

На правах рукописи

ТИТОВА ОЛЕСЯ ИВАНОВНА

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В СТЕНКЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ
КЛЕТКИ СМЕСЬЮ ТРИФТОРУКСУСНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Барнаул 2006

Работа выполнена на кафедре органической химии Алтайского государственного университета

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор
Базарнова Наталья Григорьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Сутягин Владимир Михайлович

кандидат химических наук,
доцент
Комарова Наталья Геннадьевна

Ведущая организация:

Томский государственный
университет

Защита состоится «28» декабря 2006 года в 10.00 часов, в ауд. №304, на заседании диссертационного совета К 212.004.06 в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пер. Некрасова 64 (химический корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан

«28» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Напилкова О.А.

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Древесина является возобновляемым источником природных высокомолекулярных соединений: углеводного (целлюлоза, гемицеллюлозы) и ароматического (лигнин) происхождения, которые в виде полимерной композиции находятся в сложном биологическом объекте – стенке растительной клетки.

В настоящее время одной из актуальных является проблема модифицирования этих полимеров непосредственно в природной полимерной композиции без предварительного разделения их на отдельные компоненты, с целью получения модифицированных полимеров с заданными свойствами.

Особое место среди различных способов переработки высокомолекулярных компонентов в стенке растительной клетки занимают процессы их химического модифицирования нитрованием.

Модифицирование целлюлозы непосредственно в стенке растительной клетки позволяет совместить процессы выделения и модифицирования целлюлозы, не подвергая разрушению ее полимерное состояние в клеточной стенке, а также – получать нитраты целлюлозы. Химические превращения растительных полимеров в изолированном состоянии при взаимодействии с азотной и трифторуксусной кислотами, которые сопровождаются образованием сложных эфиров, изучались на примере целлюлозы.

Превращения гемицеллюлоз и лигнина при взаимодействии с нитрующей смесью практически не исследованы однако, известно, что при обработке азотной и трифторуксусной кислотами – гемицеллюлозы деструктируют, а лигнин модифицируется с образованием нитролигнина. Продукты нитрования лигнина используют в различных областях, например, в качестве добавок для понижения вязкости буровых растворов.

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью разработки способа модифицирования полимеров в стенке растительной клетки, который сопровождается образованием нитратов целлюлозы с заданными свойствами. Это связано с расширением их области применения для изготовления детекторов ионизирующих излучений, тест-диагностикумов различных заболеваний, биологических индикаторов, твердого ракетного топлива и других современных видов продукции.

Цель и задачи исследования. Целью нашей работы является поиск способов модифицирования смесью азотной и трифторуксусной кислот полимеров в стенке растительной клетки: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина для получения нитратов целлюлозы.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- изучение состава и строения нерастворимой части продуктов модифицирования полимеров стенки растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот;

- определение характеристик состава продуктов модифицирования гемицеллюлоз и лигнина в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот;

- установление условий модифицирования высокомолекулярных компонентов в стенке растительной клетки с целью получения нитратов целлюлозы со свободной гидроксильной группой у шестого углеродного атома β - D-ангидрогликопиранозного звена макромолекулы целлюлозы;

- изучение состава и свойств продуктов модифицирования в стенке растительной клетки при последовательной обработке физическими методами (механообработка и взрывной автогидролиз) и смесью азотной и трифторуксусной кислот;

- проведение ацилирования нитратов целлюлозы, полученных непосредственно при модифицировании ее в стенке растительной клетки

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование совместной обработки полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот, которая приводит к сохранению полимерного состояния целлюлозы и деструкции макромолекул гемицеллюлоз и лигнина до низкомолекулярных, растворимых в нитрующей смеси и воде соединений.

Реализация процесса модифицирования полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот, без разделения на отдельные компоненты (не подвергая разрушению структуру целлюлозы в клеточной стенке), позволяет получать новые однородные, с заданным распределением нитратных групп продукты.

Модифицирование трифторуксусной кислотой полимеров в стенке растительной клетки сопровождается трифторацетилизацией гидроксильной группы у шестого атома углерода β - D-ангидрогликопиранозного звена макромолекулы целлюлозы, аналогично изолированной целлюлозе.

Последовательное модифицирование полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной кислотой, а затем азотной кислотой сопровождается получением нитратов целлюлозы с распределением нитрогрупп у второго и третьего углеродных атомов β - D-ангидрогликопиранозного звена макромолекулы целлюлозы, содержащих свободную гидроксильную группу у шестого атома углерода.

Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки физическими (механообработка и взрывной автогидролиз), а затем химическими методами приводит к исчерпывающей деструкции гемицеллюлоз и лигнина до низкомолекулярных соединений и образованию 2,3-динитрата целлюлозы, не содержащего примесей продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина.

Найден новый подход, позволяющий на основе композиции природных высокомолекулярных соединений получать нитраты целлюлозы, однородные по химическому составу и содержащие свободную гидроксильную группу у шестого атома углерода. Продукты нитрования растительных полимеров можно использовать для дальнейшего модифицирования и получения новых полимерных материалов – смешанных эфиров целлюлозы.

