

УДК 661.728.862/863

Синтез производных гидротропной целлюлозы

А. А. КОРЧАГИНА, М. Н. ДЕНИСОВА, В. В. БУДАЕВА, В. Н. ЗОЛОТУХИН

*Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН,
ул. Социалистическая, 1, Бийск 659322 (Россия)**E-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru*

(Поступила 07.05.14; после доработки 19.05.14)

Аннотация

Исследованы свойства облагороженных гидротропных целлюлоз и нитратов целлюлозы, синтезированных с использованием промышленной серно-азотной смеси. Несмотря на высокое содержание нецеллюлозных компонентов, полученные образцы нитратов целлюлозы по характеристикам близки к коллоксилину высоковязкому. Методом ИК-спектроскопии установлено, что гидротропная целлюлоза по характеристическим частотам идентична классической целлюлозе, а продукты ее синтеза представляют собой нитраты целлюлозы. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризована морфология гидротропной целлюлозы и ее нитратов.

Ключевые слова: мискантус, гидротропная целлюлоза, нитрование, нитраты целлюлозы, стабилизация, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза – востребованный продукт многоцелевого назначения. Путем переработки целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья можно получать широкий спектр материалов: бумагу, картон, лакокрасочные материалы, продукты спецназначения (порох, ракетное топливо) и др.

Основными сырьевыми источниками целлюлозы служат древесина (содержание целлюлозы 40–50 %) и хлопчатник (95–98 %). В последние годы суммарный годовой объем производства целлюлозы в мире держится на уровне 190–200 млн т. В России крупномасштабное производство целлюлозы ориентировано на древесину. Однако, несмотря на огромные запасы древесины в России и высокое содержание целлюлозы в древесной массе, ее использование для производства целлюлозы серьезно сдерживается высокой стоимостью инфраструктуры, необходимой для освоения лесных массивов, отсутствием эко-

логических технологий выделения целлюлозы из древесины и медленным возобновлением лесных массивов [1].

В этой связи идет активный поиск новых, быстро возобновляемых растительных источников высококачественной целлюлозы для многоцелевого использования. Один из перспективных шагов в этом направлении – введение в агрокультуру новых видов растений, дающих большие урожаи биомассы с высоким содержанием целлюлозы и низким содержанием лигнина. Наряду с известными видами в практику активно внедряются новые растения, в том числе мискантус [2–4]. Это растение рассматривается как перспективный сырьевой источник, который выращивается традиционными методами сельского хозяйства, отличается высокой скоростью накопления целлюлозосодержащей биомассы и высоким содержанием целлюлозы (40–44 %).

Отсутствие в зарубежной литературе данных о нитратах целлюлозы (НЦ) из мискантуса определило актуальность исследований синтеза и свойств НЦ из этого растения.

Данная работа посвящена синтезу НЦ из целлюлозы мискантуса, полученной гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве (УТБ) [5, 6] с последующим облагораживанием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника для получения целлюлозы выбран мискантус китайский (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Anders), предоставленный Институтом цитологии и генетики СО РАН (Новосибирск) урожая 2008 г. [2].

Гидротропную варку мискантуса (М) проводили с использованием УТБ, получали образцы ТЦ-1 и ТЦ-2. Химический состав мискантуса, мас. %: целлюлоза по Кюршнеру 57.4, лигнин 19.1, зола 3.9, пентозаны 23.3. Получение технической целлюлозы (ТЦ) подробно описано в работе [6].

Облагораживание образцов ТЦ-1 и ТЦ-2 проводили по двум схемам, получая образцы ОЦ М-1 и ОЦ М-2 соответственно. Первая схема заключалась в последовательной обработке образца ТЦ М-1 4 % раствором NaOH в течение 4 ч при температуре 90–95 °С (модуль 1 : 20), фильтрации и промывке H₂O, варке в 3 % растворе HNO₃ в течение 5–6 ч при 90–95 °С (модуль 1 : 15), фильтрации и промывке 1 % раствором NaOH, промывке водой, затем 1 % раствором HNO₃ с окончательной промывкой водой.

