

На правах рукописи

Фролова Светлана Валерьевна

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ДЕСТРУКТИРОВАННОЙ
КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА**

02.00.04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново – 2009

Работа выполнена в Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской Академии наук (г. Сыктывкар)

Научный руководитель –

доктор химических наук, профессор

Демин Валерий Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Новоселов Николай Петрович

кандидат химических наук, с.н.с.

Прусов Александр Николаевич

Ведущая организация –

**Башкирский государственный
университет, г. Уфа**

Защита состоится « 14 » мая 2009 г. в 13 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.106.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН, по адресу:
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии растворов РАН.

Автореферат разослан « » апреля 2009 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских и кандидатских диссертаций

Антина Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время приоритетное направление современной науки и техники связано с нанотехнологиями. Одним из наноструктурированных материалов является микроцеллюлоза, получаемая путем физико-химических, химических или механических воздействий на природные волокна, из которых удается сформировать гелеобразные дисперсные системы с частицами размером 40–400 нм.

Важнейшим этапом получения микрочастиц является превращение волокон целлюлозы в порошок. Для этого применяют различные методы деструкции целлюлозы, чаще гидролитические и окислительно-гидролитические. Эти методы имеют существенные недостатки, сопряженные, в частности, с необходимостью глубокой очистки сточных вод. Перспективными реагентами для деструкции целлюлозы являются кислоты Льюиса. Некоторые из них ранее были использованы при обработке хлопковой целлюлозы, однако к настоящему времени неизвестны аналогичные работы, выполненные на древесном сырье. Поскольку его стоимость на порядок ниже, чем хлопкового, исследование физико-химических закономерностей деструкции древесной целлюлозы под действием кислот Льюиса представляется актуальным как с научной, так и с прикладной стороны.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН по теме: «Структурная организация и физико-химические свойства природных полисахаридов и лигнина – перспективных биополимеров для создания новых материалов растительного происхождения» (№ ГР 0120.0 604258); Проектов фундаментальных исследований, выполняемых по Программам Президиума РАН: «Моделирование и структурно-химическая модификация полимеров и олигомеров растительного происхождения. Создание гибридных композиционных материалов на основе полиэфиров и субмикро- и нанодисперсных компонентов», «Изучение физико-химических особенностей синтеза новых производных целлюлозы и исследование свойств получаемых материалов».

Цель работы: изучение структуры и физико-химических свойств новых целлюлозных материалов, полученных в результате деструкции лиственной сульфатной целлюлозы кислотами Льюиса.

Задачи исследования:

- Установление взаимосвязи условий обработки целлюлозы кислотами Льюиса (растворы $AlCl_3$ и $TiCl_4$ в органических растворителях CCl_4 , C_6H_{14} и C_2H_5OH), ее физико-химических свойств и глубины деструкции;
- Изучение функционального состава, структурных особенностей и электроповерхностных свойств получаемых в ходе деструкции целлюлозы материалов;
- Исследование кинетики процесса деструкции целлюлозы тетрахлоридом титана в гексане.

Научная новизна. Впервые установлена взаимосвязь условий обработки целлюлозы кислотами Льюиса – хлоридами алюминия и титана – в растворах CCl_4 , C_6H_{14} , C_2H_5OH и глубины ее деструкции, изучены физико-химические свойства полученных материалов. Уточнены кристаллографические характеристики полученных образцов целлюлозы и показано, что при воздействии кислот Льюиса на целлюлозу происходит увеличение областей когерентного рассеяния в направлении, совпадающем с осью микрофибрилл – выпрямление целлюлозного звена, связанное с образованием координационной связи « MX_n – целлюлоза». Оценены кинетические параметры процесса деструкции целлюлозы под действием тетрахлорида титана в гексане ($K_{эф}$, $E_{эф}$). Установлено, что в реакции сульфатирования реакционная способность целлюлозы, полученной в результате воздействия на нее растворами $TiCl_4$, превышает реакционную способность МКЦ, полученной гидролитическим способом, почти в два раза.