Практическая значимость. Продукты модифицирования полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот представляют собой высокозамещенные нитраты целлюлозы, сходные по свойствам с нитратами из хлопковой целлюлозы и могут быть использованы как их аналоги.

Динитрат целлюлозы, содержащий свободную гидроксильную группу, является полупродуктом для получения новых полимерных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Основные положения, выносимые на защиту:

- экспериментальные данные по процессу модифицирования полимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина смесью азотной и трифторуксусной кислот в стенке растительной клетки, который сопровождается сохранением полимерного состояния целлюлозы и образованием высокозамещенных, однородных продуктов нитрования, сравнимых по свойствам с нитратами целлюлозы;

- результаты исследования последовательной обработки полимеров макромолекул нецеллюлозного происхождения (гемицеллюлоз и лигнина) непосредственно в стенке растительной клетки физическими методами и смесью азотной и трифторуксусной кислот сопровождающейся их окислением и деструкцией с образованием низкомолекулярных продуктов;

- условия образования нитратов целлюлозы с заданным распределением нитрогрупп в β -D – ангидроглюкопиранозном звене макромолекулы целлюлозы при последовательном модифицировании ее в стенке клетки трифторуксусной и азотной кислотами.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований были представлены и обсуждались на второй Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2005), Международной конференции “Chemistry of natural compounds”(г. Ташкент, 2003), Международном 4-ом конгрессе «Waste-Tech-2005», (г. Москва, 2005), Научно-практической конференции «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты» (г. Кемерово, 2005), IV Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ», (г. Сыктывкар, 2006), Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2006), Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (г. Пермь, 2006).

Публикации. По материалам исследования опубликовано 11 печатных работ, из них 3 в изданиях, рекомендуемых ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Объем работы составляет 123 страницы машинописного текста и содержит 12 таблиц, 12 рисунков, 13 приложений. Список цитируемой литературы содержит 185 наименований.

Автор выражает огромную благодарность: Лагуткиной Е.В, Свиаренко В.Г. (Алтайский государственный университет), Е.В. Карповой (Институт

органической химии СО РАН) и всем сотрудникам кафедры органической химии за помощь при выполнении работы.

Особая благодарность выражается Панченко О.А. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов диссертационной работы.

2 КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. В этом разделе сформулированы актуальность, цель, задачи исследования и научная новизна работы.

Обзор литературы. Проведен анализ научных публикаций и обобщены сведения о строении древесины как многокомпонентной полимерной системы. Изложена концепция предлагаемого направления модифицирования высокомолекулярных компонентов, входящих в состав древесины. Показаны возможности нитрования полимеров в стенке растительной клетки в присутствии различных растворителей. Представлены научные обоснования преимуществ использования трифторуксусной кислоты в процессе нитрования.

Экспериментальная часть. Описаны методики нитрования полимеров в стенке растительной клетки в среде трифторуксусной кислоты, анализа нитратов полимеров, входящих в состав древесины, установления химического состава и строения структурных компонентов исходного растительного материала. Представлены методы математической обработки результатов.

Обсуждение результатов. В главе представлено обсуждение экспериментальных данных по целенаправленному модифицированию высокомолекулярных компонентов углеводного (целлюлозы, гемицеллюлоз) и ароматического происхождения (лигнина) в клеточной стенке азотной кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты. Показано влияние условий предварительной механической и химической обработки на свойства полученных продуктов.

В заключении приведены **выводы** в соответствии с целью и задачами исследования.

В **приложении** приведены ИК-, УФ-спектры продуктов модифицирования растительных полимеров.

3 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

3.1 Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки под действием смеси азотной и трифторуксусной кислот

Исследование процесса и продуктов модифицирования растительных полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот для получения высокозамещенных продуктов нитрования изучено на примере следующих целлюлозосодержащих материалов: древесина осины, березы, сосны; отходах сельскохозяйственного производства: костра льна и солома пшеницы.

Для модифицирования целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина непосредственно в стенке растительной клетки использовали нитрующую смесь, содержащую азотную и трифторуксусную кислоты (соотношение массовых долей 60:40), при температуре 30°C, с продолжительностью от 15 до 90 мин.

Продукты модифицирования полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот представляют собой твердый остаток светло-желтого цвета с волокнистой структурой, нерастворимый в нитрующей смеси и воде. Содержание азота определяли ферросульфатным методом (рисунок 1).

Установлено, что при модифицировании полимеров в стенке растительной клетки нитрующей смесью получены продукты с содержанием азота от 11,0% до 13,8%. Продукт нитрования древесины осины с максимальным содержанием азота - 13,8%, получен при нитровании в течение 60 мин. Увеличение продолжительности реакции до 90 мин незначительно влияет на повышение содержание азота. В этих же условиях в продукте нитрования полимеров в стенке растительной клетки древесины березы содержание азота составляет 12,1%. Продукты, полученные при нитровании непищевой биомассы злаковых (соломы пшеницы и костры льна) в течение 60 мин, содержат до 13,0% азота.

Продукты нитрования полностью растворимы в ацетоне, а в спиртоэфирной смеси на 25%-30% (рисунок 2), что, вероятно, связано с замещением всех гидроксильных групп у шестого, второго и третьего углеродных атомов на нитрогруппы по всей длине макромолекулы целлюлозы.

