

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ м-АМИНОБЕНЗОАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.В. Протопопов, В.В. Коньшин

Исследован процесс ацилирования древесины осины м-аминобензойной кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования древесины м-аминобензойной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Определены термодинамические параметры реакции ацилирования и энергия активации процесса.

Ключевые слова: ацилирование, древесина, м-аминобензойная кислота

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры целлюлозы до настоящего времени не потеряли своей актуальности и находят широкое применение в промышленности. Только за последние десятилетия появилась большая группа сложных эфиров целлюлозы, при получении которых были реализованы различные подходы, что позволило создать новые практически значимые сорбционно-активные материалы; материалы медицинского назначения с пролонгированным эффектом действия лекарственных препаратов; волокон - биокатализаторы, содержащие иммобилизованные ферменты; различные добавки для строительных смесей, повышающие показатели готовых материалов; текстильные материалы из целлюлозных волокон с высокими эластическими характеристиками.

Наиболее исследованными в настоящее время представителями сложных эфиров целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами (АКК) являются бензоаты и фталаты целлюлозы, обладающие многими ценными качествами, которые делают их значимыми искусственными полимерами, нашедшими практическое применение. О синтезе сложных эфиров целлюлозы с замещёнными АКК в литературе встречаются лишь единичные сведения.

Наряду с этим, анализ литературных данных свидетельствует о перспективности синтеза сложных эфиров целлюлозы непосредственно из древесины. Преимущества такого подхода связаны с упрощением процесса производства сложных эфиров целлюлозы путём исключения стадии получения целлюлозы из древесины. Данное обстоятельство позволит уменьшить выброс в окружающую среду вредных отходов варочного производства, а также минимизировать потери растительного сырья.

Проведенные исследования на кафедре ТППиЭ АлтГТУ по ацилированию древесины

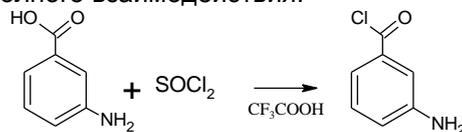
АКК показали перспективность использования ацилирующей смеси «АКК – тионилхлорид (ТХ) – трифторуксусная кислота (ТФУК)», исходя из чего, представляло интерес рассмотреть использование данной смеси для получения м-аминобензоатов целлюлозы из лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

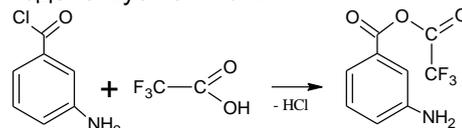
Ранее авторами [3, 4] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами при ацилировании из ЛЦМ л-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение процесса ацилирования ЛЦМ м-аминобензойной кислотой (мАБК) в присутствии ТФУК и ТХ.

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции аналогично методике [3]. Синтез можно представить следующей схемой:

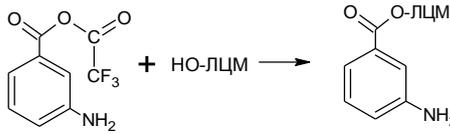
- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



-образовавшийся хлорангидрид м-аминобензойной кислоты впоследствии взаимодействует с ТФУК:



-полученный смешанный ангидрид м-аминобензойной и трифторуксусной кислот взаимодействует с ЛЦМ



Полученный продукт осаждали в этанол и промывали до нейтральной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным содержания связанной МАБК, определяемого методом потенциометрического титрования, была рассчитана степень замещения. Содержание связанной БК вычисляли по формуле:

$$x = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot \text{Э}_{\text{Б.К.}}}{10 \cdot m}$$

где x - содержание связанной МАБК, %, N_{NaOH} - нормальность раствора NaOH, V_{NaOH} - объем раствора NaOH, V_{HCl} - объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, N_{HCl} - нормальность соляной кислоты, $\text{Э}_{\text{Б.К.}}$ - эквивалентная масса БК, m - масса навески.

По данным содержания связанной БК рассчитана степень замещения сложного эфира целлюлозы по следующей формуле:

$$C3 = \frac{\text{БК} \cdot 162}{M(\text{БК}) \cdot 100 - (M(\text{БК}) - 18) \cdot \text{БК}}$$

где БК – содержание связанной БК в полученном продукте, в %; 162 – молярная масса глюкопиранозного звена в цепи; $M(\text{БК})$ – молярная масса БК.

Данные расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Степень замещения полученных м-аминобензоатов целлюлозы

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	0,40	0,44	0,46	0,53
2	0,46	0,49	0,52	0,64
3	0,53	0,60	0,64	0,71
5	0,69	0,73	0,75	0,94

По данным степени замещения полученных м-аминобензоатов целлюлозы проведены расчеты кинетических закономерностей реакции ацилирования. Ацилирование древесины протекает в гетерогенной среде, поэтому обработку полученных данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова [5]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln \tau + \ln K,$$

где α – степень превращения; τ – время проведения синтеза.

По полученным данным построены кинетические кривые и определены логарифмы

констант скорости реакции (рисунок 1). По уравнению Эйринга построена температурная зависимость (рисунок 2) для реакции ацилирования. По данной зависимости определены термодинамические параметры реакции ацилирования ЛЦМ и рассчитана энергия активации процесса.

