

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕД НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗОСИНТЕЗИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ

cellulose production by *Acetobacter sp. 4B-2* // Biotechnology. – 2009. – № 8 (1). – P. 150-154.
35. Keshk S., Razek T. M. A., Sameshima K. Bacterial cellulose production from beet molasses // African Journal of Biotechnology. – 2006. – № 5 (17). – P. 1519-1523.
36. Moon S.H., Park J.M., Chun H.Y., Kim S.J. Comparisons of physical properties of bacterial celluloses produced in different culture conditions using

saccharified food wastes // Biotechnology and Bioprocess Engineering. – 2006. – №11 (1). – P. 26-31.
37. Goelzer F.D.E., Faria-Tischer P.C.S., Vitorino J.C., Sierakowski M.R., Tischer C. A. Production and characterization of nanospheres of bacterial cellulose from *Acetobacter xylinum* from processed rice bark // Materials Science & Engineering. – 2009. – № 29 (2). – P. 546-551.

УДК 547.8

РЕЗУЛЬТАТЫ НИТРОВАНИЯ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Денисова М.Н., Якушева А.А.

Исследован процесс получения гидротропной целлюлозы мискантуса с низким содержанием нецеллюлозных компонентов на оборудовании автоклавного типа. Приведены основные характеристики образцов технической и беленой целлюлозы. Получены нитроэфиры гидротропной целлюлозы мискантуса обработкой серно-азотной смесью с 14 % H₂O. Установлено, что свойства нитратов целлюлозы, синтезированных в одинаковых условиях, характеризуются близкими значениями и сопоставимы с промышленными коллоксилинами.

Ключевые слова: гидротропная варка, мискантус, целлюлоза, нитрование, нитраты целлюлозы, ИК-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на множество исследований, направленных на получение и изучение свойств нитратов целлюлозы, в литературе имеется ограниченное количество сведений о получении нитратов из недревесных видов сырья [1]. В связи с этим в ИПХЭТ СО РАН с 2010 г. проводятся исследования по получению нитроэфиров целлюлозы из таких видов недревесного сырья, как мискантус и плодовые оболочки овса [2, 3]. Для получения нитроэфиров из мискантуса и плодовых оболочек овса в основном используются целлюлозы, полученные азотнокислым и комбинированным способами [2-4]. С недавнего времени проводятся исследования по нитрованию гидротропной целлюлозы [5]. Синтезируемые эфиры в дальнейшем могут найти применение для изготовления продуктов спецназначения (порох, ракетное топливо) и для производства целлюлоида, нитролаков, краски и др. Данная работа является продолжением ранее проводимых исследований.

Целью данной работы является получение целлюлозы мискантуса с низким содержанием нецеллюлозных компонентов с дальнейшей ее этерификацией в коллоксилины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения целлюлозы взят мискантус китайский (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Andersson) урожая 2008 г. (Институт цитологии и генетики СО РАН).

Химический состав сырья (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.) в массовых долях (м.д.): целлюлозы по Кюршнеру – 52,1 %, лигнина – 18,6 %, золы – 4,8 %, пентозанов – 21,3 %, экстрактивных веществ – 2,1 %.

Гидротропная делигнификация мискантуса проведена на качающемся автоклаве [6] объемом 4,2 л и на универсальной термобарической установке (УТБ) [7] объемом 2,3 л в одинаковых условиях, описанных ниже.

Варка мискантуса проведена в 35 %-ном растворе C₆H₅COONa при температуре 180 °С в течение 5 ч, модуль 1:10. Проведена последующая промывка образца целлюлозы порцией гидротропного раствора (1:20) и водой (1:20). Образцы технической целлюлозы высушены при температуре 18-20 °С до влажности 7-10 %. Выход и химический состав образцов приведен в таблице 1.

