

за анализ НЦ методами РЭМ и ТГА, ведущему инженеру ИПХЭТ СО РАН Л.Н. Кадулиной за анализ НЦ методом ИК-спектроскопии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко В.И., Сопин Г.М., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / Ин-т орган.и физ. химии им. А.Е. Арбузова. – Минск. Наука, 2005. – 213 с.
2. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: в 2-х т. – Технология: монография. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – Т.2. – С. 35-101.
3. Лен в пороховой промышленности / И.Н. Торгун [и др.]. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
4. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 19-27.
5. Якушева А.А., Будаева В.В., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Получение и стабилизация нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 211-215.
6. Якушева А.А., Дементьева Д.И., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Определение массовой доли азота в нитратах целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса / Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой про-

мышленности: материалы 4-й Всеросс. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (27-29 апреля 2011 г., г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – С. 106-109.

7. ГОСТ 595 – 79 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 14 с.
8. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.
9. Михайлов Ю.М., Романько Н.А., Гатина Р.Ф., Климович О.В., Альмашев Р.О. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52-62.
10. H.G. Ang, S. Pisharath. Energetic polymers: binders and plasticizers for enhancing performance. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. – 218 p.

**Якушева Анна Александровна**, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Yakusheva89\_21.rudogmail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

УДК 661.728.892.24

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРА ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НЕТРАДИЦИОННОГО НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

М.В. Обрезкова

*В статье приведены условия твердофазного синтеза и характеристики простого эфира целлюлозы – натрий-карбоксиметилцеллюлозы, полученного из недревесного целлюлозосодержащего сырья (плодовых оболочек овса).*

*Ключевые слова: эфиры целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, плодовые оболочки злаков, целлюлоза, азотнокислый способ, степень полимеризации, химическая модификация.*

#### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наметилась тенденция к использованию отходов растительного сырья в сфере производства химической продукции, в частности для получения целлюлозы [1] и ее эфиров.

Из простых эфиров целлюлозы наибольшую практическую значимость благодаря широкому набору полезных свойств имеет карбоксиметилцеллюлоза, которая выпускается в виде натриевой соли (натрий-КМЦ, натрий-карбоксиметилцеллюлоза). Натрий-КМЦ широко применяется в нефте- и газодобыче, в

текстильной, бумажной промышленности, а также в пищевой и фармацевтической отраслях.

Для производства натрий-КМЦ в качестве исходного целлюлозного сырья традиционно используют целлюлозу, предназначенную для химической переработки, а именно вискозную, древесную, хлопковую [2-4]. Тем не менее в России и за рубежом ведутся работы по поиску альтернативного целлюлозосодержащего сырья. В качестве сырьевой базы предлагается использовать однолетние растения: лен, джут, абак, сизаль, солону злаков и др. [5-7]. Рядом

исследователей предлагается использовать древесину, однолетние растения, солому без предварительного отделения целлюлозы от присутствующих в тканях растений лигнина, липидов и смолистых веществ [8-10]. Однако следует отметить, что в состав получаемых химически модифицированных полимерных композиций входят продукты карбоксиметилирования всех структурных компонентов целлюлозосодержащего сырья и для извлечения основного продукта (карбоксиметилированной целлюлозы) из реакционной массы требуется проведение дополнительных мероприятий.

В качестве потенциального источника целлюлозы можно рассматривать плодовые оболочки овса (ПОО), что связано с высоким (до 35 %) содержанием целлюлозы в них и размещением этого вида сырья непосредственно в промышленных районах [11, 12]. Это позволит рационально использовать природные богатства страны и комплексно решать экологические и социально-экономические вопросы.

В области получения эфиров целлюлозы подбор новых видов целлюлозного сырья является актуальной задачей.

Известно [4], что карбоксиметилцеллюлоза образуется в результате химического взаимодействия целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или её натриевой солью (МХУК) в присутствии гидроксида натрия (NaOH). Реакцию карбоксиметилирования можно осуществить суспензионным (гетерогенным, в среде растворителя) либо твёрдофазным (гетерогенным, без растворителя) способом.

На выбор способа карбоксиметилирования целлюлозы ПОО решающее влияние оказали преимущества твёрдофазного способа, которыми являются простота аппаратного оформления, безотходность производства [4, 13].

На свойства и назначение натрий-КМЦ оказывают влияние природа используемого целлюлозного сырья и его предварительная обработка, условия реакции [2, 4, 13].

У волокон различных целлюлоз, так же как и у различных волокон одной и той же целлюлозы, реакционная способность является неодинаковой в связи с различными морфологическими факторами. Это приводит к возникновению неоднородности целлюлозных волокон в отношении доступности для реакции составляющих его частей [2, 4].

В процессе производства натрий-КМЦ на всех стадиях ее получения под воздействием химических реагентов, температуры и других факторов происходят деструктивные измене-

ния в структуре молекулы целлюлозы, влияющие на качественные показатели получаемого эфира целлюлозы [4, 13].