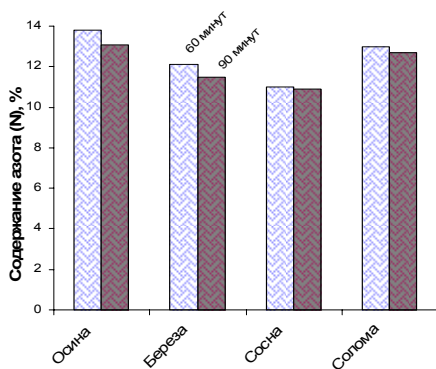


Рисунок 1 - Содержание азота в продуктах нитрования, полученных при взаимодействии полимеров в стенке растительной клетки со смесью азотной и трифторуксусной кислот

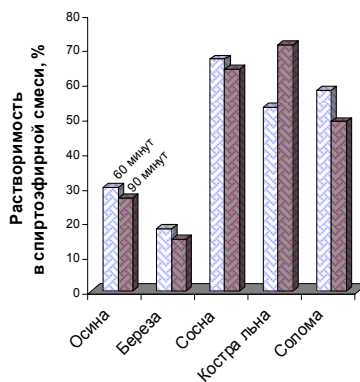


Рисунок 2 – Растворимость в спиртоэфирной смеси (1:1) продуктов нитрования, полученных при взаимодействии полимеров в стенке растительной клетки со смесью азотной и трифторуксусной кислот

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что продукты модифицирования полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот являются высокозамещенными нитратами целлюлозы, поскольку известно, что тринитраты, полученные из хлопковой целлюлозы содержат от 12,8% до 14,1% азота и полностью растворяются в ацетоне, но обладают низкой растворимостью в спиртоэфирной смеси (этиловый спирт - диэтиловый

эфир 1:1). Практическая прибыль массы тринитрата целлюлозы в пересчете на целлюлозу в стенке растительной клетки составила 77%. Известно, что теоретически возможная прибыль массы при получении тринитрата из изолированной целлюлозы – 78%, отсюда следует, что нами, очевидно, получен практически чистый тринитрат.

Для сравнения влияния действующих реагентов, входящих в состав нитрующей смеси, на свойства продуктов нитрования проводили модифицирование серно-азотной кислотной нитрующей смесью полимеров в стенке растительной клетки древесины (30°C, в течение 60 мин). Продукты нитрования древесины содержат 5,5% азота и растворяются в ацетоне на 80%. Очевидно, что трифторуксусная кислота способствует образованию высокозамещенных однородных продуктов нитрования древесины, в отличие от серной кислоты.

Модифицирование макромолекул лигнина в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот сопровождается процессами нитрования, деструкции и окисления с образованием низкомолекулярных компонентов, переходящих в раствор при промывании твердого остатка. В ИК-спектре продукта нитрования древесины отсутствуют полосы поглощения, характерные для полимера ароматического происхождения (рисунок 3).

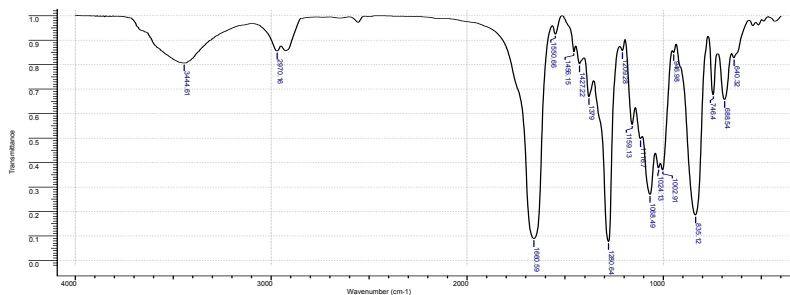


Рисунок 3 – ИК-спектр продукта нитрования, полученного при взаимодействии полимеров в стенке растительной клетки древесины осины, со смесью азотной и трифторуксусной кислот

Анализ в ИК - спектре полос поглощения валентных колебаний ОН- и СН-связей позволяет сделать предположение, что нитрованию подвергаются все три гидроксильные группы β -D-ангидроглюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы. Об этом свидетельствует наличие полосы поглощения валентных колебаний CH_2 -групп в области $2972\text{--}2925\text{ см}^{-1}$, а также наличие интенсивных полос поглощения в областях относящихся соответственно к валентным колебаниям нитрогрупп у второго, третьего и шестого атомов углерода. В спектре отсутствует полоса поглощения в области 1780 см^{-1} ответственная за колебания трифторацетильных групп. Прямым подтверждением наличия тринитрата целлюлозы является полоса поглощения в области $1068\text{--}1024\text{ см}^{-1}$, имеющая два максимума. Отсутствие в спектре полос поглощения в областях: $1605\text{--}1595\text{ см}^{-1}$, $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$, 1490 см^{-1} , характеризующих скелетные колебания ароматического

кольца, доказывает отсутствие низкомолекулярных компонентов деструкции полимера ароматического происхождения в продуктах нитрования, полученных при взаимодействии полимеров в стенке растительной клетки со смесью азотной и трифторуксусной кислот.