Вторая схема предполагала последовательную обработку образца ТЦ М-2 0.5 % раствором HNO₃ в течение 5–6 ч при 90–95 °С (модуль 1 : 20), фильтрацию и промывку водой, обработку 4 % раствором NaOH в течение 5–6 ч при 90–95 °С (модуль 1 : 20). Далее проводили фильтрацию и промывку водой, 2 % раствором HNO₃, 1 % раствором NaOH и окончательную промывку водой. Затем образец обрабатывали 0.5 % раствором HNO₃ и промывали водой.

Нитрование образцов ОЦ М проводили обработкой целлюлозы серно-азотной смесью с содержанием воды 14 мас. %. Навеску целлюлозы, предварительно высушенной до влажности не более 5 %, нитровали в одинаковых условиях (состав рабочей кислотной смеси (РКС), температура, продолжительность) при непрерывном перемешивании. Модуль нитрования составил 1 : 25. Полученные образцы НЦ промывали водой до получения нейтральной реакции промывных вод, стабилизировали при повышенных температурах по следующей схеме: варка в воде – 1 ч, в 0.03 % растворе соды – 3 ч, снова в воде – 1 ч. Стабилизацию проводили при постоянном перемешивании. После этого образцы высушивали сначала на открытом воздухе в течение 1 сут, затем в сушильном шкафу при температуре (100±5) °С и анализировали.

Массовую долю азота определяли ферросульфатным методом, который основан на омылении НЦ концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты сульфатом железа (II) до оксида азота (II). В случае избытка NO образуется комплексное соединение [Fe(NO)]SO₄, окрашивающее раствор в желтовато-розовый цвет [7]. Вязкость НЦ определяли по времени истечения 2 % раствора НЦ в ацетоне из капиллярного вискозиметра ВПЖ-1; растворимость в спиртоэфирной смеси – фильтрацией остатка НЦ, нерастворимого в спиртоэфирной смеси, последующей сушкой и взвешиванием. Массовую долю золы определяли по методу, описанному в [8], который включает медленное разложение НЦ концентрированной азотной кислотой при нагревании, последующее сжигание и взвешивание прокаленного остатка. Выходы образцов НЦ рассчитывали по формуле

$$W = (m_{\text{пр}} \cdot 100) / m_{\text{исх}}$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса полученного образца НЦ, г; $m_{\text{исх}}$ – масса образца целлюлозы для нитрования, г.

ТАБЛИЦА 1

Состав и выход образцов ТЦ М, полученных на УТБ при 180 °С в течение 5 ч

Образцы	Массовая доля, %				Выход, %
	α-Целлюлоза	Лигнин	Зола	Пентозаны	
ТЦ М-1	86.0±0.5	7.1±0.1	3.4±0.1	6.2±0.1	45±1
ТЦ М-2	88.0±0.5	6.1±0.1	2.5±0.1	7.3±0.1	42±1

ТАБЛИЦА 2

Характеристики и выход образцов ОЦ М-1 и ОЦ М-2

Образцы	СП	Массовая доля, %			Выход, %
		Лигнин	Зола	Пентозаны	
ОЦ М-1	380±20	1.6±0.1	0.4±0.1	8.7±0.1	31±1
ОЦ М-2	1275±20	1.7±0.1	0.7±0.1	4.5±0.1	29±1

Примечание. СП – степень полимеризации.

ИК-спектры образцов ОЦ М и НЦ М регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Инфралюм-801” (Россия) в диапазоне частот 4000–500 см⁻¹ в таблетках KBr.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) изучали морфологию поверхности волокон синтезированных образцов НЦ на сканирующем электронном микроскопе Jeol GSM 840 (Япония) после напыления платины с толщиной слоя 1–5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидротропный способ переработки растительного сырья относится к нейтральным способам получения целлюлозы и может применяться на любом виде автоклавного оборудования. Характеристики и выходы образцов ТЦ М, полученных гидротропным способом на УТБ, представлены в табл. 1. Образцы ТЦ М представляют собой волокнистую массу серо-коричневого цвета с выходом 42–45 % (в пересчете на исходное абсолютно сухое сырье) и массовой долей α -целлюлозы 86–88 %.