Целями данной работы являются исследование процесса твердофазного получения простого эфира целлюлозы – натрий-карбоксиметилцеллюлозы – из плодовых оболочек овса и изучение свойств новых эфиров в зависимости от условий реакции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали технические (небеленые) целлюлозы (ПОО), полученные на опытно-промышленной установке в ИПХЭТ СО РАН азотнокислым способом [14].

В качестве этерифицирующего агента использовали натриевую соль монохлоруксусной кислоты (МХУК) в виде порошка с массовой долей основного вещества 96,5 %.

Количество целлюлозы и других компонентов, входящих в реакционную массу, рассчитывали на один моль сухой целлюлозы с учетом молекулярных масс и мольного соотношения компонентов, а также содержания моно- и дихлоруксусной кислоты и воды в натрий-МХУК, которые являются его важнейшими качественными показателями.

Мольное соотношение натрий-МХУК:целлюлоза (М:Ц) составляло 2,0 и 1,9, коэффициент избытка гидроксида натрия (Ки) – 1,05-1,03.

Синтез натрий-КМЦ осуществляли твердофазным способом следующим образом: целлюлозу ПОО обрабатывали 23 %-ным раствором гидроксида натрия NaOH в течение 45-60 мин. при температуре 15-20 °С; дозировали МХУК, равномерно распределяя его по всему объему щелочной целлюлозы; перемешивали реакционную массу в течение 40-45 мин при температуре 15-20 °С, затем выдерживали ее, периодически кратковременно перемешивая, в течение 60-75 мин при 30 °С. Завершали реакцию карбоксиметилирования в стационарной емкости в течение 60 мин при 55-80 °С. После чего целевой продукт высушивали до хрупкого состояния.

Для оценки полученного эффекта определяли физико-химические характеристики образцов натрий-КМЦ: массовую долю основного вещества (ОВ), степень замещения по карбоксиметильным группам ( $\gamma$ , СЗ), степень полимеризации (СП), растворимость.

СЗ ( $\gamma$ ) эфира оценивали по методу, основанному на осаждении натрий-КМЦ в виде медной соли карбоксиметилцеллюлозы сульфатом меди и йодометрическим определении

меди в ней (для расчета СЗ) и не вступившего в реакцию избытка сульфата меди (для расчета ОВ).

Степень полимеризации натрий-КМЦ определяли по относительной вязкости раствора, содержащего 2 г натрий-КМЦ в 1 дм<sup>3</sup> раствора NaOH с молярной концентрацией 1,5 моль/дм<sup>3</sup>.

Методика определения растворимости натрий-КМЦ основана на растворении образца натрий-КМЦ в воде с последующей фильтрацией этого раствора через стеклянные пористые воронки ПОР 160.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целлюлозы ПОО отличаются высоким содержанием α-целлюлозы (94,0-95,0%) и большой длиной макромолекулярной цепи (таблица 1). Значительно меньшее содержание примесей в образце № 514 (остаточного лигнина и золы) объясняется некоторыми отличиями, связанными с режимами обработки исходных материалов. Неполная деструкция лигноуглеводной матрицы ПОО в ходе обработки способствовала содержанию остаточного лигнина в целлюлозе №110 на уровне 3,4 %. Завышенную массовую долю золы до 5,6 %, вероятно, можно объяснить недостаточно полным вымыванием натриевых солей.

Из целлюлозы № 514 синтезировали образцы натрий-КМЦ № 43, 44 и 45, из целлюлозы № 110 – натрий-КМЦ № 25, 17, 39.

В таблице 2 приведены физико-химические свойства образцов натрий-КМЦ, по внешнему виду представляющих собой порошки светло-кремового цвета, без запаха и вкуса. Конечные продукты имеют достаточно высокие качественные показатели.

Известно, что степень замещения влия-

ет почти на все свойства эфира целлюлозы: растворимость, свойства растворов и многие другие [4]. Все полученные продукты характеризуются высокой СЗ ( $\gamma=72,0-75,0$ ), и, как следствие, высокой растворимостью в воде (98,0-99,5 %).

Сравнение свойств натрий-КМЦ, синтезированных из целлюлозы № 514, позволяет отдать предпочтение продукту № 44, у которого выше значения СЗ ( $\gamma$ , 74,4), ОВ (68,0 %) и СП (420 ед.).

В производстве эфиров целлюлозы рекомендуется использовать целлюлозу с зольностью не более 0,1 % [4]. Тем не менее результаты исследований свидетельствуют о том, что из целлюлозы ПОО с высоким содержанием нецеллюлозных примесей возможно получение натрий-КМЦ вполне удовлетворительного качества. Однако натрий-КМЦ № 25 из целлюлозы № 110 характеризуется несколько пониженным содержанием ОВ (47,0 %) по сравнению с другими.