Таким образом, в результате действия нитрующей смеси на полимеры в стенке растительной клетки получены продукты, которые представляют собой высокомолекулярные соединения, по содержанию азота и растворимости в ацетоне и спиртоэфирной смеси аналогичные нитратам, полученным из изолированной целлюлозы. На основании характеристических полос поглощения ИК – спектра твердого остатка, ответственных за колебания ароматического кольца, можно говорить об отсутствии в продуктах нитрования примесей низкомолекулярных соединений ароматического характера.

3.2 Последовательное модифицирование полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной и азотной кислотами

Разработка условий модифицирования высокомолекулярных компонентов сложного биологического объекта – стенки растительной клетки - с целью получения нитратов целлюлозы со свободной гидроксильной группой у шестого атома углерода является одной из основных задач.

Нами было изучено влияние продолжительности последовательной обработки полимеров в стенке растительной клетки древесины трифторуксусной кислотой (соотношение массовых долей 60:40), а затем нитрование азотной кислотой при температуре 30°C на свойства продуктов их нитрования (таблица 1).

Таблица 1 - Содержание азота (%) в продуктах нитрования, полученных последовательным модифицированием полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной и азотной кислотами

Продолжительность выдерживания в трифторуксусной кислоте, мин	Продолжительность нитрования, мин			
	15	30	60	90
60	10,9±0,3	11,0±0,3	11,6±0,3	11,9±0,3
90	11,2±0,3	11,3±0,3	11,5±0,3	11,8±0,3
120	11,0±0,3	11,3±0,3	11,3±0,3	11,6±0,3
150	11,0±0,3	11,1±0,3	11,1±0,3	11,6±0,3
180	10,9±0,3	11,2±0,3	11,1±0,3	11,6±0,3

Предобработка полимеров в стенке растительной клетки древесины трифторуксусной кислотой сопровождается процессом конденсации лигнина, о чем свидетельствует изменение окраски древесины от светло-желтого до черно-

коричневого цвета. С увеличением продолжительности взаимодействия полимеров в стенке растительной клетки с азотной кислотой от 15 до 90 мин происходит повышение содержания азота в продуктах нитрования от 10,0 до 11,9%. Это связано, по-видимому, с более равномерным замещением гидроксильных групп на нитрогруппы по всей длине макромолекул природных полимеров, прежде всего целлюлозы. Теоретически возможная прибыль массы динитрата из изолированной целлюлозы (из одного грамма) – 51%. Практическая прибыль массы продукта нитрования растительных полимеров в пересчете на целлюлозу в стенке растительной клетки составляет 84%, что связано с наличием трифторацетильных групп у шестого атома углерода макромолекулы целлюлозы.

Известно, что нитраты целлюлозы со степенью замещения 2.0 растворяются в спиртоэфирной смеси и ацетоне на 100%. Продукты нитрования, полученные при последовательном модифицировании полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной, а затем азотной кислотами, растворяются в ацетоне от 50 до 80%, а в спиртоэфирной смеси от 10% до 85%, в зависимости от природы древесины.

Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что продукты нитрования по свойствам сравнимы с динитратами целлюлозы. Снижение растворимости, по – видимому, связано с влиянием малорастворимых продуктов нитрования полимеров нецеллюлозного происхождения в стенке растительной клетки. Последовательное модифицирование гемицеллюлоз в стенке растительной клетки трифторуксусной, а затем азотной кислотами приводит к деструкции их до частично растворимых, как в нитрующей смеси, так и в водных растворах кислот низкомолекулярных соединений, что согласуется с литературными данными.

Обработка продуктов нитрования полимеров в стенке растительной клетки спиртоазотной смесью (этиловый спирт – азотная кислота (4:1)) сопровождается образованием нитрата целлюлозы, свободного от примесей высокомолекулярных компонентов нецеллюлозного происхождения.

Содержание азота в продуктах, полученных модифицированием полимеров в стенке растительной клетки, трифторуксусной и азотной кислотами и после обработки их спиртоазотной смесью, практически не отличается. Спиртоазотную смесь используют для выделения целлюлозы из древесины и продуктов ее модифицирования. Из результатов эксперимента следует, что удаление примесей гемицеллюлоз и продуктов их деструкции растворением в спиртоэфирной смеси способствует увеличению растворимости нитратов целлюлозы в ацетоне до 98% и от 60 до 98% в спиртоэфирной смеси. Степень полимеризации выделенных нитратов целлюлозы уменьшается с увеличением продолжительности выдерживания в трифторуксусной кислоте до 200-400.

Таким образом, установлено, что полимеры углеводного происхождения (гемицеллюлозы), а также низкомолекулярные компоненты их деструкции оказывают влияние на свойства (растворимость в ацетоне и спиртоэфирной смеси) продуктов нитрования, полученных последовательным модифицированием полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной и азотной кислот.

Для установления влияния низкомолекулярных соединений деструкции полимеров нецеллюлозного характера, на растворимость нитратов целлюлозы было проведено сравнение свойств продуктов нитрования холоцеллюлозы, лигноцеллюлозы и продуктов нитрования полимеров в стенке растительной клетки, полученных последовательной обработкой трифторуксусной, а затем азотной кислотами.