Практическая ценность работы. Впервые предложены способы получения новых тонкодисперсных порошковых целлюлозных материалов путем воздействия на древесное сырье растворов кислот Льюиса в органических растворителях. На основе порошковой целлюлозы получены высокозамещенные сульфат-производные целлюлозы, представляющие интерес для биохимии и медицины как альтернатива гепариноподобным веществам животного происхождения.

Апробация работы. Результаты работы представлены, обсуждались и получили одобрение на II региональной конференции «Роль инноваций в экономике уральского региона» (Екатеринбург, 2000), II Республиканской научно-практической конференции «Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в Республике Коми» (Сыктывкар, 2000), IV Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 2006), XXV Всероссийском симпозиуме по химической кинетике (Москва, 2007), III Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2007), XI Международной конференции «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение» (Владимир, 2007), Международной конференции по химической технологии и Всероссийском симпозиуме по химии и технологии экстракции (Москва, 2007), Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» (Санкт-Петербург, 2007), V Всероссийской конференции-школе «Химия и технология растительных веществ» (Уфа, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей (из них 4 – в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации) и тезисы 12 докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора. Автором установлена взаимосвязь условий обработки исходной целлюлозы растворами кислот Льюиса – хлоридами алюминия и титана в органических растворителях, а также минеральными кислотами и глубины ее деструкции; оценены кинетические параметры процесса деструкции при обработке целлюлозы тетрахлоридом титана в гексане и изучены физико-химические свойства полученных образцов. Инструментальные исследования методами инфракрасной спектроскопии, рентгенографии, дериватографии, газовой хроматографии проведены автором совместно со специалистами Института химии и Института биологии Коми НЦ УрО РАН и Петрозаводского государственного университета.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 31 таблицу, 62 рисунка. Она включает введение, обзор литературы, методическую и экспериментальную части, обсуждение результатов и выводы. Список цитируемых источников содержит 180 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы цели исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены современные представления о молекулярной и надмолекулярной структуре целлюлозы, видах деструкции целлюлозы, о структурных особенностях микрокристаллической и порошковой целлюлозы. Приведены данные о воздействии кислот Льюиса на хлопковую целлюлозу. Приведены сведения о методах получения и областях применения порошковых целлюлоз, полученных традиционными способами обработки сырья, а также деструкцией хлопковой целлюлозы под действием кислот Льюиса.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования, реагентов, представлены методики синтеза кислот Льюиса и регенерации органических растворителей, описаны способы получения микрокристаллической и порошковой целлюлозы, приведены методы модификации и анализа конечного продукта.

В третьей главе диссертации изложены результаты эксперимента и представлено их обсуждение.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за помощь при выполнении инструментальных исследований сотрудникам Института химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар; Ипатова Е.У., к.х.н. Бугаева А.Ю.), Института биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар; к.х.н. Пунегов В.В.), Петрозаводского государственного университета (Петрозаводск; к.ф.-м.н. Алешина Л.А., к.ф.-м.н. Мелех Н.В.).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса

В качестве сырья использована техническая сульфатная беленая целлюлоза листовых пород древесины производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК», из которой получены два вида продуктов: микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – путем гидролитической обработки, и порошковая целлюлоза (ПЦ) – обработкой того же сырья кислотами Льюиса (растворы $AlCl_3$ и $TiCl_4$). Древесную целлюлозу, отобранную с потока ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК», дополнительно промывали водой, минеральные соединения удаляли обработкой 1 н раствором HCl , после чего отмывали водой до нейтральной реакции на Cl^- -ионы, обезвоживали ацетоном и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Гидролитическую деструкцию целлюлозы осуществляли в водном растворе 10%-ой серной кислоты либо в растворе соляной кислоты. Реакционную смесь кипятили 2 ч, после чего полученную МКЦ отделяли на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, инклюдировали этанолом и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Для получения порошковой целлюлозы навески исходного сырья, высушенного до постоянной массы при температуре 103 ± 2 °С, помещали в колбу, заливали раствором кислоты Льюиса, и выдерживали в термостате при заданной температуре в течение заданного времени. Затем содержимое колбы переносили на стеклянный фильтр, отделяли раствор, отмывали остатки кислоты Льюиса чистым растворителем, инклюдировали этанолом и высушивали на воздухе.

