

МЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ

В.В. Будаева, В.Н. Золотухин, Н.А. Томильцева, А.А. Севодина

В статье впервые приведены условия жидкофазного синтеза и характеристики метилцеллюлоз, полученных из опытно-промышленных образцов целлюлоз плодовых оболочек овса и мискантуса.

Ключевые слова: жидкофазный синтез, метилцеллюлоза, плодовые оболочки злаков, мискантус

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метилцеллюлоза является промышленным продуктом, нашедшим широкое применение в качестве эмульгатора и стабилизатора во многих отраслях: мыловаренной, пищевой, фармацевтической и других [1, 2]. В связи с развитием гелетехнологии ограничения водопритока с применением эфиров целлюлозы при пароциклическом воздействии на залежи высоковязких нефтей метилцеллюлоза больше всего применяется в нефтедобывающей промышленности [3]. Как правило, получали и получают метилцеллюлозу из хлопковой и древесной целлюлозы [2].

Недревесное растительное сырье, в частности, отходы переработки злаков (солома и плодовые оболочки) только в настоящее время в России рассматриваются в качестве перспективного целлюлозосодержащего сырья [4]. Содержание целлюлозы в этих видах отходов – в пределах 30-45 %, и предприняты попытки получения из них целлюлозы, например, органосольватным способом [5], щелочной делигнификацией, обработкой азотной кислотой и отбелкой перекисью водорода [6, 7].

Еще одним источником целлюлозы можно рассматривать многолетние быстрорастущие недревесные растения. Одно из таких растений – Мискантус китайский относится к многолетним травам [8]. Ежегодный урожай сухой биомассы в условиях Западной Сибири составляет 10-15 тонн на гектар. Переработка мискантуса, выращенного в Новосибирской области в 2008 году, описана в работе [9].

Основными достоинствами всех перечисленных выше видов целлюлозосодержащего сырья является ежегодная воспроизводимость и невысокая стоимость.

Метилцеллюлоза – метиловый эфир целлюлозы – впервые был запатентован в Англии еще в 1914 г. Дэнхеном и Вудхауном. Однако ее промышленное применение было освоено только в 1939 г.

Структурная формула метилцеллюлозы с максимальной степенью замещения, равной 3, приведена на рисунке 1.

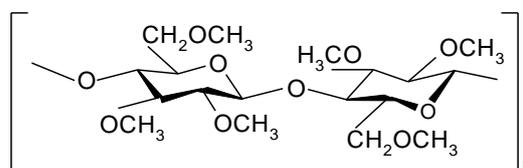


Рисунок 1. Структурное звено метилцеллюлозы со степенью замещения, равной 3

Промышленная метилцеллюлоза имеет степень замещения в пределах от 1,6 до 2,0. Так же как и для всех простых эфиров из целлюлозы, для нее характерна устойчивость к химическим реагентам, малая горючесть, водостойкость, светостойкость, сравнительно высокая термостабильность, морозостойкость, растворимость в доступных растворителях.

Промышленным способом получения метилцеллюлозы является метилирование целлюлозы газообразным хлористым метилом под давлением. Этот способ был реализован на предприятии ООО «ХимпромУсолье» в Иркутской области, на котором выпускали серию марок метилцеллюлозы водорастворимой: низковязкую, строительную, высоковязкую, стабилизатор буровых растворов. Массовая доля метоксильных групп составляла от 26% до 33%

Существуют различные способы получения метилцеллюлозы как в гетерогенной, так и в гомогенной среде, могут быть использованы общие методы О-алкилирования целлюлозы с применением различных алкилирующих реагентов: алкилсульфатов, алкилгалогенидов, диазотметана, эфиров ароматических сульфокислот. Наиболее широко используются алкилсульфаты и алкилгалогениды [10].

Наиболее часто для метилирования целлюлозы в лабораторных условиях применяют диметилсульфат, который имеет темпе-

ратуру кипения 461 К и позволяет получать продукты при нормальном давлении. Но, несмотря на это, применение в производстве ограничено из-за высокой токсичности.

