоксилинам. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризованы волокна исходной целлюлозы и нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса. Методом ИК-спектроскопии

установлено получение целлюлозы из плодовых оболочек овса и нитратов на ее основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта по программе “УМНИК 15-11” (договор № 8494ГУ/2015 от 16.12.2015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пен Р. З., Каретникова Н. В., Вшивкова И. А., Антонова Г. Ф. // *Химия раст. сырья*. 2013. № 2. С. 31–35.
- 2 Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е., Кузнецова С. А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49, № 4. С. 541–551.
- 3 Денисова М. Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья: дис. ... канд. техн. наук. Бийск, 2014. 137 с.
- 4 Gabov K., Fardim P., Gomes F. // *Bioresouces*. 2013. Vol. 8, No. 3. P. 3518–3531.
- 5 Корчагина А. А., Денисова М. Н., Будаева В. В., Золотухин В. Н. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 5. С. 461–468.
- 6 Денисова М. Н., Огиенко А. Г., Будаева В. В. // *Химия раст. сырья*. 2012. № 4. С. 19–27.
- 7 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: *Экология*, 1991. С. 73–74, 106–108, 176–179, 184–187.
- 8 Непенин Н. Н., Непенин Н. Ю. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. М.: *Экология*, 1994. 592 с.
- 9 Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. ч. II. СПб.: НПО “Профессионал”, 2006. 1142 с.
- 10 Закощиков А. П. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950. 359 с.
- 11 Коваленко В. И., Сопин Г. М., Храпковский Г. М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. Минск: Наука, 2005. 213 с.