

УДК 676.2-416

Ю.А. Гисматулина, асп.; В.В. Будаева, канд. хим. наук;
М.С. Василишин, канд. техн. наук; В.Н. Золотухин, канд. техн. наук;
Н.В. Бычин; Г.В. Сакович, академик РАН, проф., д-р техн. наук
julja.gismatulina@rambler.ru; ipcet@mail.ru

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Бийск, Россия)

БУМАГА ИЗ МИСКАНТУСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Природные полимеры – целлюлоза и её эфиры являются важными материалами для производства товаров народного потребления. По-прежнему наиболее широко применяемые эфиры целлюлозы – это азотнокислые эфиры – нитраты целлюлозы (НЦ) [1, 2]. Поиски альтернативного целлюлозного сырья ведутся с момента синтеза НЦ и все большее внимание исследователи уделяют быстрорастущим видам растений, в том числе мискантусу [3]. Ранее, авторами данного материала [4] были проведены исследования по получению целлюлозы из мискантуса и ее нитрованию. Однако, в ходе исследований нитрования авторы испытывали ряд трудностей, связанных с необходимостью разволокнения целлюлозы из мискантуса. В связи с природными особенностями данного вида сырья (неоднородностью и тонкостью волокон) целлюлоза в процессе сушки образует плотные комки, которые в процессе нитрования с трудом пропитываются нитросмесью. Подготовка к нитрованию такой целлюлозы перетиранием через сито является очень трудоемкой процедурой. Для успешного решения данной проблемы необходимо создать технологию получения новой формы целлюлозы, обеспечивающей эффективную этерификацию.

Целью данной работы являлось получение новой формы целлюлозы из мискантуса (в виде бумаги) и синтез из нее НЦ с высокой растворимостью в спирто-эфирной смеси.

В качестве объекта исследования был выбран мискантус урожая 2015 года с возрастом плантации 5 лет, выращенный на экспериментальной площадке ИПХЭТ СО РАН. Химический состав мискантуса, определенный по стандартным методикам анализа сырья, представлен в таблице 1. Высокое содержание целлюлозы по Кюршнеру – 53,60 % обуславливает целесообразность его переработки в целлюлозу. Более подробная информация по химическому составу мискантуса представлена в работе [3].

Таблица 1 – Химический состав мискантуса

Массовая доля компонента	ЖВФ	Зола	Лигнин	Пентозаны	Целлюлоза по Кюршнеру
Значение, %	4,70	3,57	20,13	18,57	53,60
Примечание: ЖВФ – жировосковая фракция					

Целлюлоза была получена азотнокислым способом, заключающемся в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Выход целлюлозы составил 32,6 % в пересчете на абсолютно сухое сырье. В таблице 2 представлены показатели качества целлюлозы, определенные по стандартным методикам анализа целлюлозы.

Таблица 2 – Показатели качества целлюлозы из мискантуса

Массовая доля компонента	Зола	Лигнин	Пентозаны	α -целлюлоза	СП
Значение, %	0,22	0,80	1,12	91,6	1000
Примечание: СП – степень полимеризации					

Высокое качество целлюлозы из мискантуса обусловлено массовой долей α -целлюлозы на уровне 92 %, зольностью 0,22 %, низким суммарным содержанием лигнина и пентозанов – 1,92 %, что соответствует в основном свойствам сульфатной целлюлозы (древесной) в форме ЦА и РБ, используемой в производстве НЦ [2]. Степень полимеризации целлюлозы из мискантуса – 1000 свидетельствует о возможности получения НЦ с большим диапазоном вязкости.

Часть полученной целлюлозы была подготовлена к нитрованию по ранее отработанной технологии, включающей длительную, трудоемкую стадию перетирания материала через сито с размером ячеек 1 мм. Другая часть была доработана путем диспергирования водной суспензии в роторно-пульсационном аппарате (РПА) и высушена в форме бумаги для исследования влияния степени диспергирования на эффективность этерификации. При диспергировании суспензии целлюлозы частота вращения ротора РПА составляла 2500 об/мин, величина радиального зазора между рабочими органами диспергатора (ротор и статор РПА) – 0,1 мм.