Проведенный анализ опубликованных лабораторных способов получения метилцеллюлозы [11] позволил остановиться на работе Daiyong Ye, который описал суспензионное метилирование целлюлозы Sigma-Aldrich и волокнистых продуктов из мискантуса [12, 13]. Автором был применен в качестве алкилирующего агента метил йодистый. Анализ полученных метилцеллюлоз проведен методом ЯМР-спектроскопии.

Целью данной работы является получение и исследование свойств метилцеллюлозы из плодовых оболочек овса и российского мискантуса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались небеленые технические целлюлозы из плодовых оболочек овса и биомассы мискантуса, полученные азотнокислым способом на опытно-промышленной установке в ИПХЭТ СО РАН. Схема проведения процесса приведена на рисунке 2.

Азотнокислую варку целлюлозосодержащего сырья проводили в реакторе емкостью 250 л с турбинной мешалкой. В реакторе готовили 4 %-ную азотную кислоту, загружали в случае мискантуса предварительно измельченное на соломорезке сырье, нагревали до температуры 90-95 °С и перемешивали при этой температуре 20 часов. После охлаждения суспензию фильтровали под вакуумом, дважды промывали водой.

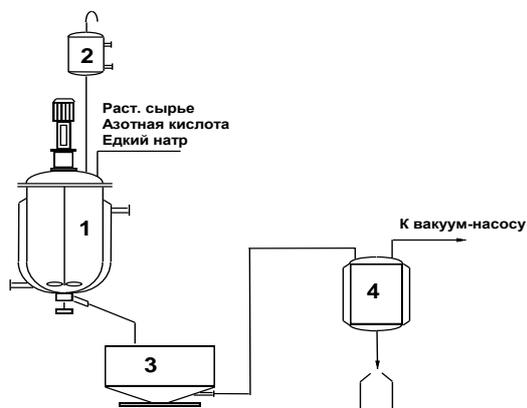


Рисунок 2. Схема получения технической целлюлозы: 1 – реактор, 2 – теплообменник, 3 – вакуум-воронка, 4 - сборник

Полученный лигноцеллюлозный материал загружали в реактор, в котором предвари-

тельно был приготовлен 2 %-ный раствор гидроксида натрия.

Нагревали до 60 °С и перемешивали при этой температуре 2 часа. Затем фильтровали суспензию под вакуумом, промывали 1 %-ным раствором гидроксида натрия, дважды водой. После сушки получили техническую целлюлозу с выходом 39 %.

Азотнокислую варку плодовых оболочек овса проводили в аналогичных условиях. При использовании 3 %-ной азотной кислоты время обработки составило 2 часа, 4 %-ной азотной кислоты – 4 часа. При обработке раствором гидроксида натрия температуру подняли до 80 °С. После сушки получили техническую целлюлозу с выходом 31 % [14].

Анализ технических целлюлоз проводили по стандартным методикам: массовая доля воды, массовая доля золы (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.), массовая доля кислотонерастворимого лигнина (в пересчете на а.с.с.) – по [15], массовая доля α -целлюлозы, смачиваемость, динамическая вязкость, степень полимеризации – по [16].

Метилирование целлюлоз проводили в несколько стадий: мерсеризация, отжим, метилирование, отжим метилцеллюлозы, промывка и сушка.

Процесс мерсеризации сырья проводили обработкой 40 %-ным водным раствором гидроксида натрия. Для этого навеску целлюлозы в количестве 5 г помещали в фарфоровый стакан емкостью 100 мл, приливали 61 мл (100 г) 40 %-ного раствора гидроксида натрия и выдерживали в течение 1 часа при комнатной температуре, перемешивая. В присутствии гидроксида натрия происходит значительное набухание целлюлозы, облегчающее диффузию этерифицирующего реагента внутрь волокна и тем самым ускоряющее процесс образования эфира целлюлозы. После обработки из образцов удалялся излишек раствора путем фильтрования на фильтре Шотта под вакуумом до минимального соотношения массы целлюлозы и раствора щелочи.

После проводили как одинарное, так и двойное метилирование образцов. При одинарном метилировании щелочную целлюлозу помещали в коническую колбу емкостью 500 мл, приливали 150 мл 2-пропанола (изопропанола) и 50 мл метила йодистого. Колбу с обратным холодильником помещали в водяную баню и выдерживали 22 часа при 60 °С.