$AlCl_3$ получали методом возгонки при атмосферном давлении. Коммерческий $TiCl_4$ квалификации «ч», очищали простой перегонкой при нормальных условиях. Процесс деструкции проводили в среде безводных органических растворителей – CCl_4 , C_6H_{14} и C_2H_5OH . Растворители осушали непосредственно перед экспериментом. В ходе эксперимента варьировали концентрацию кислот Льюиса (MX_n), температуру и продолжительность обработки, а также условия сушки образцов.

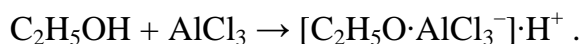
В табл. 1 представлены данные о влиянии концентрации растворов кислоты Льюиса на степень полимеризации (СП) целлюлозы. О глубине деструкции судили по изменению средней СП образцов, рассчитанной по их вязкости в водных растворах кадмийэтилендиаминового комплекса – кадоксена.

Таблица 1. Влияние концентрации растворов кислоты Льюиса на СП целлюлозы

Кислота Льюиса – растворитель*	СП _{ср} при концентрации кислоты Льюиса, % мас.					
	Соотношение « MX_n :целлюлоза», г					
	1,0 1:2,5	0,1 1:25	0,05 1:50	0,025 1:100	0,010 1:250	0,005 1:500
$AlCl_3$ – CCl_4	-	140	160	190	280	310
$TiCl_4$ – C_6H_{14}	80	150	170	190	350	370
$TiCl_4$ – CCl_4	130	170	220	350	360	380
$AlCl_3$ – C_2H_5OH	240	300	330	380	420	-
$TiCl_4$ – C_2H_5OH	260	340	360	-	-	-

* Реакцию проводили при температуре кипения растворителей; продолжительность обработки составляла 60 мин

Выявлено, что природа растворителя оказывает значительное влияние на процесс деструкции целлюлозы (см. табл. 1). Наименьших значений величина СП достигает в неполярных растворителях (C_6H_{14} и CCl_4), а наибольших – в протонном растворителе (C_2H_5OH). Вероятно, процесс взаимодействия MX_n с молекулой этанола конкурирует с процессом образования координационной связи между MX_n и макромолекулой целлюлозы. При растворении $TiCl_4$ в этаноле может иметь место замещение атомов хлора на этоксигруппы с конечным образованием тетраэтоксид титана $Ti(OC_2H_5)_4$. При растворении $AlCl_3$ в этаноле велика вероятность образования комплекса с протонодонорными свойствами, который может выступать в роли кислоты брэнстедовского типа:



2. Физико-химические свойства образцов целлюлозы

Продукты деструкции целлюлозы в присутствии кислот Льюиса представляют собой тонкодисперсные порошки от белого до светло-кремового цвета (в зависимости от способа обработки), без запаха. В отличие от исходного сырья, эти образцы имеют неволокнистую структуру, отличаются сыпучестью без дополнительного размола.

Сравнительная характеристика свойств образцов целлюлозы, полученных при различных способах обработки исходного сырья за 60 мин, приведена в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика свойств целлюлозы в зависимости от способа обработки

Характеристика	Реагенты			
	10 %-ная H_2SO_4	3,6 %-ная HCl	0,1 %-ный $AlCl_3$	0,1 %-ный $TiCl_4$
Степень полимеризации	290	270	140	170
Доля фракций с размером <50 мкм, %	50	70	99	100
Белизна*, %	87	78	81*	80*
Зольность, %	0,04	0,04	0,14	0,16
Насыпная плотность, г/см ³	0,15	0,15	0,08	0,12
Плотность полимерной матрицы, г/см ³	1,56	1,55	0,80	0,82
Удельная поверхность, м ² /г	0,76	0,80	1,08	3,42
Содержание COOH-групп, %	0,15	0,12	0,80	0,82
Содержание CO-групп, %	0,05	0,07	0,22	0,28

* – Данные получены после инклюдирования растворителя этанолом

Гистограммы, приведенные на рис. 1, иллюстрируют фракционный состав образцов целлюлозы.