Для сравнения внешнего вида образцов целлюлозы, подготовленных к нитрованию двумя разными способами, на рисунке 1 представлены фотографии исходной целлюлозы и данных образцов.

Из рисунка видно, что исходная целлюлоза представляет собой плотные фрагменты переплетенных волокон. Перетертая целлюлоза,

имеет мягкую рыхлую структуру. Целлюлоза, после диспергирования в РПА и последующей сушки, представляет собой тонкие полупрозрачные листы бумаги.



Рисунок 1 – Фотографии исходной целлюлозы (а), подготовленной к нитрованию: перетиранием через сито (б) и диспергированием в РПА, с последующим высушиванием в форме бумаги (в)

Нитрование образцов проводили промышленной серно-азотной смесью в условиях получения растворимых в спирто-эфирной смеси НЦ [4]. Данный способ запатентован (пат. РФ № 2556940) и позволяет получить НЦ из других видов недревесного растительного сырья. Далее образцы НЦ были исследованы методами, принятыми в отрасли [2]. Выход НЦ рассчитывали в пересчете от массы воздушно-сухой целлюлозы. В таблице 3 представлены характеристики и выход НЦ.

Таблица 3 – Характеристики и выход НЦ

Наименование образца	Массовая доля азота, %	Вязкость 2 % раствора в ацетоне, сП	Растворимость в спирто-эфирной смеси, %	Выход, %
№ 1 (сито)	11,84	24,8	96,0	157
№ 2 (бумага)	11,98	17,9	97,5	148

Образец НЦ № 1, полученный по ранее отработанной технологии, представляет собой мелкое волокно и характеризуется следующими показателями: массовая доля азота – 11,84 %, растворимость в спирто-эфирной смеси – 96 %, вязкость в 2 %-ном растворе ацетона составила 25 сП. Образец целлюлозы, полученный в виде бумаги, обладал хорошей смачиваемостью и высокой реакционной способностью, о чем свидетельствует рост массовой доли азота в НЦ и растворимости НЦ в спирто-эфирной смеси: с 11,84 % до 11,98 % и с 96,0 % до 97,5 %, соответственно. Дополнительно образцы НЦ были исследованы методом ИК-спектроскопии на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) (рисунок 2).

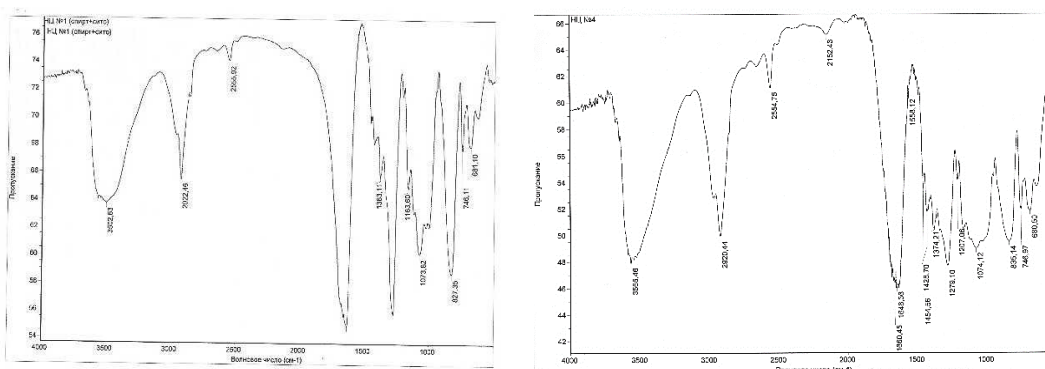


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов НЦ № 1 и № 2 (слева направо)

Методом ИК-спектроскопии показано наличие основных характеристических частот в синтезированных образцах НЦ: 1630-1646, 1274-1279, 827-835, 746-747 и 680-681 см^{-1} , соответствующих колебаниям нитрогрупп [1]. Отсутствует характеристическая частота продуктов разложения НЦ на 2300 см^{-1} .