Известно [9, 10], что с повышением реакционной способности целлюлозы реакция ее нитрования протекает легче и быстрее, а продукты реакции получаются более однородными. На реакционную способность влияет степень очистки целлюлозы от сопутствующих компонентов. Нецеллюлозные компоненты, в том числе гемицеллюлозы (особенно пентозаны), затрудняют диффузию реагентов внутрь волокна и вызывают помутнение растворов, которое не исчезает при фильтрации и обуславливает неоднородность и ухудшение механических свойств получаемых продуктов химической переработки. Наличие нитролигнина, образующегося во время нитрования, придает желтую окраску пленкам нитроцеллюлозы,

а зола в составе НЦ снижает механическую прочность изготавливаемых изделий.

В табл. 2 приведены характеристики образцов ОЦ М-1 и ОЦ М-2, полученных путем облагораживания ТЦ М с целью снижения содержания нецеллюлозных компонентов. Видно, что содержание лигнина и золы в них меньше по сравнению с образцами ТЦ М. Массовая доля пентозанов в образце ОЦ М-1 возросла, а в образце ОЦ М-2, напротив, снизилась по сравнению с образцами ТЦ М-1 и ТЦ М-2 соответственно. Различия в степени полимеризации (СП) образцов обусловлены разными режимами облагораживания. Выход образцов ОЦ М ниже по сравнению с ТЦ М.

Таким образом, обе схемы обработки разработанными растворами NaOH и HNO₃ эффективны для снижения содержания лигнина и золы, но малоэффективны для удаления пентозанов. Для получения образца ОЦ М-2 добавлена стадия предгидролиза в слабощелочной среде, что позволило вдвое снизить содержание пентозанов. Кроме того, снижение концентрации HNO₃ с 3 до 2 % значительно замедляет образование оксидов азота и процессы окислительной деструкции целлюлозы [9]. В результате существенно возрастает СП ОЦ М-2.

Несмотря на жесткие требования к целлюлозам, пригодным для нитрования (отсутствие нецеллюлозных компонентов) [10, 11], образцы ОЦ М-1 и ОЦ М-2 пронитрованы РКС в одинаковых условиях. В процессе загрузки образцов ОЦ М в РКС на поверхности кислотной смеси образовывался слой пены, который с течением времени исчезал. Образцы плохо смачивались РКС, что, возможно, связано с недостаточной очисткой ОЦ М от пентозанов и лигнина, а также с состоянием поверхности образцов.

ТАБЛИЦА 3

Основные характеристики и выход НЦ из ОЦ М в сравнении с коллоксилином высоковязким

Образцы	Массовая доля азота, %	Вязкость 2 %-го р-ра в ацетоне, сП	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %	Массовая доля золы, %	Выход, %
НЦ М-1	11.63±0.01	9.0±0.1	90±1	0.61±0.01	138±1
НЦ М-2	11.75±0.01	69.0±0.1	93±1	0.57±0.01	140±1
Коллоксилин высоковязкий [12]	11.91–12.29	8.5–10.6	98–100	0.15	~142

В табл. 3 представлены основные характеристики и выход синтезированных образцов НЦ из ОЦ М и коллоксилина высоковязкого. Синтезированные образцы имеют следующие характеристики: массовая доля азота 11.65–11.73 %, растворимость 90–93 %. По содержанию золы образцы НЦ М схожи с образцами ОЦ М. Принципиальное отличие в вязкости образцов обусловлено различными исходными СП ОЦ М.

Сравнительный анализ характеристик полученных образцов НЦ М и коллоксилина высоковязкого [12] показывает, что они близки по содержанию азота и растворимости в спиртоэфирной смеси. Путем корректировки условий стабилизации образца НЦ М-2 можно добиться требуемого значения вязкости НЦ [13, 14].

На рис. 1 представлен ИК-спектр образца ОЦ М-1. (ИК-спектр образца ОЦ М-2 не при-

водится, так как полосы поглощения идентичны.) Выделяются широкая полоса поглощения в области валентных колебаний гидроксильных ОН-групп при 3700–3200 см⁻¹, полоса поглощения валентных колебаний групп СН, СН₂ в области 3000–2800 см⁻¹ и полосы поглощения 1636, 1434, 1373, 1165, 1060, 897 см⁻¹. Это указывает на соответствие образцов ОЦ М по основным полосам поглощения образцам целлюлозы из хлопка [15–17].