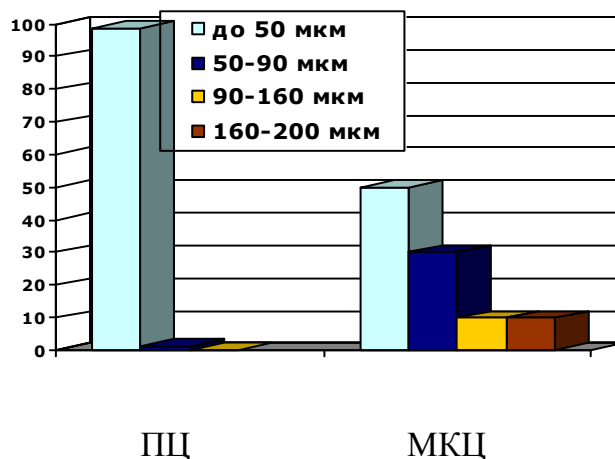


Рис. 1. Фракционный состав образцов целлюлозы

Размер частиц ПЦ не превышает 50 мкм, для обычной МКЦ характерно широкое распределение частиц по размерам. Фракция с размером частиц менее 50 мкм составляет не более 50 %.

Полученные под воздействием кислот Льюиса образцы ПЦ имеют низкие значения насыпной плотности: в среднем она на 22 % меньше, а для целлюлозы после обработки ее раствором $AlCl_3$ в CCl_4 – почти вдвое меньше, чем для МКЦ (см. табл. 2).

Значение плотности полимерной матрицы образцов ПЦ в два раза ниже, чем МКЦ.

Значения удельной поверхности ПЦ, полученные газохроматографическим методом по сорбции паров н-гексана, превышают соответствующие значения для МКЦ.

Функциональный состав порошковых целлюлоз

Процесс деструкции целлюлозы в присутствии электрофильного реагента (кислоты Льюиса) протекает через образование карбокатиона, способного взаимодействовать с соединениями нуклеофильного характера. Его реакция с водой приводит к образованию карбоксильных групп по вероятной схеме (рис. 2):

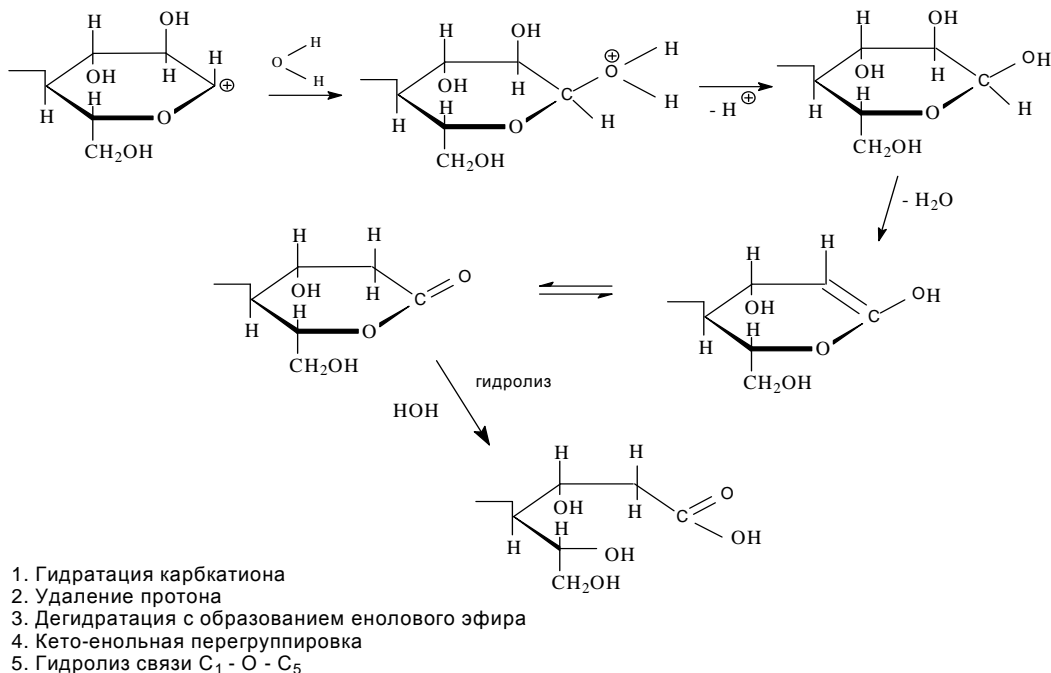


Рис. 2. Вероятный механизм образования карбоксильных групп в целлюлозе

Одновременно происходит увеличение содержания карбонильных групп в образцах целлюлозы, что вероятно, вызвано гидролитическим разрывом гликозидных связей (рис. 3).