Натрий-КМЦ в ходе синтеза претерпевает деструктивные воздействия, приводящие к снижению степени полимеризации полимера, что подтверждают результаты экспериментов.

Таким образом, проведены исследования условий твёрдофазного способа получения натрий-карбоксиметилцеллюлозы из технической (небеленой) целлюлозы, выделенной азотнокислым способом из плодовых оболочек злаков. Определены основные качественные показатели простого эфира целлюлозы.

Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности использования целлюлозы плодовых оболочек овса, полученной азотнокислым способом, для дальнейшей переработки в простые эфиры целлюлозы.

Таблица 1 – Физико-химические свойства образцов целлюлоз, полученных из плодовых оболочек овса

Номер образца целлюлозы	Наименование показателя			
	Массовая доля α-целлюлозы*, %	Зольность*, %	Массовая доля лигнина*, %	Степень полимеризации, ед.
110	95,01	5,60	3,39	895
514	94,00	0,38	0,48	1400

Примечание: \* – в пересчете на а.с.с.

Таблица 2 – Физико-химические свойства образцов натрий-карбоксиметилцеллюлозы

Номер образца целлюлозы	Номер образца натрий-КМЦ	Мольное соотношение компонентов М:Ц // Ки	Степень замещения по карбоксиметильным группам, γ	Массовая доля основного вещества, %	Степень полимеризации, ед.	Растворимость в воде, %
514	44	2,0 // 1,04	74,4	68,0	420	99,5
514	43	2,0 // 1,03	72,0	66,0	380	99,3
514	45	1,9 // 1,04	74,0	57,0	410	99,5
110	25	2,0 // 1,03	72,0	47,0	410	99,0
110	17	2,0 // 1,03	75,0	57,5	325	99,4
110	39	1,9 // 1,04	73,4	53,0	345	99,2

### ВЫВОДЫ

Получены твердофазным способом и охарактеризованы натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы из плодовых оболочек овса.

Проведена оценка зависимости свойств натрий-КМЦ от условий синтеза целлюлозы.

Целлюлоза, выделенная из плодовых оболочек овса, является перспективным сырьем для дальнейших химических переработок с целью получения ценных продуктов и может заменить традиционные виды сырья, используемые для этих целей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Будаева, В.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: Издательство КГТУ. – 2011. – № 7. – С. 205-212.
- Петропавловский, Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г.А. Петропавловский – Л.: Наука, 1988. – 298 с.
- Забелин, Л.В. Хлопковая целлюлоза: учебное пособие. / Л.В. Забелин, А.П. Закощиков, В.К. Постников – М.: ЦНИИНТИ и ТЭИ, 1976. – 280 с.
- Бытенский, В.Я. Производство эфиров целлюлозы / В.Я. Бытенский, Е.П. Кузнецова – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
- S.Barba et al. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulosees (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis // Cellulose. – 9. – 2002. – P. 319-326.
- Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 1142.
- Пат. 2456394 Россия, С 1. Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / В.В. Будаева, М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович. – № 2010150360/05; заявлено 08.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 12 с.
- Базарнова, Н.Г. Химическое модифицирова-

ние древесины / Н.Г. Базарнова, И.Б. Катраков, В.И. Маркин // Российский химический журнал. (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 3. – С. 108-115.

9. Маркин, В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика : монография / В.И. Маркин. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2010 – 167 с.

10. Пат. 2256667 РФ, С 1.Способ получения натрий-карбоксиметилцеллюлозного продукта из растительного сырья /О.И. Ломовский, Е.И. Фадеев. МПК С 08 В 11/12.– № 2004114692/04; заявлено 14.05.2004; опубл. 20.07.2005, Бюл. № 20. – 5 с.

11. Обрезкова, М.В. Карбоксиметилцеллюлоза из нетрадиционного сырья / М.В. Обрезкова, В.В. Будаева, Г.В. Сакович, Л.К. Алтунина // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – № 11. – С. 29-32.

12. Будаева, В.В. Карбоксиметилцеллюлоза из плодовых оболочек овса / В.В. Будаева, М.В. Обрезкова, Н.А. Томильцева, Г.В. Сакович // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 9. – С. 41-45.

13. Обрезкова, М.В. Совершенствование технологии твердофазного синтеза натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с заданной степенью полимеризации: дис....канд. техн. наук. Бийск. 2007. – 115 с.

14. Пат. 2448118 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы из недревесного растительного сырья с содержанием нативной целлюлозы не более 50 % и способ получения из нее карбоксиметилцеллюлозы. / Будаева В.В., Обрезкова М.В., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Сысолятин С.В. – № 2010145721; заявлено 09.11.2010; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11. – 10 с.

**Обрезкова Марина Викторовна**, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, кандидат технических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ipcetdogmail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85.