По окончании метилирования готовый продукт отжали на вакуум-фильтре. Промывали 96 %-ным этиловым спиртом, подкисленным 90 %-ной уксусной кислотой до ней-

тральной реакции. Затем три раза промывали ацетоном и этанолом, соответственно. Готовый продукт высушивался на воздухе.

Одинарное метилирование целлюлозы из плодовых оболочек овса и мискантуса проводилось попарно в одинаковых условиях в одной лабораторной бане «ЛБ 33-1» (ООО «Термэкс», г. Томск).

Для повторного метилирования готовый продукт отжимали на вакуум-фильтре и вторично подвергали мерсеризации, затем снова помещали в реакционную колбу и повторяли метилирование при аналогичных условиях.

По окончании процесса продукт отжимали на вакуум-фильтре и промывали изопропанолом. Готовую метилцеллюлозу высушивали на воздухе.

Влажность метилцеллюлозы определяли по стандартной методике [15].

Растворимость полученных метилцеллюлоз в 4 %-ном водном растворе гидроксида натрия, в воде и этиловом спирте определяли следующим образом: навески образцов по 0,5 г (взвешенные на аналитических весах с погрешностью 0,0001 г) помещали в конические колбы вместимостью 100 мл с 50 мл растворителя и устанавливали на горизонтальную платформу перемешивающего устройства ПЭ-6410М для перемешивания с постоянной скоростью при комнатной температуре в течение 2 ч. По истечении выдержки каждый образец фильтровали отдельно на фильтре Шотта (ПОР 160, предварительно высушенный до постоянной массы) под вакуумом, сушили в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С в течение 3 ч, взвешивали.

Растворимость рассчитывали по формуле с учетом влажности:

$$P(\%) = \frac{m_1 - (m_3 - m_2)}{m_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса абсолютно сухой навески, г; $m_1 = m_0 - m_0 \cdot W$, m_0 – масса воздушно-сухой навески, г; W – влажность навески, доли 1; m_2 – масса пустого фильтра, г; m_3 – масса фильтра с осадком, г.

Вязкость определяли по ГОСТ 18249-72 на вискозиметре капиллярном ВПЖ-4 (диаметр капилляра 0,62 мм), постоянная вискозиметра 0,009159 мм²/с². Вязкость определяли у образцов 4, 5 и 9.

ИК-спектры целлюлозы и метилцеллюлозы снимали на ИК – Фурье спектрометре

«Инфралюм ФТ – 801» в таблетке КВг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики технических целлюлоз, полученных азотнокислым способом из плодовых оболочек овса (ПОО) и мискантуса (М) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики технических целлюлоз, полученных азотнокислым способом из плодовых оболочек овса (ПОО) и мискантуса (М)

Наименование показателей	Техническая целлюлоза	
	ПОО	М
Массовая доля воды, %	4,3	3,3
Массовая доля золы, %	4,14	4,50
Массовая доля к/нер. лигнина, %	1,01	3,63
Массовая доля α - целлюлозы, %	98,7	90,3
Смачиваемость, г	55,9	41,5
Динамическая вязкость, сП	-	12,08
Степень полимеризации, ед. (по ГОСТ 9105-74)	-	607

Полученные целлюлозы имеют высокое содержание α-целлюлозы, невысокие содержания золы и лигнина, что показывает возможность использования их для получения эфиров целлюлозы. При сравнении качества целлюлоз между собой следует отметить, что целлюлоза из ПОО значительно превосходит по содержанию α-целлюлозы целлюлозу из мискантуса, при этом выход (в пересчете на нативную целлюлозу) составляет 80-86 %.

Полученные нами метилцеллюлозы представляют собой порошки светло-желтого цвета, без запаха и вкуса.

Свойства полученных метилцеллюлоз из плодовых оболочек овса и мискантуса представлены в таблице 2: выход воздушно-сухого продукта, влажность, растворимости в 4 %-ном растворе NaOH, воде и этиловом спирте, вязкость (выборочно образцы 4, 5 и 9). Образцы 1-6 получены при одинарном метилировании, образец 9 является продуктом двойного метилирования целлюлозы из плодовых оболочек овса.