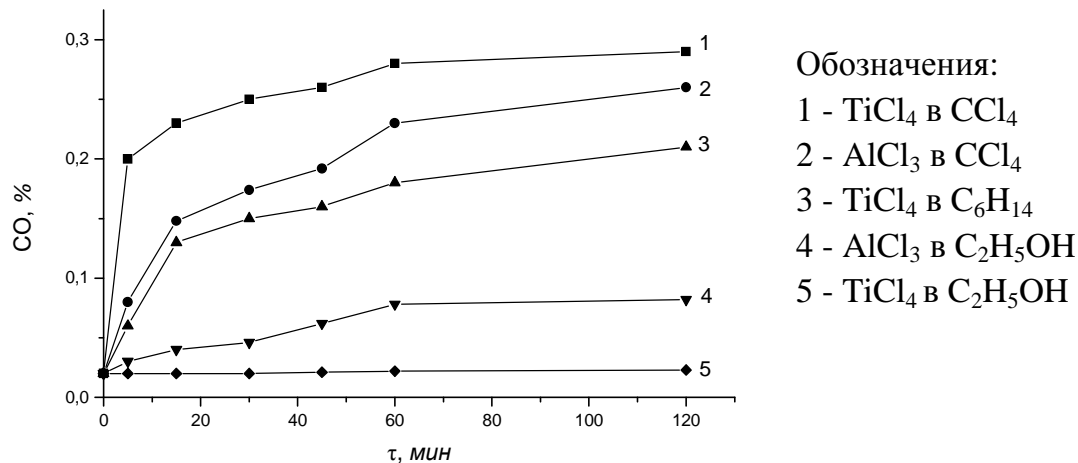


Рис. 3. Влияние способа обработки на образование карбонильных групп в целлюлозе при концентрации кислоты Льюиса 0,1 мас. %.

Содержание карбонильных групп в образцах ПЦ, в зависимости от вида кислоты Льюиса и растворителя, составляет 0,02– 0,28 %. Наибольшее количество – у целлюлозы после обработки ее кислотами Льюиса в неполярных растворителях – CCl_4 и C_6H_{14} .

Электроповерхностные свойства порошковой целлюлозы и МКЦ

Доступность поверхностных функциональных групп целлюлозы (ROH и RCOOH) к ионному обмену с H^+ и OH^- , определяли методом потенциометрического кислотно-основного титрования суспензии целлюлозы в растворе фонового электролита. Появление заряда на поверхности частиц ПЦ в процессе титрования обусловлено протеканием процессов диссоциации и протонирования функциональных групп целлюлозы.

На рис. 4 представлена зависимость поверхностного заряда образцов целлюлозы, полученных при различных способах обработки исходного сырья (при концентрации кислоты Льюиса в растворителе 0,1%). По убыванию величины поверхностного заряда порошковой целлюлозы исследованные системы располагаются в следующий ряд: AlCl_3 в CCl_4 > TiCl_4 в C_6H_{14} > TiCl_4 в CCl_4 > AlCl_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ > TiCl_4 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Степень полимеризации образцов, полученных в результате обработки в этих системах, уменьшается в той же последовательности, т.е. величина поверхностного заряда ПЦ связана с глубиной деструкции целлюлозы.

На рис. 5 в виде гистограммы представлены значения поверхностного заряда исходной целлюлозы, МКЦ и порошковых целлюлоз, полученных обработкой целлюлозы раствором TiCl_4 в гексане при двух концентрациях: 0,05 и 1,50 %. Наименьшее значение поверхностного заряда имеют образцы МКЦ (2,3 Кл/г; материал с наиболее инертной поверхностью). Порошковые целлюлозы, полученные в безводной среде, содержат значительно большее количество поверхностных ионогенных групп, чем МКЦ. Увеличение концентрации раствора TiCl_4 от 0,05 до 1,50 % приводит к возрастанию абсолютного значения поверхностного заряда ПЦ от 4,8 до 17,5 Кл/г (рис. 5).

