

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЦИЛИРОВАНИЯ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА АЛИФАТИЧЕСКИМИ α -ОКСИКИСЛОТАМИ

Н.В. Коренева, В.В. Коньшин

Изучено взаимодействие лузги подсолнечника с гликолевой и молочной кислотами. Для синтезированных продуктов подобраны осадители, обеспечивающие получение ацилированных производных лузги подсолнечника с максимальным содержанием связанных карбоновых кислот.

Ключевые слова: лузга подсолнечника, оксикислота, ацилирование, осадитель.

ВВЕДЕНИЕ

Производство и переработка масличного сырья относятся к основным отраслям агропромышленного производства. Масложировая промышленность является одной из ведущих отраслей пищевой промышленности России. Растительные масла и пищевые продукты на их основе являются базовыми в структуре питания населения страны [1].

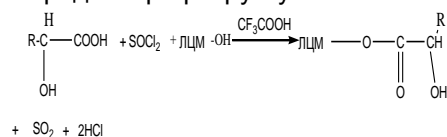
С увеличением производства основной продукции – растительного масла, увеличивается количество отходов при переработке семян подсолнечника: лузга (шелуха), шрот (обезжиренный остаток) и т.д.

Применение подсолнечной лузги в промышленности поможет значительно увеличить материальные ресурсы, снизить их материалоемкость и стоимость, сэкономить энергоресурсы, позволит предприятиям решать проблемы, связанные с повышением эффективности производства, внедрением безотходных технологий переработки масличного сырья, что значительно улучшит экологическую обстановку в регионах.

В данной работе приведены результаты переработки отходов производства - лузги подсолнечника с целью получения ценных полимеров, содержащих в связанном виде биоразлагаемые алифатические оксикислоты (на примере гликолевой и молочной кислот).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно подготовленная лузга подсолнечника была обработана смесью, состоящей из алифатической оксикислоты, тионилхлорида и трифтороуксусной кислоты [2,3]:



где ЛЦМ-ОН – предобработанная лузга подсолнечника,

R= -H или CH₂.

Предварительная обработка лузги проводилась двумя способами:

1) экстракция спирто-бензольной смесью с последующим предгидролизом 0,5-1,0 % -ным раствором H₂SO₄ по методике, представленной в работе [4];

2) обработка перегретым водяным паром с последующей декомпрессией (взрывной автогидролиз (ВАГ)). Предварительные исследования позволили выявить оптимальные условия обработки лузги: температура пара – 220 °С, время выдержки в реакторе – 10 минут.

В качестве осадителей продуктов реакции ацилирования лузги подсолнечника использовались вода, ацетон, этиловый и изопропиловый спирты.

Содержание связанной гликолевой и молочной кислот определяли методом обратного потенциометрического титрования по методике, приведенной в работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты взаимодействия лузги подсолнечника с ацилирующей смесью представляют собой порошки темно-коричневого цвета, практически не растворимые в CHCl₃, ледяной уксусной кислоте, ацетоне, этаноле, изопропиловом спирте и воде.

Ацилированная гликолевой кислотой лузга подсолнечника была исследована методом ИК-спектроскопии. Отнесение полос поглощения производили в соответствии с данными работы [5]. Наличие группы полос поглощения в области 3200-3400 см⁻¹ отнесено к валентным колебаниям ОН-групп ЛЦМ и гликолевой кислоты. Полоса в области 1730 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям С=О-групп в ацильном радикале гликолевой

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2013

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

кислоты. Поглощение в области 1450-1600 см⁻¹ отнесено к колебаниям ароматических структур в лигнине.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что продукты ацилирования лузги подсолнечника содержат в связанном виде биоразлагаемое вещество – гликолевую кислоту.

Характеристика продуктов реакции (ацилированных алифатическими оксикислотами лигноцеллюлозных материалов) в зависимости от выбранного осадителя представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Характеристика продуктов ацилирования лузги подсолнечника гликолевой кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК

Условия пре-добработки лузги подсолнечника	Осадитель, используемый для выделения продуктов реакции	Выход ацилированной лузги, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %	Содержание связанной кислоты, %
Пред-гидролиз	Пропанол-2	87,5	3,5	10,9
	Этанол	81,7	4,0	12,3
	Ацетон	77,8	4,6	13,8
	Вода	77,4	4,4	13,1
ВАГ	Пропанол-2	85,4	3,5	10,9
	Этанол	79,6	3,6	11,2
	Ацетон	80,0	3,6	11,2
	Вода	84,6	4,0	12,3

Во всех случаях выход продуктов не превышает 90 %, что свидетельствует о процессах деструкции и растворения продуктов ацилирования лузги подсолнечника алифатическими оксикислотами в используемых осадителях. Содержание связанной гликолевой кислоты, согласно данным химического анализа, составляет 10,9-13,8 %, что соответствует 3,5-4,6 % прореагировавших ОН-групп, а содержание связанной молочной кислоты составляет 10,3-13,9%, что соответствует 2,9-3,3 % прореагировавших ОН-групп исходного материала.