Содержание азота в продуктах нитрования лигноцеллюлозы и холоцеллюлозы составляет 11,2% и 12,5% азота соответственно, что косвенно подтверждает присутствие в них нитратов полисахаридов. Известно, что скорость нитрования полисахаридов выше скорости нитрования целлюлозы. Продукты их нитрования полностью растворяются в ацетоне. Более низкая растворимость холоцеллюлозы, по сравнению с лигноцеллюлозой, свидетельствует о влиянии именно гемицеллюлоз на растворимость в спиртоэфирной смеси как продуктов нитрования холоцеллюлозы, так и продуктов нитрования растительных полимеров.

Модифицирование трифторуксусной кислотой полимеров в стенке растительной клетки способствует трифторацетилированию первичных гидроксильных групп у шестого атома углерода, а последующее нитрование азотной кислотой - замещению вторичных гидроксильных групп у второго и третьего атомов углерода β -D-ангидроглюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы, о чем свидетельствует анализ полос поглощения в ИК-спектре (таблица 2).

Таблица 2 - Характеристические полосы поглощения в ИК-спектре продуктов нитрования растительных полимеров, полученных последовательным модифицированием трифторуксусной и азотной кислотами (без гидролиза трифторацетильных групп)

Типы колебаний и групп	Диапазон, см^{-1}
Валентные колебания:	
C-H связей	2972-2925
N=O связей	1660-1620, 1280
C-O- NO ₂ связей	1068-1024, 860-830
C-O-COCF ₃	1780-1747
водородные связи в макромолекуле ксилана	3570-3450
Деформационные колебания:	
C-O-CH ₃	1460-1450

ИК-спектр содержит некоторые отличия от спектра, полученного при взаимодействии образцов со смесью кислот. Наличие в спектре полос поглощения в областях 1660 см^{-1} , 1280 см^{-1} , и 837 см^{-1} , ответственных за валентные колебания

нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода, а также полоса поглощения в области $1780-1747\text{см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям трифторацетильных групп, подтверждает образование смешанного эфира целлюлозы. Также в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения в области $3570-3450\text{см}^{-1}$, ответственные за межмолекулярные водородные связи в макромолекуле ксилана, в области $1460-1450\text{см}^{-1}$, характеризующие деформационные колебания метоксильных групп ксилана.

Продукты реакции нитрования, полученные при последовательном модифицировании полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной, а затем азотной кислотами, обрабатывали в течение двух часов кипящей дистиллированной водой, с целью гидролиза трифторацетильных групп, которые были введены в высокомолекулярные компоненты древесины на стадии предобработки. В ИК-спектре отсутствует полоса поглощения в области $1780-1747\text{см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям трифторацетильных групп.

При последовательном модифицировании полимеров стенки растительной клетки сначала трифторуксусной, затем азотной кислотами и последующим омылением образуется динитрат целлюлозы с расположением нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода и свободной гидроксильной группой у шестого углеродного атома мономерного звена макромолекулы целлюлозы. Установлено влияние полимеров нецеллюлозного характера: гемицеллюлоз, лигнина и низкомолекулярных компонентов их деструкции, на растворимость продуктов нитрования полимеров в стенке растительной клетки.

3.3 Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки при последовательной обработке взрывным автогидролизом, азотной и трифторуксусной кислотами

Показано, что продукты нитрования, полученные последовательной обработкой трифторуксусной и азотной кислотами, содержат в своем составе гемицеллюлозы и продукты их деструкции. Для получения высокозамещенных, однородных нитратов целлюлозы, действием азотной и трифторуксусной кислотами, важно полностью устранить присутствие полимера нецеллюлозного происхождения. Этого можно достигнуть, используя предобработки полимеров в стенке растительной клетки древесины, в частности, метод взрывного автогидролиза.

Продукты нитрования полимеров в стенке растительной клетки, подвергнутой взрывному автогидролизу, получены действием нитрующей смесью (трифторуксусная и азотная кислоты, при 30°C).

Последовательная обработка полимеров древесины взрывным автогидролизом, а затем смесью азотной и трифторуксусной кислот способствует тому, что в процессе модифицирования образуются нитраты целлюлозы с содержанием азота от 13,1% до 13,9%. Продукты нитрования со степенью полимеризации 440-500 полностью растворяются в ацетоне и на 50-74% в спиртоэфирной смеси. Содержание азота, растворимость в ацетоне и спиртоэфирной смеси продуктов нитрования, полученных последовательной

обработкой полимеров в стенке растительной клетки взрывным автогидролизом, а затем нитрующей смесью, выше, чем у продуктов нитрования, полученных обработкой древесины только нитрующей смесью. Это указывает на увеличение их однородности по составу и структуре. Таким образом, взрывной автогидролиз можно использовать как один из методов предварительной обработки для регулирования свойств получаемых продуктов и повышения их однородности.

Количество действующих реагентов, потраченных на реакцию - важный показатель при разработке способов модифицирования полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот (таблица 3).