На рис. 2 приведены ИК-спектры образцов НЦ М-1 и НЦ М-2. Видно, что в спектрах нитратов в области 3700–3200 см⁻¹ присутствуют относительно слабые по интенсивности полосы неэтерифицированных ОН-групп с основными максимумами примерно 3428 и 3582 см⁻¹, что свидетельствует о неполном замещении НЦ [18]. Полосы поглощения при 2925 см⁻¹ относятся к валентным колеба-

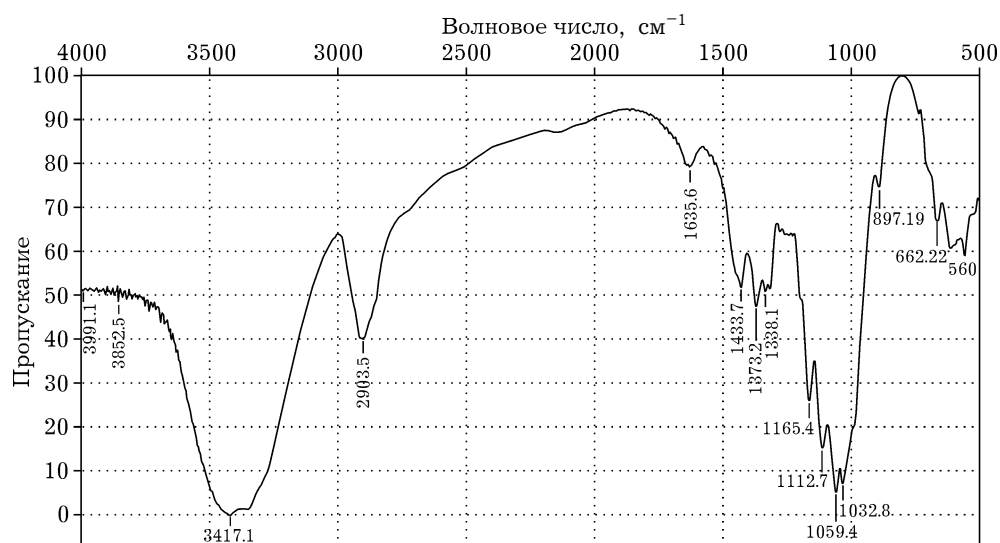


Рис. 1. ИК-спектр образца ОЦ М-1.