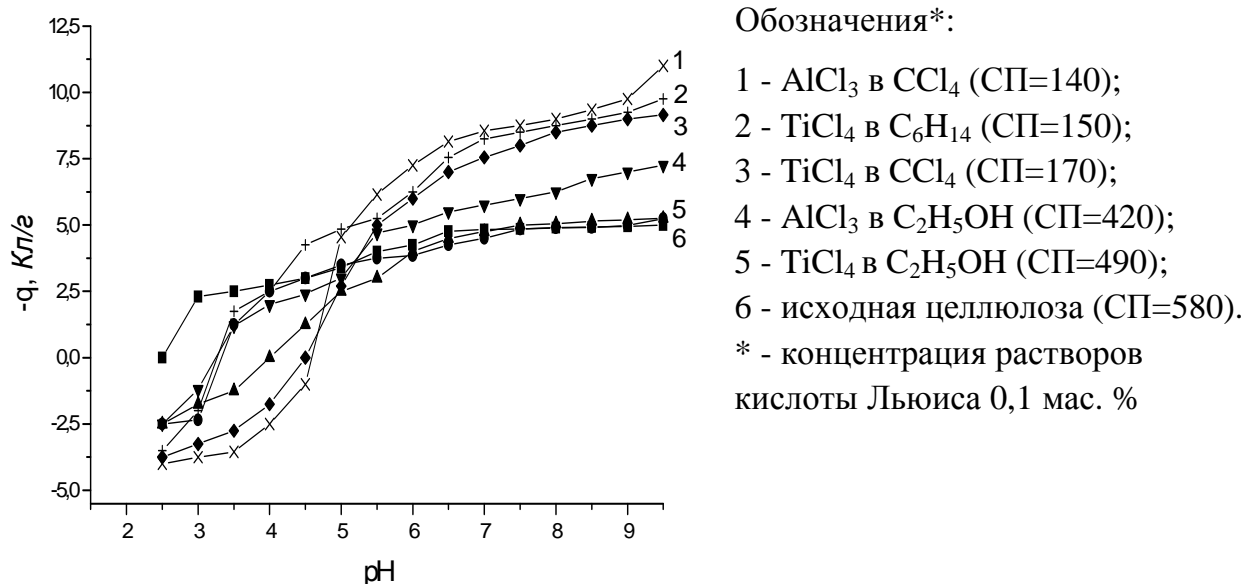


Рис. 4. Зависимость поверхностного заряда порошковых целлюлоз от способа обработки

Также выявлено, что абсолютная величина поверхностного заряда находится в корреляции с содержанием в образце карбоксильных групп (рис. 6).

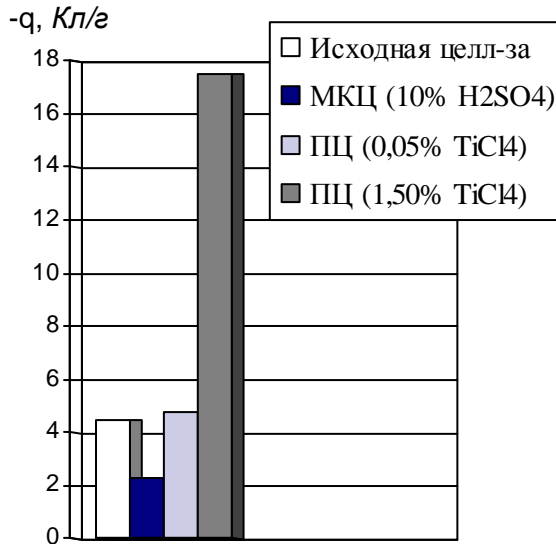


Рис. 5. Поверхностный заряд целлюлозы, полученной в ходе деструкции с применением различных способов обработки

Физико-химические свойства образцов ПЦ, полученных в результате деструкции целлюлозы раствором $TiCl_4$ в гексане (концентрация 0,1 %) и в результате гидролитической обработки 10 %-ной серной кислотой, представлены в табл. 3. Содержание карбоксильных групп и, соответственно, поверхностный заряд образцов МКЦ ниже, чем таковой для ПЦ. В образцах ПЦ, полученных при воздействии на целлюлозу $TiCl_4$, по мере увеличения продолжительности обработки наблюдается увеличение содержания функциональных групп и поверхностного заряда.