По содержанию связанных оксикислот и количеству прореагировавших ОН-групп синтезированные ацильные производные уступают сложным эфирам целлюлозы, полученным нами ранее из древесины лиственных и

хвойных пород [2,3]. Возможно, целлюлоза в лузге более подвержена деструкции выделяющимся в процессе реакции HCl по сравнению с нативной древесной целлюлозой. Несмотря на это, ацилированная оксикислотами лузга подсолнечника в дальнейшем может найти применение при получении, например, биоразлагаемых полимеров.

Таблица 2 - Характеристика продуктов ацилирования лузги подсолнечника молочной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК

Условия пре-добработки лузги подсолнечника	Осадитель, используемый для выделения продуктов реакции	Выход ацилированной лузги, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %	Содержание связанной кислоты, %
Пред-гидролиз	Пропанол-2	83,3	3,0	10,3
	Этанол	72,8	3,1	11,8
	Ацетон	73,4	3,3	12,1
	Вода	76,2	3,0	10,3
ВАГ	Пропанол-2	85,9	2,9	10,4
	Этанол	77,4	3,1	11,8
	Ацетон	77,4	3,2	11,9
	Вода	82,9	3,2	11,9

Из приведенных данных следует, что подходящим осадителем для выделения ацилированной алифатическими оксикислотами лузги подсолнечника является пропанол-2. Во всех случаях выход ацилированной лузги подсолнечника, высаженной в данный спирт, превышает выход продукта, высаженного в другие осадители.

Однако, содержание связанной оксикислоты и прореагировавших ОН-групп в ацилированной лузге, высаженного в изопропиловый спирт несколько ниже, чем содержание связанных оксикислот в продуктах, полученных при высаживании в воду, ацетон и этанол. Данное обстоятельство обусловлено растворением более высоко-замещенного продукта в изопропиловом спирте в процессе выделения ацилированных ЛЦМ по сравнению с другими осадителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенных исследований, были синтезированы продукты

ацилирования лузги подсолнечника алифатическими α -оксикислотами. Химический анализ свидетельствует о наличии связанных оксикислот в ацилированных продуктах в количестве 10,9-13,8 % гликолевой и 10,3-13,9% молочной кислот.

Установлено, что наиболее подходящим осадителем для выделения ацилированной лузги подсолнечника является изопропиловый спирт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветошкин, Г. К. Пищевая и перерабатывающая промышленность в современных условиях // Экономика сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий. – 2000. – № 3. – С. 17–19.

2. Патент РФ № 2374263. Способ получения сложного эфира целлюлозы / Князева Н.В., Коньшин В.В., Попова А.Б., Беушев А.А., Чемерис М.М., Чемерис Н.А.

3. Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А. Изучение условий синтеза сложных эфиров целлюлозы с алифатическими оксикислотами из древесины осины // Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81, вып. 6. - С. 1047-1049.

4. Мусько Н. П., Чемерис М. М. Химический анализ древесины: Методические указания по химии древесины. Алт.гос.техн.ун-т им. И. И. Ползунова.- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004.- С. 36.

5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектро스코пии в органической химии. М.: Изд-во Московского университета, 1979,. – С. 240.

УДК 547-39, 66-94

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕССОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Д.В. Ширяев, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис, О. А. Кульдешова

Методом ЯМР ^{13}C спектроскопии были изучены, древесина осины, подвергнутая баротермической обработке и плитные материалы, на основе модифицированной древесины осины. На основании сопоставления литературных данных и ЯМР спектроскопического исследования были сделаны выводы о процессах, протекающих в модифицированной методом ВАГ древесной массе, подвергнутой горячему прессованию.

Ключевые слова: ЯМР ^{13}C спектроскопия, взрывной автогидролиз, баротермическая обработка, древесина осины, лигноуглеводный комплекс, плитные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе [1] имеются сведения о возможности применения метода взрывного автогидролиза, с целью активации растительной биомассы. Активированная таким образом биомасса пригодна для получения древесноволокнистых плитных материалов без использования синтетических связующих [2]. Несмотря на большое количество исследований в этой области, процессы, протекающие в древесной массе при горячем прессовании изучены не в полной мере.

В рамках данной работы для изучения закономерностей поведения основных компонентов древесины осины, модифицированной методом ВАГ, в процессе прессования, был применен метод ЯМР ^{13}C спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения питных материалов использовалась пресс-масса, полученная методом ВАГ из опилок древесины осины.

Прессование производили на лабораторном прессе.

Температура пресс-формы 140 °С, давления прессования 1,3 МПа, продолжительность прессующего давления 15 минут.

Модификацию опилок проводили при температуре 220 °С, время воздействия пара на растительное сырье – 10 минут.

Для изучения процессов, происходящих в древесине осине, модифицированной методом ВАГ, в результате горячего прессования, использовали метод ЯМР ^{13}C спектроскопии. В рамках данной работы сравнивались ЯМР ^{13}C спектры модифицированной древесины осины (рисунок 1), и древесины осины после прессования (рисунок 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из ранее проведенных исследований известно, что в условиях взрывного гидролиза происходит разрушение пространственной сетки лигнина, способствующее разделению