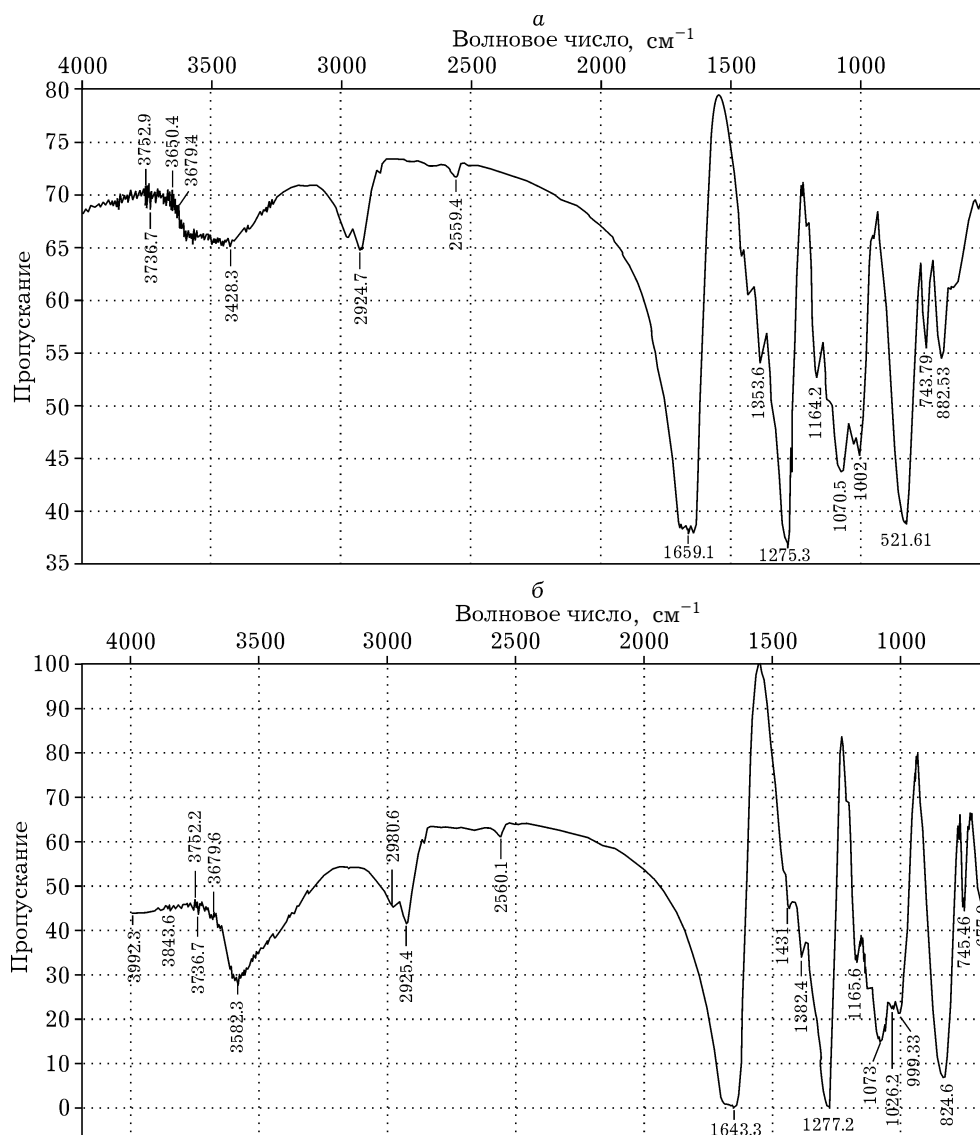


Рис. 2. ИК-спектры образцов НЦ М-1 (а) и НЦ М-2 (б).

ям СН-групп. Валентные колебания нитратных групп соответствуют полосе поглощения 2560 cm^{-1} .

ИК-спектры образцов НЦ М характеризуются интенсивными полосами в области 1659 и 1643 cm^{-1} , которые соответствуют асимметричным валентным колебаниям нитрогруппы у C_2 и C_6 элементарного глюкопиранозного звена макромолекулы нитроцеллюлозы. Полосы поглощения при 1384 и 1382 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям СН-групп. Полосы поглощения 1275 и 1277 cm^{-1} связаны с симметричными валентными колебаниями NO_2 , а их интенсивность зависит от степени

замещения синтезированных продуктов. Полосы поглощения в области 1164 и 1166 cm^{-1} характеризуются валентными колебаниями гликозидной связи.

Полосы 1071 и 1073 cm^{-1} в большей степени обусловлены валентными колебаниями связей С–О, соединяющих пиранозные циклы, а полосы 1002 и 1024 cm^{-1} – связей С–О в группах С– ONO_2 [19]. В спектрах образцов НЦ М полосы поглощения при 683 – 688 , 744 – 745 и 822 – 825 cm^{-1} относятся к плоскостным деформационным, внеплоскостным маятниковым и валентным колебаниям нитроэфирных групп соответственно.