Таблица 3. Физико-химические свойства образцов целлюлозы

Образец	Продолжительность обработки, мин	СП	Белизна*, %	Поверхностный заряд, $-q_{max}$, Кл/г (при pH = 9,5)	Содержание COOH-групп, %	Содержание СО-групп, %
Исходная целлюлоза	0	580	87,3	4,5	0,22	0,02
Целлюлоза после обработки 10% H ₂ SO ₄	120	240	87,3	2,3	0,15	0,05
Целлюлоза после обработки 0,1% TiCl ₄ в гексане	15	280	77,3	6,5	0,44	0,13
	30	210	76,8	9,6	0,67	0,15
	45	200	76,2	10,2	0,75	0,16
	60	150	75,5	12,0	0,82	0,18
	120	130	74,8	12,2	0,97	0,21

* Без инклюдирования растворителя этанолом

3. Исследование структуры порошковых целлюлоз

Результаты исследований структуры образцов целлюлозы методами рентгенографии позволяют сделать вывод о существенных различиях между порошковыми целлюлозами, полученными гидролитическим путем и с использованием кислот Льюиса.

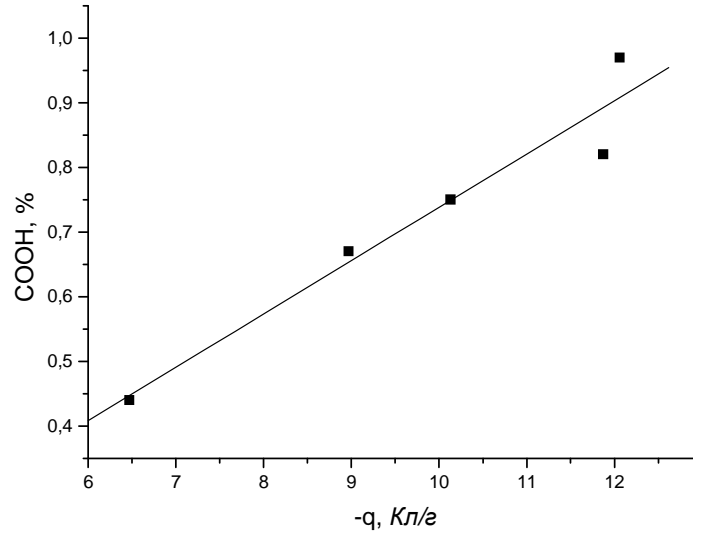


Рис. 6. Зависимость поверхностного заряда целлюлозы от содержания в ней COOH-групп

На рис. 7 приведены рентгенограммы исходной целлюлозы и образца целлюлозы после ее обработки 1,5 %-ным раствором тетраоксида титана в гексане, на которых присутствует максимум рассеяния рентгеновского излучения в области $22,5^\circ$ (при углах дифракции 2θ). Анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 (CuK_α -излучение), монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, установленным в первичных лучах. Время экспозиции образцов составляло 20 с.