Кроме того, образцы НЦ были исследованы термогравиметрическим анализом (ТГА) на анализаторе DTG-60 (Япония) (рисунок 3).

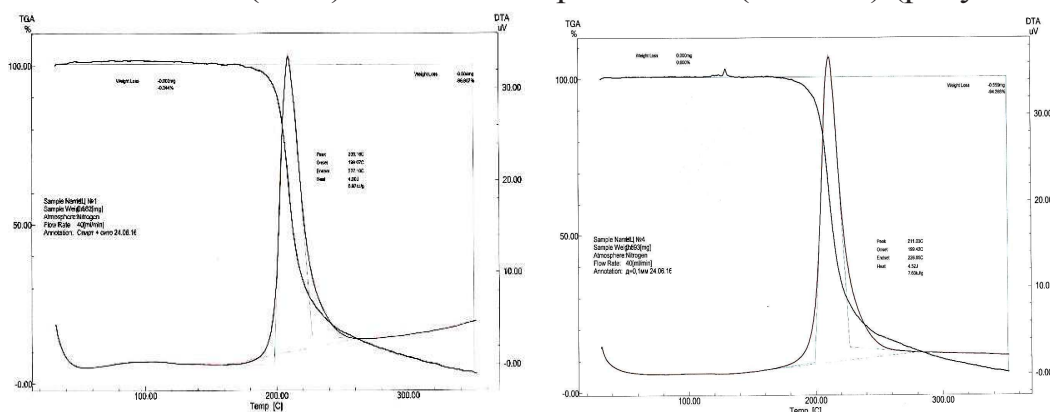


Рисунок 3 – ТГА образцов НЦ № 1 и № 2 (слева направо)

Оба образца НЦ характеризуются высокими температурами разложения – 209-211 °С. Температура начала интенсивного разложения составляет 198-199 °С, что свидетельствует о высокой чистоте полученных продуктов в обоих случаях.

Таким образом, установлено, что диспергированием водной суспензии целлюлозы из мискантуса в РПА с последующим высушиванием в форме бумаги можно повысить эффективность этерификации и получить образцы НЦ с более высокой растворимостью в спирто-эфирной смеси. Введение стадии диспергирования в технологию получения НЦ из мискантуса позволяет не только улучшить качество НЦ, но и реализовать наработку укрупненных образцов для оценки НЦ из мискантуса в качестве компонентов в ряде продуктов. Следует

отметить, что так называемая азотнокисло-натронная делигнификация была ранее успешно применена для выделения целлюлозы из недревесных видов сырья (рапса, сои, озимой ржи) [5], но именно для мискантуса впервые исследована в ИПХЭТ СО РАН.

Поскольку по своим характеристикам образцы НЦ из целлюлозы мискантуса сопоставимы с коллоксилином «Н», лакомастичными и нитропленочными коллоксилинами, они могут быть использованы для получения сложных композиций продуктов в гражданских и оборонных целях.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № П.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

ЛИТЕРАТУРА

1 Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал». – 2006. – 1142 с.

2 Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М, Берковская Е.В. Химия и технология баллиститных порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Химия: монография. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – Т. 1. – С. 178–180.

3 Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus // Russian Journal of Genetics: Applied Research. – 2015. – Vol. 5, No. 1. – P. 60–68.

4 Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, No. 12. – pp. 2949–2953.

5 Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец Ф.Н., Капуцкий Ф.Н. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 45–54.

УДК 661.183.3

М.А. Архилин, асп.; В.В. Самсонова, студ.;
Е.А. Стафеева, магистрант;

Н.И. Богданович, проф., д-р техн. наук

lesochim@narfu.ru (С(А)ФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск)

СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

В России наблюдается большое количество отходов производства, в их число входят технические лигнины. Они не находят широ-