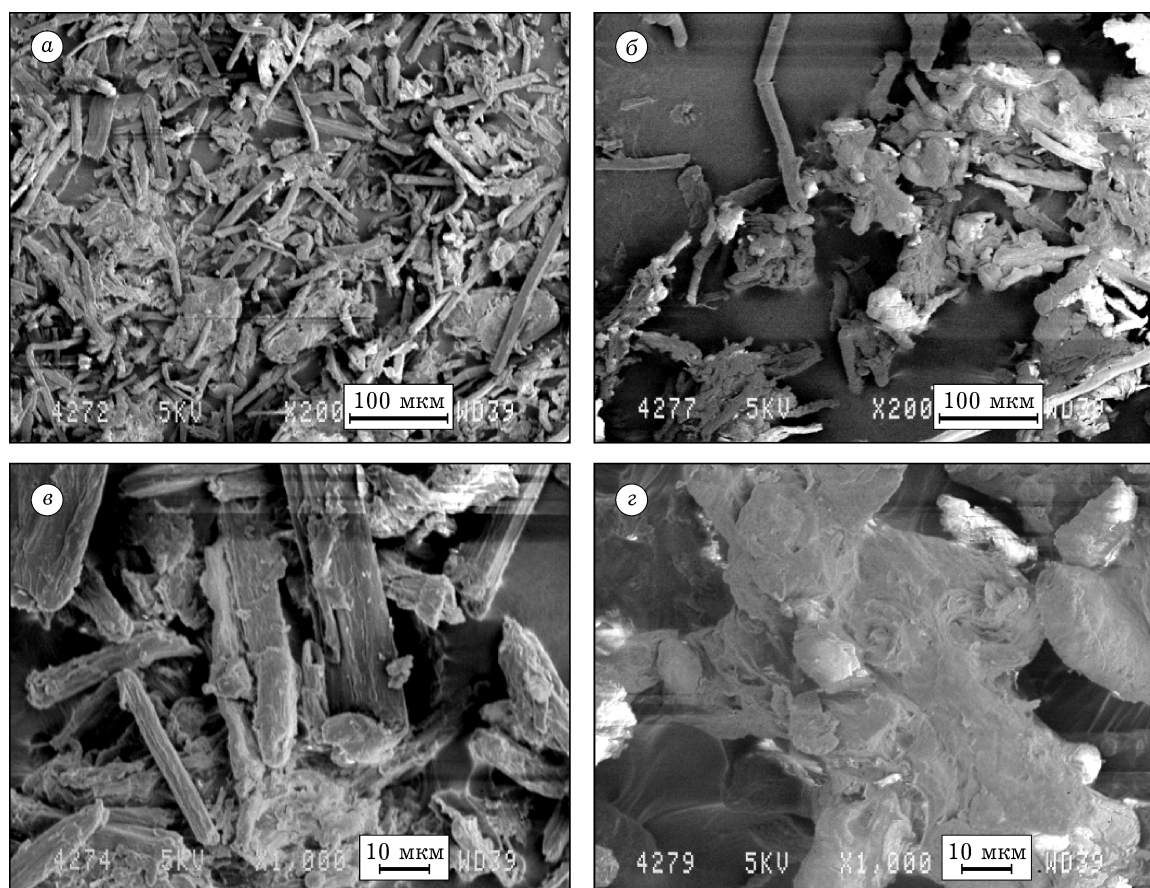


Рис. 3. РЭМ-изображения волокон ОЦ М-1 (а, в) и НЦ М-1 (б, г). Ув. 200 (а, б), 1000 (в, г).

Наряду с этим в ИК-спектрах неполностью замещенных НЦ сохраняется асимметричная полоса поглощения валентных колебаний остаточных ОН-групп ($3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$), что однозначно указывает на химическую неоднородность НЦ.

Исследование методом РЭМ показало, что гидротропные облагороженные целлюлозы мискантуса (рис. 3, а, в и 4, а, в) представляют собой смесь неоднородных целлюлозных волокон. Волокна ОЦ М разнообразны по форме и размерам. Основная масса целлюлозы состоит из лентообразных волокон, напоминающих трубку, причем у некоторых есть элементы продольного закручивания. Остальная часть сложена короткими плоскими пластинами.

Морфологическая неоднородность целлюлозы может быть связана с тем, что для ее получения используются не отдельные час-

ти мискантуса, а растение целиком. Длина волокон ОЦ М в продольном направлении варьирует от 100 до 400 мкм, в поперечном — от 5 до 30 мкм. Поверхность волокон ОЦ М шероховатая, что заметно при увеличении в 1000 раз (см. рис. 3, в и 4, в).

На рис. 3, б, г и 4, б, г представлены РЭМ-изображения НЦ, синтезированных из ОЦ М. Видно, что в процессе нитрования структура волокон НЦ изменяется по сравнению с волокнами исходной целлюлозы.

Нитраты целлюлозы из мискантуса представляют собой дружки отдельных целлюлозных волокон, склеенные между собой. По-видимому, это обусловлено слипанием волокон, образующихся при гидролизе целлюлозы во время загрузки ее в РКС. Оценить размеры волокон и состояние поверхности полученных нитратов по снимкам оказалось трудно.