Снижение расхода нитрующей смеси (жидкостного модуля) до 25 способствует образованию продукта нитрования по свойствам (содержанию азота - 11,3% и растворимости в ацетоне - 99% и спиртоэфирной смеси - 69%) сравнимого с динитратом, полученным из изолированной целлюлозы.

Таблица 3 – Свойства продуктов нитрования полимеров в стенке растительной клетки, полученных последовательным действием взрывного автогидролиза нитрующей смесью в течение 60 минут, с жидкостным модулем от 15 до 35

Жидкостный модуль	Содержание (N), %	Растворимость	
		ацетон, %	спиртоэфирная смесь, %
15	10,4±0,3	97±2,0	46±2,0
25	11,3±0,3	98±2,0	69±2,0
35	11,7±0,3	92±2,0	50±2,0
50	13.9±0,3	98±2,0	70±2,0

Высокая растворимость продуктов нитрования растительных полимеров в ацетоне и спиртоэфирной смеси указывает на равномерность замещения гидроксильных групп нитрогруппами. Предобработка взрывным автогидролизом сопровождается получением нитратов целлюлозы непосредственно из древесины, которые не содержат примеси продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Одним из основных направлений нашего исследования является модифицирование полимеров в стенке растительной клетки физическими и химическими методами для получения продуктов нитрования со свободной первичной гидроксильной группой, которые не содержат примеси продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина. Исследование последовательной обработки образцов взрывным автогидролизом, трифторуксусной кислотой (в течение 60 мин.), а затем азотной кислотой (в течение 30 мин.) на свойства продуктов нитрования изучено на примере древесины осины, березы и сосны (таблица 4).

Продукты нитрования полимеров в стенках растительных клеток древесины, полученные последовательной обработкой трифторуксусной, а затем

азотной кислотами, на подвергнутую взрывному автогидролизу растительную ткань, содержат 11,4%, 11,6% и 11,3% азота. Вместе с тем увеличивается растворимость полученных продуктов нитрования: в ацетоне до 100% и в спиртоэфирной смеси до 60-70%. Степень полимеризации изменяется в пределах от 400 до 480.

Необходимо отметить, что в результате воздействия взрывного автогидролиза на древесину получают более высокозамещенные продукты нитрования по сравнению с образцами, полученными без предобработки. Степень измельчения древесины оценивали методом гранулометрического анализа. Коэффициент разрушения при действии взрывного автогидролиза для древесины осины составляет $2,0 \times 10^{-3}$, а древесины березы $1,9 \times 10^{-4}$, что на несколько порядков больше, чем при использовании механообработки.

Таблица 4 - Продукты нитрования полимеров в стенках растительных клеток, подвергнутой взрывному автогидролизу (220°C) древесины, полученные последовательным действием трифторуксусной и азотной кислот

Вид древесины	Содержание N, %	Растворимость		Степень полимеризации
		ацетон, %	спиртоэфирная смесь, %	
Осина	11.6±0,3	96±2,0	68±2,0	400±20
Береза	11.5±0,3	98±2,0	70±2,0	480±20
Сосна	11,3±0,3	98±2,0	60±2,0	450±20

Очевидно, что, изменяя условия и продолжительность предобработки растительного сырья, можно получать непосредственно из древесины нитраты целлюлозы с различным замещением гидроксильных групп у шестого, второго и третьего атомов углерода на нитрогруппы.

Таким образом, последовательная обработка растительных полимеров методом взрывного автогидролиза, трифторуксусной и азотной кислотами способствует тому, что в процессе модифицирования образуются нитраты целлюлозы, более однородные по составу и структуре и не содержащие примесей продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина.

3.4 Характеристика состава продуктов модифицирования лигнина в стенке растительной клетки азотной и трифторуксусной кислотами

Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки древесины азотной и трифторуксусной кислотами, наряду с нитратом целлюлозы, сопровождается образованием продуктов нитрования полимера ароматического происхождения – лигнина, а также продуктов его деструкции. Продукты нитрования и деструкции лигнина растворимы в кислотах и их водных растворах, а также в различных органических растворителях.

В промывных водах после выделения нитратов целлюлозы из продуктов нитрования древесины методом УФ - спектроскопии обнаружено присутствие продуктов нитрования и деструкции лигнина.

Наличие колебаний в диапазоне от 260 до 290 нм в УФ - спектре промывных вод позволяет подтвердить наличие в них продукта нитрования лигнина. В УФ - спектре наряду с полосой локального возбуждения электронов ароматического ядра $A_{1g}-B_{1g}$ ($\lambda_{\text{макс}}=207$ нм, $\epsilon_{\text{макс}}=23300$), имеются полосы, отвечающие переходам $\pi_k-\pi_{\text{соон}}$ (283 нм) и $n_{\text{он}}-\pi^*_k$ (296 нм).

Качественный состав продуктов нитрования лигнина идентифицировали методом бумажной хроматографии. Обнаружено наличие в промывных водах: пикриновой кислоты, 3-нитро-2-оксибензойной кислоты, 3-нитро-4-оксибензойной кислоты.