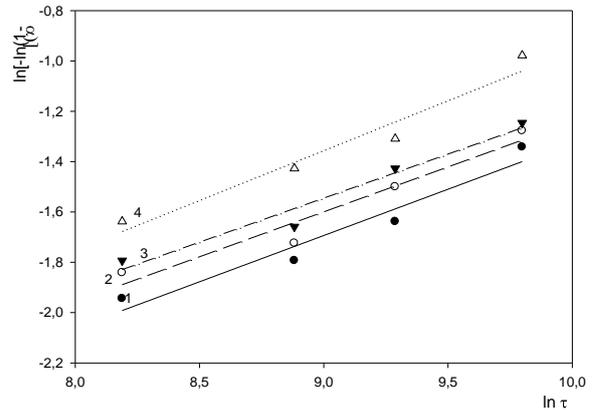


Рисунок 1. Кинетические анаморфозы реакции ацилирования ЛЦМ м-аминобензойной кислотой при: 1 - 25°C; 2 - 35°C; 3 = 45°C; 4 = 55°C

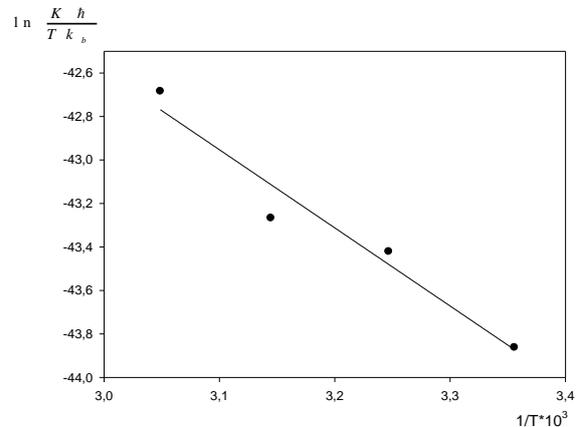


Рисунок 2 – Зависимость константы скорости реакции ацилирования ЛЦМ м-аминобензойной кислотой от температуры

Значения термодинамических параметров для реакции ацилирования ЛЦМ м-аминобензойной кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H^\ddagger = 29,87$ кДж/моль, энтропии активации $\Delta S^\ddagger = -264,34$ Дж/(мольК) (коэффициент корреляции 0,95). По найденным параметрам рассчитана свободная энергия активации реакции ацилирования ЛЦМ м-аминобензойной кислотой, которая составила 111,28 кДж/(мольК). Полученное значение энтальпии активации свидетельствует о быстром достижении переходного состояния активированного комплекса. В

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ м-АМИНОБЕНЗОАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

данном случае, вероятно, происходит образование межмолекулярных водородных связей м-аминобензойной кислоты с лигноцеллюлозным комплексом, сопровождаемое разрушением лигноуглеводных связей и аморфизацией целлюлозы. Значение энтропии активации указывает на энергетическую устойчивость переходного комплекса, что затрудняет образование конечного продукта – сложного эфира целлюлозы.

Анализ ацилированных ЛЦМ методом ИК – спектроскопии (рисунок 3) показал для всех синтезированных сложных эфиров целлюлозы наличие полос поглощения в области $3600-3400\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний ОН-групп. Полосы поглощения в области 2900 см^{-1} обоснованы колебаниями С-Н связи в ароматическом кольце. На всех ИК-спектрах присутствует полоса поглощения в области $1750-1715\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний групп С=О в сложных эфирах целлюлозы, а также полосы в области $1330-1050\text{ см}^{-1}$, ответственные за валентные колебания группы С-О также в сложных эфирах. Наличие полос поглощения в областях $1610 - 1450\text{ см}^{-1}$, ответственных за колебания ароматического кольца, обосновывается присутствием ацильного радикала введенной МАБК и, возможно, небольшим количеством структурных единиц остаточного лигнина.

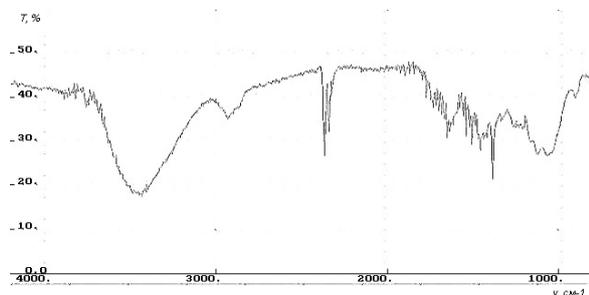


Рисунок 3. ИК-спектр сложного эфира целлюлозы с бензойной кислотой, полученного при температуре 25°C в течение 2 часов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены м-аминобензоаты целлюлозы со степенью замещения близкой к единице и содержанием остаточного лигнина 5-7 %. Выявлена зависимость увеличения степени замещения с ростом температуры и продолжительности реакции ацилирования, исходя из этого можно предположить возможность получения более высокозамещенных м-аминобензоатов целлюлозы при увеличении продолжительности реакции. Проведенный анализ термодинамических параметров ацилирования ЛЦМ показал необходимость проведения реакции при высокой температуре, для увеличения диффузии ацилирующего агента к гидроксилам глюкопиранозного звена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. Химия., 1996, №11 – С. 47
2. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С. и др. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Владимир: ОАО НПО ПОЛИМЕРСИНТЕЗ, 2002. 107 с.
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. // Журнал прикладной химии. 2005. т. 78, вып. 10. - С. 1748-1749.
4. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. // Ползуновский вестник. 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.
6. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика.– М: Издательство Мир, 1976. 542 с.