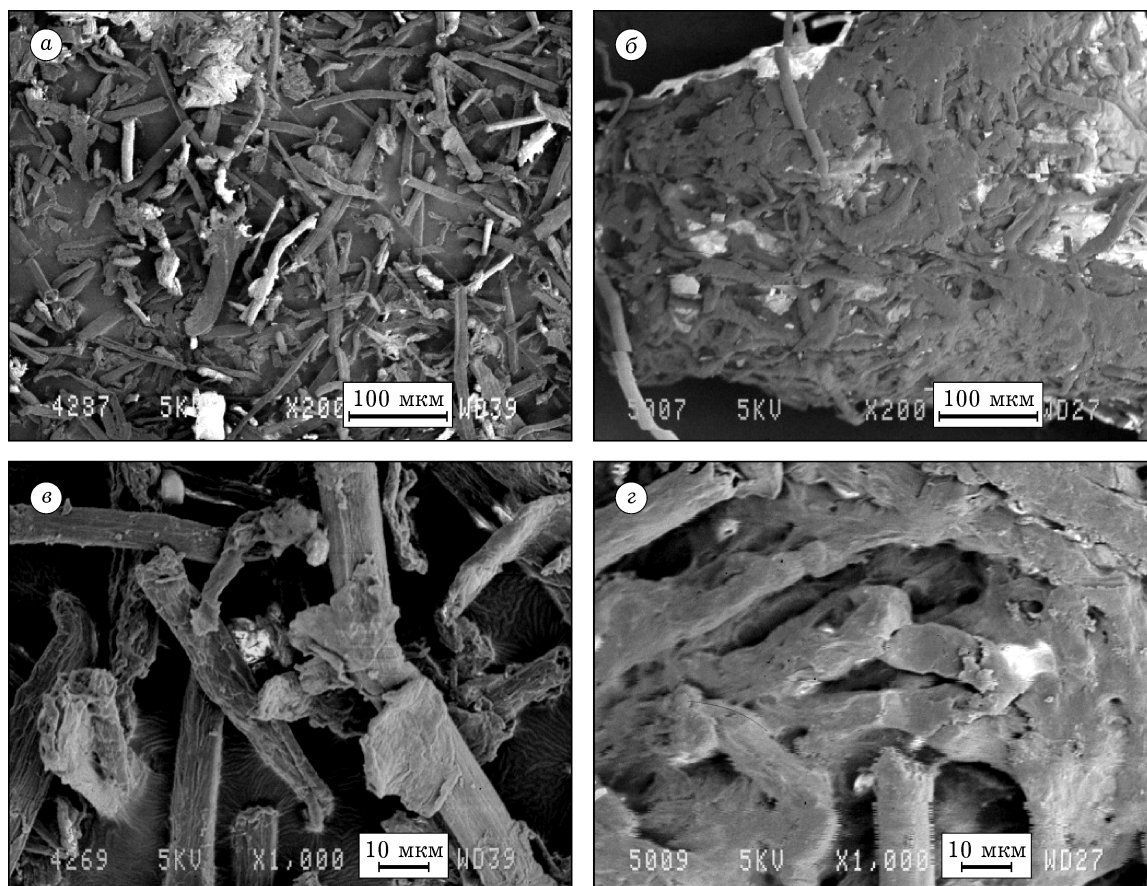


Рис. 4. РЭМ-изображения волокон образцов ОЦ М (а, в) и НЦ М-2 (б, г). Ув. 200 (а, б), 1000 (в, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что обработка гидротропной целлюлозы мискантуса разбавленными растворами NaOH и HNO₃ позволяет снизить массовую долю лигнина с 7 до 2 %, золы – с 3 до 1 %. При снижении концентрации HNO₃ с 3 до 2 % значительно возрастает СП: с 380 до 1275 соответственно.