Отбелку образцов проводили H₂O₂ в 1 %-ном растворе NaOH (1:10) при 40 °С при перемешивании, pH 10-11 в течение 4 ч, про-

мывкой водой, последующей обработкой 1 %-ным раствором HCl (1:20) при температуре 25-27 °С в течение 2 ч, промывкой водой. Образцы беленой целлюлозы (БЦ) высушены при температуре 18-20 °С до влажности 7-10 %. Выход и химический состав образцов приведен в таблице 1.

Основные характеристики технической и беленой целлюлозы определяли по стандартным методикам анализа [8].

Нитрование образцов беленой целлюлозы, высушенных до влажности 3-4 %, проводили в свежей нитрующей смеси (HNO₃ и H₂SO₄) с паспортом аналитической лаборатории. Навеску целлюлозы (7 г) небольшими порциями загружали в стакан с нитрующей смесью (0,25 л) при постоянном перемешивании. Температура нитрования составляла 30 °С, продолжительность 30 мин. По окончании времени нитрования нитрат целлюлозы отжимали от отработанной кислоты и промывали до нейтральной реакции сначала разбавленной отработанной кислотной смесью, а затем дистиллированной водой.

Стабилизация нитратов целлюлозы заключалась в варке образца нитрата целлюлозы в дистиллированной воде в течение 1,0-1,5 ч, отжиме и дополнительной промывке дистиллированной водой. После этого проводили варку в 0,03 %-ном растворе Na₂CO₃ в течение 3 ч. После окончания содовой варки нитрат целлюлозы промыли дистиллированной водой и кипятили в воде в течение 1 ч. В заключение продукт промыли до обесцвечивания промывных вод дистиллированной водой и высушили. Выход и характеристики образцов нитратов целлюлозы приведены в таблице 2.

В образцах нитратов целлюлозы м.д. азота определяли ферросульфатным методом [9, 10], вязкость – измерением времени истечения 2 %-ного раствора нитрата целлюлозы в ацетоне из капиллярного вискозиметра, растворимость – фильтрацией нерастворимого в спиртоэфирной смеси остатка нитрата целлюлозы с последующей сушкой.

ИК-спектры беленой целлюлозы и нитратов целлюлозы снимали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используемое в работе сырье содержит в своем составе до 50 % целлюлозы. Мискантус имеет высокую зольность, что характерно для недревесных источников целлюлозы.

В работе для варки сырья использовано оборудование автоклавного типа: качающийся автоклав и УТБ. Принцип действия этих установок схож, однако УТБ обеспечивает

большую амплитуду колебаний реакционной камеры, за счет этого обеспечивается более равномерное перемешивание реакционной массы внутри камеры.

Выходы и характеристики образцов технической целлюлозы мискантуса, полученных на автоклаве и УТБ, характеризуются близкими значениями (таблица 1).

Гидротропная варка мискантуса позволила получить образцы с массовой долей лигнина 6 %. Проведение процесса при температуре 180 °С в течение 5 ч привело к гидролизу углеводной части мискантуса, в результате чего снизилась массовая доля пентозанов в образцах до 7 %.

В силу экологической необходимости замены хлора при отбелке целлюлозы большое число работ посвящено использованию кислородной и перекисной отбелки. В литературе есть данные об отбелке перекисью водорода сульфатной целлюлозы [11]. Сведения об использовании в качестве белящего реагента перекиси водорода для отбелки гидротропной целлюлозы в литературе отсутствуют. Это одна из первых работ по отбелке гидротропной целлюлозы мискантуса перекисью водорода и дальнейшему использованию беленой целлюлозы в синтезе нитроэфиров.

В результате одноступенчатой отбелки технической целлюлозы мискантуса с использованием H₂O₂ происходит снижение массовой доли лигнина в полученной беленой целлюлозе (таблица 1). Выходы и характеристики полученных продуктов близки по своим значениям.

Снижение выхода образцов беленой целлюлозы мискантуса обусловлено удалением нецеллюлозных компонентов: лигнина, золы и частично пентозанов. Это приводит к увеличению массовой доли α-целлюлозы в образцах до 91 %.