Таблица 2

Характеристики полученных метилцеллюлоз

№ образца	1 ПОО	2 М	3 ПОО	4 М	5 ПОО	6 М	9 ПОО
Выход, г	-	6,53	6,70	6,42	6,38	5,65	9,30
Влажность, %	10,2	8,6	8,4	8,0	7,3	8,1	16,1
Растворимость в 4 %-ном растворе NaOH, %	92,9	94,1	89,3	84,5	83,8	97,0	70,1
Растворимость в воде, %	50,9	31,6	40,5	26,9	50,5	30,7	86,7
Растворимость в этиловом спирте, %	17,7	21,2	21,7	24,0	14,4	14,7	44,4
Вязкость, сП	-	-	-	1,1	1,1	-	7,2

Обнаружено, что выход метилцеллюлозы после одинарного метилирования ПОО и мискантуса составляет от 5,65 г до 6,70 г, с влажностью от 7,3% до 10,2 %, что находится в пределах 106-120 % (в пересчете а.с.с.). Выход метилцеллюлозы после двойного метилирования ПОО составляет 9,30 г с влажностью 16,1 %, что соответствует 158 % (в пересчете а.с.с.).

Влажность воздушно-сухого образца 9 в сравнении с образцами 3 и 5 выше почти в 2 раза, что свидетельствует о высокой гигроскопичности продукта двойного метилирования целлюлозы из ПОО.

Известно, что физико-химические свойства метилцеллюлозы зависят, в первую очередь, от степени замещения и молекулярной массы (вязкости). Зависимость растворимости метилцеллюлоз в 4 %-ном растворе NaOH, воде и этиловом спирте от степени замещения приведен в монографии [10, с. 369].

Для продуктов одинарного метилирования (образцы 1-6) растворимость в 4 %-ном растворе щелочи для всех образцов находится на одном уровне и составляет в среднем 90-91%.

Наибольшей растворимостью в холодной воде обладают образцы 1 и 5 – 50,9 % и 50,5 %, соответственно, причем оба образца получены из целлюлозы плодовых оболочек овса. Растворимость метилцеллюлозы из мискантуса (образцы № 2, 4, 6) – от 31,6 % до 26,9 %. Исходные целлюлозы в 4 %-ном растворе NaOH и в воде не растворимы. На основании полученных данных можно предположить, что степень замещения после одинарного метилирования составляет 0,7-1,0.

При сравнении образца 9 (после двойного метилирования) с остальными установлено, что его растворимость в воде существенно выше (с 30-50 % до 86,7 %), а в щелочи, напротив, снижается (от 85-97 % до 70,1 %), растворимость в спирте возрастает до 44,4 %, это свидетельствует о том, что полученный алкилированный продукт обладает большей степенью замещения, чем остальные, и находится в пределах 1,8-2,0.

Поскольку растворимость метилцеллюлозы после двойного метилирования в этиловом спирте при комнатной температуре составляет 44,4 %, - применять этиловый спирт для промывки целевого продукта от щелочного изопропанола не рекомендуется.

Сравнение динамической вязкостей метилцеллюлоз из плодовых оболочек овса (образцы 5 и 9) показывает, что двойное метилирование приводит к более высокой степени замещения, соответственно к возрастанию вязкости от 1,1 сП до 7,2 сП, соответственно.

Следует отметить, что динамические вязкости метилцеллюлоз из мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных одинарным метилированием, (образцы 4 и 5) имеют одинаковые значения 1,1 сП. Определенные нами динамические вязкости 1,1 – 7,2 сП позволяют отнести полученные метилцеллюлозы к марке низковязких метилцеллюлоз МЦ-8 (1-12 сП, ТУ 2231-107-05742755-96 ООО «Усольехимпром»).

Инфракрасная спектроскопия является одним из основных физических методов, с помощью которого можно сделать количественный и качественный анализы целлюлозы и ее эфиров [17, 18]. На частоты колебаний отдельных связей влияет все ее окружение в целом. Особенно полезной для идентификации является полоса валентных колебаний вследствие ее высокой частоты 3700 – 3000 см⁻¹.