В результате нитрования облагороженных гидротропных целлюлоз мискантуса получены образцы нитратов целлюлозы с близкими значениями массовой доли азота (11.63–11.75 %), растворимости в спиртоэфирной смеси (90–93 %), массовой доли золы (0.57–0.61 %). Выход образцов составил 138–140 %. По характеристикам синтезированные образцы близки к коллоксилину высоковязкому. Путем корректировки условий стабилизации высоковязкого образца нитрата целлюлозы мож-

но достичь значения вязкости коллоксилина высоковязкого.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что облагороженные гидротропные целлюлозы мискантуса соответствуют классической целлюлозе, а синтезированные продукты представлены нитратами целлюлозы. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризована морфология гидротропной целлюлозы из мискантуса и ее нитратов. Показано, что облагороженная гидротропная целлюлоза мискантуса представляет собой смесь неоднородных по форме и размерам целлюлозных волокон, а в процессе нитрования образуются друзды отдельных волокон нитратов целлюлозы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект “р_сибирь_а” № 13-03-98001 “Фундаментальные исследования гидротропной целлюлозы: способ получения, характеристики, химическая модификация и ферментативный гидролиз”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ткачева Н. И., Морозов С. В., Григорьев И. А., Могнонов Д. М., Колчанов Н. А. // *Высокомолекулярное соединение*, сер. Б. 2013. Т. 55, № 8. С. 1086–1107.
- 2 Shumny V. K., Veprev S. G., Nechiporenko N. N., Goryachkovskaya T. N., Slynko N. M., Kolchanov N. A., Peltek S. E. // *Adv. Biosci. Biotechnol.* 2010. Vol. 1. P. 167–170.
- 3 Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. // *Ползунов. вестн.* 2009. № 3. С. 328–335.
- 4 Шумный В. К., Колчанов Н. А., Сакович Г. В., Пармон В. Н., Вепрев С. Г., Нечипоренко Н. Н., Горячковская Т. Н., Брянская А. В., Будаева В. В., Железнов А. В., Железнова Н. Б., Золотухин В. Н., Митрофанов Р. Ю., Розанов А. С., Сорокина К. Н., Слынько Н. М., Яковлев В. А., Пельтек С. Е. // *Вавилов. журн. генетики и селекции.* 2010. Т. 14, № 3. С. 569–578.
- 5 Пат. 2472808 РФ, 2013.
- 6 Денисова М. Н., Будаева В. В. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 5. С. 545–549.
- 7 Якушева А. А., Дементьева Д. И., Будаева В. В., Золотухин В. Н. // *Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 4-й Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием, 27–29 апреля 2011 г., Бийск. В 2 ч. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. Ч. 1. С. 106–109.*
- 8 Петров А. И., Баранова Н. В., Никитина Н. Н. *Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум.* Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2003. 144 с.
- 9 Демин В. А. *Теоретические основы отбелки целлюлозы.* СПб: СПбГЛТУ, 2013. 100 с.
- 10 Закощиков А. П. *Нитроцеллюлоза.* М.: Оборонгиз, 1950. 370 с.
- 11 Жегров Е. Ф., Милехин Ю. М., Берковская Е. В. *Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив.* Технология: Монография. М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. Т. 2. С. 35–101.
- 12 *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II.* СПб: НПО “Профессионал”, 2006. С. 600.
- 13 Якушева А. А., Будаева В. В., Бычин Н. В., Сакович Г. В. // *Ползунов. вестн.* 2013. № 1. С. 211–215.
- 14 Якушева А. А. // *Молодежь и наука на Севере: материалы III Всерос. молодежной науч. конф., 22–26 апреля 2013 г., г. Сыктывкар.* Сыктывкар: Ред.-изд. отдел Коми НЦ УрО РАН, 2013. Т. 2. С. 69–70.
- 15 Косточко А. В., Шипина О. Т., Валишина З. Т., Гареева М. Р., Александров А. А. // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2010. № 9. С. 267–275.
- 16 Нугманов О. К., Григорьева Н. П., Лебедев Н. А. // *Химия раст. сырья.* 2013. № 1. С. 29–37.
- 17 Михайлов Ю. М., Романько Н. А., Гатина Р. Ф., Климович О. В., Альмашев Р. О. // *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы.* 2010. № 1. С. 52–62.
- 18 Жбанков Р. Г. *Инфракрасные спектры и структура углеводов.* Минск: Наука и техника, 1972. 456 с.
- 19 Коваленко В. И., Сопин Г. М., Храпковский Г. М. *Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы.* М.: Наука, 2005. 213 с.