Проведено выделение лигнина в модификации Комарова и диоксанлигнина. Изолированный лигнин модифицировали трифторуксусной и азотной кислотами в условиях, аналогичных нитрованию полимерной композиции. Продукт нитрования лигнина, а также низкомолекулярные продукты его деструкции растворяются в кислотах и их водных растворах. Это подтверждает то, что продукты нитрования лигнина удаляются из твердого остатка – нитрата целлюлозы - при модифицировании в стенке растительной клетки трифторуксусной и азотной кислотами.

Известно, что модифицирование лигнина азотной кислотой, наряду с процессами нитрования и деструкции, сопровождается его окислением. Содержание карбоксильных групп в продуктах нитрования полимеров в стенке растительной клетки древесины при модифицировании трифторуксусной и азотной кислотами приведено в таблице 5.

Таблица 5 - Содержание карбоксильных групп в продуктах нитрования, полученных действием трифторуксусной и азотной кислот на полимеры в стенке растительной клетки

Продолжительность нитрования, мин	Условия предварительной обработки	Содержание COOH групп, %
30	предобработка трифторуксусной кислотой (60 мин)	5.0±0,5
60	взрывной автогидролиз (220°C, 5 мин, 3 МПа)	4,6±0,5
30	предобработка трифторуксусной кислотой (60 мин) и взрывным автогидролизом (220°C, 5 мин, 3 МПа)	4,7±0,5
60	серно-азотная кислотная нитрующая смесь	7,8±0,5

Процесс окисления функциональных групп под действием кислот характерен для всех полимеров, входящих в состав клеточной стенки. Содержание карбоксильных групп в исходной древесине составило 4,3%. Нитрование полимеров в стенке растительной клетки серно-азотной кислотной нитрующей смесью протекает в жестких условиях и способствует процессу окисления, о чем свидетельствует увеличение содержания карбоксильных групп до 7,8%. В присутствии трифторуксусной кислоты нитрование протекает в мягких условиях, сводя к минимуму процесс окисления.

Модифицирование выделенного диоксанлигнина (близкого к нативному) и лигнина по Комарову, трифторуксусной и азотной кислотами, сопровождается образованием продукта нитрования лигнина и низкомолекулярных продуктов его деструкции, растворимых в кислотах и их водных растворах. Методами ИК-, УФ-спектроскопии и бумажной хроматографии подтверждено, что полимер ароматического происхождения в кислой среде подвергается нитрованию, окислению и деструкции с образованием низкомолекулярных соединений.

3.5 Ацилирование нитратов целлюлозы, полученных непосредственно при модифицировании ее в стенке растительной клетки

При последовательной обработке полимеров стенки растительной клетки сначала трифторуксусной, затем азотной кислотами и последующим омылением образуется динитрат целлюлозы с расположением нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода и свободной гидроксильной группой у шестого углеродного атома мономерного звена макромолекулы целлюлозы.

Модифицирование нитрата целлюлозы со свободной гидроксильной группой у шестого атома углерода, полученного на основе полимерной композиции, пропионовым ангидридом сопровождается образованием смешанного нитрат-пропионатного эфира целлюлозы (рисунок 4).

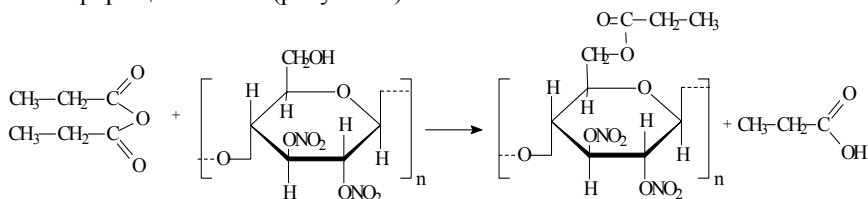


Рисунок 4 – Ацилирование нитрата целлюлозы пропионовым ангидридом

Анализ ИК-спектра позволяет установить строение смешанного нитрат-пропионатного эфира целлюлозы. Спектр содержит характеристические полосы поглощения в областях 1660 см^{-1} , 1280 см^{-1} , и 837 см^{-1} , ответственных за валентные колебания нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода, а также дополнительные полосы поглощения: умеренной интенсивности в области $2830\text{--}2810\text{ см}^{-1}$, $1750\text{--}1645\text{ см}^{-1}$, ответственные за валентные колебания карбонильной группы. Присутствие в спектре полосы поглощения в области

1380 см⁻¹, ответственной за деформационные колебания С-Н связей СН₃-группы в ацетиле, и полосы в области 1280-1050 см⁻¹, характеризующей валентные колебания (две полосы) С-О-С связей в эфирах, подтверждает присутствие пропионатной группы у шестого атома углерода.

Смешанный азотнокислый эфир целлюлозы с пропионатными группами представляет собой пленку толщиной 0,5 мкм. Физико-механические свойства нитрата целлюлозы (I) литературные данные) и модифицированного динитрата целлюлозы (II) представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Физико-механические свойства динитрата целлюлозы (I) и смешанного азотнокислого эфира целлюлозы с пропионатными группами (II)

Показатели физико-механических свойств	Значения	
	I	II
Прочность при растяжении, МН/м ²	74	75
Число двойных изгибов при разрушении	-	35-40
Плотность, г/см ³	1,65	1,50
Гигроскопичность, %	3,5	2,8
Температура разложения, °С	150	162
Теплостойкость, °С	-	150

Пленки нитрат-пропионатного эфира целлюлозы по некоторым свойствам превосходят пленки, полученные из динитрата целлюлозы. Это такие свойства, как плотность, гигроскопичность, а также пониженная горючесть.