Степень полимеризации целлюлоз, полученных в автоклаве и в УТБ одного уровня.

Сравнение характеристик образцов беленой целлюлозы мискантуса, используемых в процессе нитрования, со стандартом на хлопковую целлюлозу показывает, что полученные в работе гидротропные целлюлозы уступают по основным показателям качества хлопковой целлюлозе для химической переработки [12]. И хотя к целлюлозам, применяемым для этерификации, предъявляют высокие требования (α-целлюлозы не менее 96,0 %, лигнина не более 0,5 %, золы не более 0,3 %), в научно-исследовательских целях была предпринята попытка проведения нитрования образцов гидротропной целлюлозы мискантуса с имеющимися характеристиками.

РЕЗУЛЬТАТЫ НИТРОВАНИЯ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Таблица 1 – Выход и характеристики образцов технической целлюлозы

Установка	Вид продукта	Выход*, %	Степень полимеризации	Массовые доли*, %			
				α -целлюлозы	лигнина	зола	пентозанов
Автоклав	ТЦ	42,3	–	83,5	6,4	3,0	6,9
	БЦ	39,7	350	90,6	2,1	1,0	6,0
УТБ	ТЦ	42,2	–	83,7	6,1	2,5	7,3
	БЦ	36,8	450	91,3	1,1	0,7	6,5

* – в пересчете на а.с.с.

Таблица 2 – Выход и характеристики образцов нитратов целлюлозы мискантуса

Установка	Выход, %	Массовая доля азота, %	Вязкость, сП	Растворимость, %
Автоклав	129	11,44	5	97
УТБ	131	11,41	10	90

Таблица 3 – Отнесение полос в ИК-спектре нитрата целлюлозы мискантуса

Частота, см ⁻¹	Отнесение к химическим группам
3557	Валентные колебания $\nu(\text{OH})(\text{OH}\dots\text{NO}_2)$
2921	Валентные колебания $\nu(\text{CH}_2)$
2556	Валентные колебания $2\nu(\text{NO}_2)$
1660	Валентные колебания $\nu_a(\text{NO}_2)$
1457	Деформационные колебания $\sigma(\text{COH})$
1379	Деформационные колебания $\sigma(\text{CH})$
1274	Симметричные валентности $\nu_s(\text{NO}_2)$
1165	Валентные колебания $\nu(\text{C-O})$
1006, 1032, 1064	Деформационные колебания $\sigma(\text{CH})$
818	Валентное колебание $\nu(\text{NO}_2)$
744	Веерное колебание $\nu_w(\text{NO}_2)$
673	Ножничное колебание $\delta(\text{NO}_2)$

Для получения высокорастворимых нитратов целлюлозы проведены эксперименты по нитрованию образцов белой целлюлозы мискантуса в серно-азотной смеси, содержащей 14 % H_2O .

В таблице 2 приведены выход и характеристики полученных нитратов целлюлозы мискантуса.

Нитраты целлюлозы мискантуса характеризуются близкими выходами: 129 % и 131 %, и массовой долей азота: 11,44 % и 11,41 %. Вязкость образца нитрата целлюлозы, синтезированного из целлюлозы, полученной в автоклаве ниже, по сравнению с вязкостью образца из целлюлозы после УТБ. Это объясняется меньшей степенью полимеризации исходного образца, однако растворимость данного образца составляет 97 %.

На рисунке 1 представлен ИК-спектр образца нитрата целлюлозы, полученного в автоклаве. В таблице 3 приведено отнесение основных полос поглощения полученного нитрата целлюлозы мискантуса [10, 13]. Степень замещения для данного образца составляет 2,1.

Образец нитрата целлюлозы, полученный в УТБ, также проанализирован методом ИК-спектроскопии и имеет аналогичные полосы поглощения нитратных групп.