Спектры всех эфиров, представленных на рисунке 3, характеризуются широкими интенсивными полосами в области частот валентных колебаний групп -ОН – 3700 – 3000 см⁻¹ (характеристическая полоса поглощения): 3433,7 см⁻¹; 3425,5 см⁻¹; 3429,2 см⁻¹. Этот тип связи имеет легкий концевой атом водо-

рода, колебание такого рода связей в молекуле испытывают лишь незначительные воздействия со стороны остальной части молекулы. В трех спектрах примерно одинаковая интенсивность поглощения группы –ОН.

Можно утверждать, что в таких соединениях осуществляется набор энергетически неравноценных водородных связей [17].

Полосы поглощения более сильных водородных связей в значительной мере перекрываются полосами поглощения группы –СН₃, расположенной в области 2800 – 3000 см⁻¹ (валентные колебания групп –СН₃), что и повышает интенсивность поглощения в этом спектральном интервале.

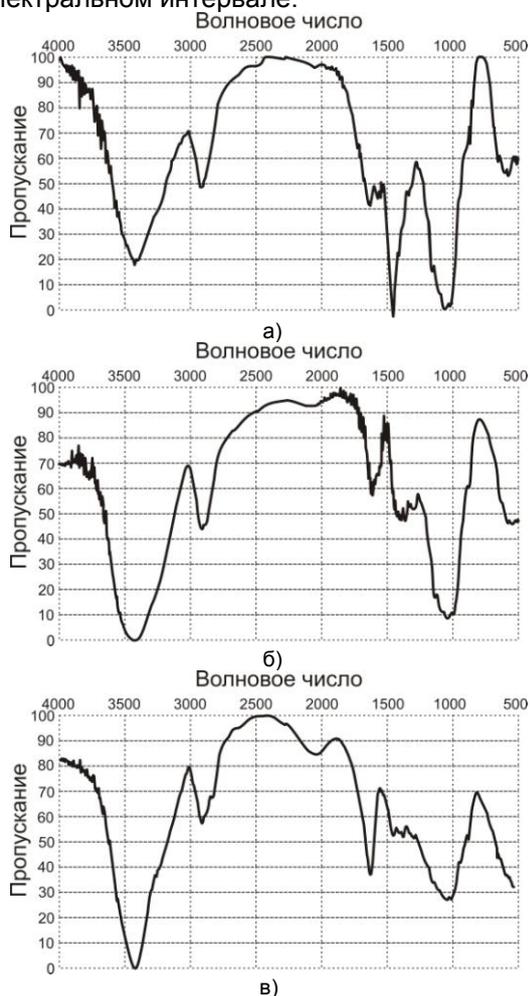


Рисунок 3. ИК-спектры: а) метилцеллюлозы из плодовых оболочек овса (образец 1), б) метилцеллюлозы из мискантуса (образец 4), в) метилцеллюлоза из плодовых оболочек овса после двойного метилирования (образец 9)

Полосы поглощения метоксигруппы –О–СН₃ имеют значения (для валентных колебаний) 2970 см⁻¹; 2920 см⁻¹; 2870 см⁻¹; 2830 см⁻¹; 2810 см⁻¹ и (для деформационных колебаний) 1460 см⁻¹; 1380 см⁻¹; 1320 см⁻¹; 950 см⁻¹.

Из этого следует, что метоксигруппа находится на всех ИК спектрах на рисунке 3 (а) - 1456,2 см⁻¹, (б) – 1381,5 см⁻¹, (в) – 1456,1 см⁻¹; 1384,8 см⁻¹ [14]. В инфракрасном спектре активны только асимметричные валентные колебания группы, симметричные неактивны.

При сравнении ИК-спектров метилцеллюлозы из разных источников сырья (рисунок 3 а, б) образец 1 и образец 4 можно заметить, что интенсивность полос поглощения (сужение или расширения интервала частот) группы –ОН метилцеллюлозы из плодовых оболочек меньше, чем метилцеллюлозы из мискантуса. Интенсивность группы –СН₃ у двух образцов примерно одинаковая: 2927,5 см⁻¹ и 2915,6 см⁻¹. Интенсивность полосы поглощения пропорциональна количеству исследуемого вещества.