Таким образом, нитрат целлюлозы, содержащий нитрогруппы у второго, третьего атомов углерода и свободную гидроксильную группу у шестого атома углерода, полученный непосредственно при модифицировании ее в стенке растительной клетки, является полупродуктом для получения новых полимерных материалов, с улучшенными физико-механическими характеристиками.

ВЫВОДЫ

1. Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот сопровождается образованием продуктов нитрования сравнимых по свойствам с нитратами целлюлозы, и позволяет исключить стадию выделения продукта из полимерной композиции.

2. Целлюлоза при модифицировании в стенке клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот вступает в реакцию этерификации по первичным и вторичным гидроксильным группам с образованием азотнокислых эфиров с содержанием азота от 11,0% до 13,9% и растворимостью в ацетоне до 100%, со степенью полимеризации от 300 до 900.

3. Модифицирование гемицеллюлоз в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот приводит к деструкции до растворимых как в нитрующей смеси, так и в водных растворах кислот, низкомолекулярных соединений и продуктов их нитрования. Модифицирование макромолекул лигнина в стенке клетки сопровождается процессами нитрования, деструкции и окисления с

образованием низкомолекулярных компонентов, в состав которых входят производные оксигенной кислоты.

4. Обработка полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной кислотой сопровождается трифторацетилированием первичных гидроксильных групп β -D-ангидрогликопиранозного звена макромолекулы целлюлозы. При последовательном модифицировании полимеров в стенке растительной клетки сначала трифторуксусной, затем азотной кислотами и последующим омылением образуется динитрат целлюлозы с расположением нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода и свободной гидроксильной группой у шестого углеродного атома мономерного звена макромолекулы целлюлозы.

5. Последовательная обработка полимерной композиции методом взрывного автогидролиза и смесью азотной и трифторуксусной кислот способствует тому, что в процессе модифицирования образуются нитраты целлюлозы, более однородные по составу и структуре и не содержащие примесей продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина.

6. Ацилирование динитратов целлюлозы, содержащих свободную гидроксильную группу у шестого атома углерода, сопровождается получением новых полимерных материалов – смешанных эфиров целлюлозы, которые обладают пониженной плотностью, гигроскопичностью и горючестью.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Efanov M.V. Production new N,S – contain derivatives on basis of plant raw materials / M.V. Efanov, **O.I. Titova** // Abstracts papers 5th International symposium «Chemistry of natural compounds». – Tashkent, 2003. – p. 114.

2. Титова О.И. Получение продуктов нитрования древесины осины / О.И. Титова, О.А. Панченко, Н.Г. Базарнова // II Всероссийская конференция «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул, 2005. – т.1. – С. 147-151.

3. Ефанов М.В. Нитрование механохимически активированной древесины березы серно-азотной смесью / М.В. Ефанов, **О.И. Титова**, О.А. Панченко // Пластические массы, 2005. – №3. – С. 46 – 47.

4. Титова О.И. Исследование продуктов нитрования древесины осины методом ИК-спектроскопии / О.И. Титова, О.А. Панченко, Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова // Научно-практическая конференция «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2005. – С. 443–445.

5. Ефанов М.В. Получение полимерных поверхностно-активных веществ нитрованием древесины березы / М.В. Ефанов, **О.И. Титова**, О.А. Панченко // IV Международный конгресс «Waste-Tech-2005». – Москва, 2005. – С. 157–158.

6. Титова О.И. Нитрование древесины березы / О.И. Титова, О.А. Панченко, Т.Е. Чен // Ползуновский вестник, 2006. – Ч. 2-1. – С. 191.

7. Панченко О.А. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы / О.А. Панченко, **О.И. Титова** // Химия растительного сырья, 2005. – №3. – С. 85–88.

8. Титова О.И. Нитрование соломы пшеницы / О.И. Титова, Т.В. Барина, О.А. Панченко, О.А. Напилкова // IV всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ». – Сыктывкар, 2006. – С. 461.

9. Титова О.И. Модифицирование растительного сырья смесью азотной и трифторуксусной кислот с целью получения полимера – нитрата целлюлозы / О.И. Титова, О.А. Панченко, Н.Г. Базарнова, Т.Е. Чен // Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2006. – С. 288.

10. Титова О.И., Нитрование костры льна / О.И. Титова, А.В. Кондратьев, О.А. Панченко, О.А. Напилкова // Всероссийская конференция «Техническая химия. Достижения и перспективы». – Пермь, 2006. – С. 221.

11. Сыроешкин М.А. Взаимодействие структурных компонентов соломы пшеницы с азотной кислотой в среде трифторуксусной кислоты / М.А. Сыроешкин, **О.И. Титова**, О.А. Панченко // Химия природных соединений, 2006. – №5. – С. 477–479.