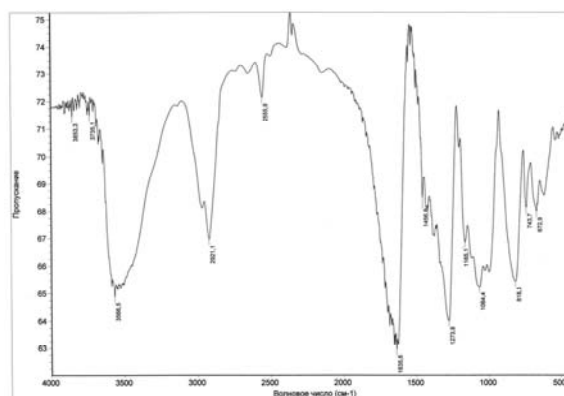


Рисунок 1 – ИК-спектр нитрата целлюлозы мискантуса.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии подтверждает получение нитрата целлюлозы из гидротропной целлюлозы мискантуса.

Согласно справочным данным [13], по содержанию азота, вязкости и растворимости полученные нитраты целлюлозы относятся к лакомастичным коллоксилинам и могут найти практическое применение в качестве компонента мастики.

ВЫВОДЫ

Установлено, что в процессе гидротропной варки мискантуса в автоклаве и универсальной термобарической установке получены образцы технической целлюлозы с близкими характеристиками. Показано, что одноступенчатая отбелка с использованием H_2O_2 позволяет получить образцы с низким содержанием лигнина и золы.

Показано, что нитраты целлюлозы, полученные обработкой гидротропных целлюлоз серно-азотной смесью, содержащей 14 % H_2O , характеризуются близкими свойствами: м.д. азота – 11,41-11,44 %, вязкостью – 5-10 сП и растворимостью – 90-97 %.

Обнаружено, что полученные нитраты сопоставимы по характеристикам с промышленными коллоксилинами и могут найти практическое применение в производстве мастики.

Методом ИК-спектроскопии выявлено наличие полос поглощения в спектрах исследуемых образцов, позволяющих идентифицировать их как нитраты целлюлозы.

Авторы глубоко признательны научному сотруднику ИПХЭТ СО РАН И.Н. Павлову за проведение гидротропной варки на УТБ.

Исследование выполнено при поддержке проекта РФФИ «р_сибирь_а» № 13-03-98001 «Фундаментальные исследования гидротропной целлюлозы: способ получения, характеристики, химическая модификация и ферментативный гидролиз».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trache D., Khimeche K., Mouloud A. Synthesis and Characterization of Nitrocellulose Microcrystalline from Esparto Grass / 43rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26-29, 2012. – P. 90.
2. Якушева А.А. Стабилизация нитратов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса / Молодежь и наука на Севере: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции, 22-26 апреля 2013 г., г. Сыктывкар. – В 2 т. / Коми научный центр УрО РАН. – Сыктывкар: Редакционно-издательский отдел Коми научного центра УрО РАН, 2013. – Т. 2. – С. 69-70.
3. Якушева А.А. Свойства нитроцеллюлоз из хлопка и плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 202-206.

4. Якушева А.А., Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Нитраты целлюлозы из российского мискантуса и отходов злаков / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф., Барнаул, 24-26 апреля 2012 г. // Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 46-48.
5. 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.
6. Полезная модель № 2518 (РФ). Качающийся автоклав с электрообогревом для проведения гетерогенных процессов / В.А. Куничан, Г.И. Севодина, В.П. Севодин, Ю.Н. Денисов, В.М. Буров / 16.08.1996.
7. Пат. 2472808 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы (варианты) и устройство для его осуществления. / Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. – № 2011134207/05, заявлено 15.08.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 10 с.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
9. 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 промышленности: материалы 4-й Всероссийской научно-практической конференции 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.
10. Геньш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 63-66.
11. Демин В. А. Теоретические основы отбелки целлюлозы – СПб: СПбГЛТУ, 2013. – 100 с.
12. ГОСТ 595 – 79 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 14 с.
13. 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.
14. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 455.