В спектре метилцеллюлозы из мискантуса наблюдаются полосы с переменной интенсивностью: 1381,5 см⁻¹. В спектре метилцеллюлозы из плодовых оболочек наблюдаются одна резкая полоса интенсивности 1455,2 см⁻¹. Все это показывает, что метоксигруппы, входящие в структуру целлюлоз, дают сильные полосы в рассматриваемой области [17].

Спектр метилцеллюлозы из плодовых оболочек после двойного метилирования (образец 9) отличается от спектров после однократного метилирования (образцы 1 и 4) по интенсивности метоксигруппы. Только в образце 9 присутствует резкая полоса интенсивности 1456,1 см⁻¹. Есть и совпадения между образцами – это переменная интенсивность 1384,8 см⁻¹ (как и у образца 4).

Интенсивность полос поглощения группы –ОН меньше, чем у двух других образцов, при этом интенсивность –СН₃ группы примерно у всех одинакова.

ВЫВОДЫ

Впервые получены с высокими выходами технические целлюлозы из плодовых оболочек овса и биомассы мискантуса азотнокислым способом, которые характеризуются высоким содержанием α –целлюлозы.

Впервые получены метилцеллюлозы из плодовых оболочек овса и российского мискантуса, определены свойства синтезированных эфиров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Ин-т Высокомолекулярных соединений. – Л.: Наука, 1988. – 298 с.

2. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 10. – С. 1034-1052.
4. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Василишин М.С., Будаева В.В., Егоров В.Ю. // Ползуновский вестник. – 2008 – № 3. – С. 259-266.
5. Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья. Автореферат дисс. к. т. н. - Архангельск, 2008. – 19 с.
6. V. Budaeva, V. Zolotuhin, R. Mitrofanov et al. // Journal of Mountain Agriculture in the Balkans. Vol. 12, Number 5, 2009. – P. 1027-1039.
7. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. / Современные проблемы технической химии: материалы докладов Всерос. науч.-техн. и метод. конф., Казань: Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 2009. – С. 275-281.
8. Архипова О.С., Будаева В.В. / Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 211-214.
9. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 328-335.
10. Роговин З.А. Химия целлюлозы, - М.: Химия, 1972. – 520 с.
11. Томильцева Н.А., Севодина А.А., Будаева В.В. / Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 202-207.
12. Daiyong Ye. A Dissertation Presented to the Graduate School of Rovira i Virgili University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. – 2005. – 168 p.
13. Daiyong Ye et al. // Carbohydrate Polymers. – 2005. – № 62. – P. 258-266.
14. Золотухин В.Н., Будаева В.В., / Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетического состава и химических продуктов гражданского применения: тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 50-летию отдела 20 ФГУП «ФНПЦ «Алтай» – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 55-57.
15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
16. ГОСТ 595 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002.-14с.
17. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство/ перевод с английского Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн/ под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 220 с.
18. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура целлюлозы. – Минск: Наука и техника, 1972. – 254 с.

СОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗЕРНА ОВСА С ВОДОЙ

Л.В. Анисимова

Исследованы гигроскопические свойства зерна овса и его анатомических частей (ядра, цветковых пленок). Предложено уравнение изотермы сорбции паров воды в виде полинома третьей степени. На основе анализа изотерм сорбции выявлены критические значения влажности зерна овса.

Ключевые слова: овес, зерно, гигроскопические свойства, изотерма сорбции

Зерно и зерновая масса в целом способны поглощать (сорбировать) или выделять (десорбировать) газы и пары различных веществ. При организации хранения и переработки зерна особое значение придается его способности сорбировать или десорбировать пары воды, т.е. гигроскопичности. Вместе с тем, зерно любой культуры имеет сложное строение. Для каждой из его анатомических частей характерны своя структура и химический состав в соответствии с биологическим назначением. При переработке зерна менее ценные с пищевой точки зрения оболочечные

частицы обычно направляют в побочные продукты и отходы, а центральную часть – эндосперм – используют для получения продуктов питания. Поэтому представляет интерес изучение свойств не только целого зерна, но и его частей.

С учетом сказанного были исследованы гигроскопические свойства зерна овса и его анатомических частей (ядра и цветковых пленок) статическим тензиметрическим методом в эксикаторах над насыщенными растворами солей при температуре 20, 30 и 40 °С.