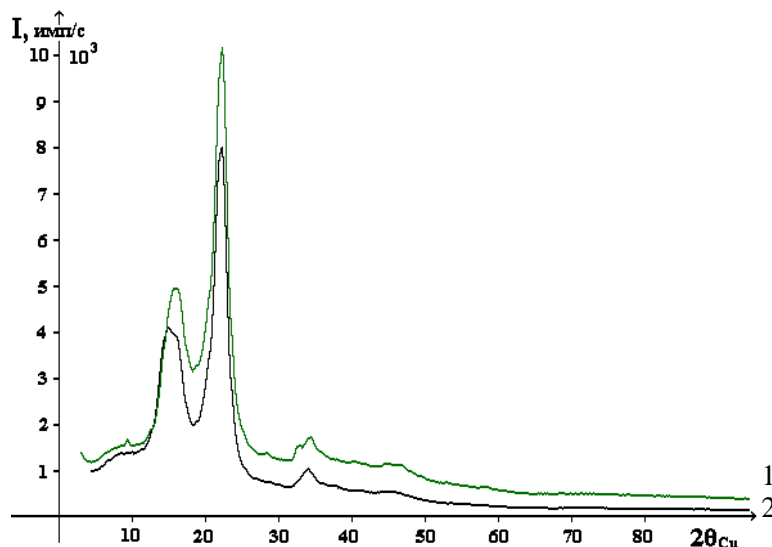


Рис. 7. Рентгенограммы исходной целлюлозы (1) и целлюлозы после обработки 1,5 %-ным раствором TiCl_4 в гексане (2)

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей (I) образцом целлюлозы, обработанной тетраоксидами титана (рис. 7, кривая 2), в целом ниже, чем образцом исходной целлюлозы (рис. 7, кривая 1), что указывает на снижение степени кристалличности.

При увеличении интенсивности обработки целлюлозы кислотами Льюиса (например, при повышении концентрации TiCl_4 от 0,1 до 1,5 %) содержание упорядоченной части в образцах снижается более значительно – происходит аморфизация целлюлозы. Значения индекса кристалличности (рассчитанные по методу Сегала) образцов целлюлозы ($I_{кр.}$), полученных при различных видах обработки и СП, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Влияние вида обработки на индекс кристалличности порошковых целлюлоз

Условия обработки целлюлозы	СП	$I_{кр.}$
10 % H_2SO_4 , 120 мин	240	0,74
0,1% TiCl_4 в CCl_4 , 10 мин	260	0,54
1,5% TiCl_4 в CCl_4 , 60 мин	180	0,15

На рис. 8 приведены нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (I) как функции значения дифракционного вектора (S) для целлюлозы после ее обработки двумя различными методами: гидролитической деструкцией в 10 %-ной H_2SO_4 (рис. 8, кривая 1) и обработкой в течение 60 мин 0,1 %-ным раствором AlCl_3 в CCl_4 (рис. 8, кривая 2). Сравнение кривых показывает, что высота пиков, характерных для сигналов кристаллической части целлюлозы образца 1, значительно превышает высоту пиков в этой области для образца 2. Обработка целлюлозы AlCl_3 приводит к уменьшению интенсивности пиков на дифрактограмме образца 2, что свидетельствует о частичной аморфизации образца ПЦ. Небольшое смещение пика самого сильного отражения кривой 1 в область более высоких значений S отвечает снижению

периода a элементарной ячейки макромолекулы, совпадающего с направлением, перпендикулярным оси микрофибрилл.

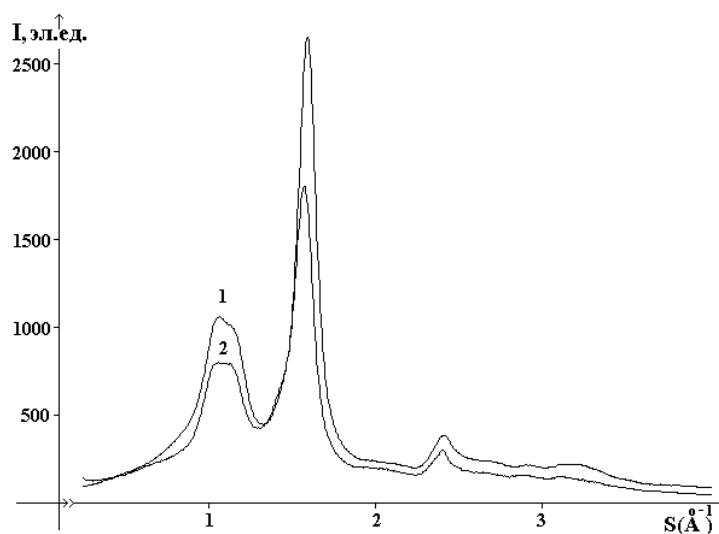


Рис. 8. Кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей целлюлозы: 1 – после обработки H_2SO_4 ; 2 – после обработки $AlCl_3$ в CCl_4

В табл. 5 приведены значения степени кристалличности (C_K), рассчитанные по методу Руланда, и размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов), рассчитанные по рентгенограммам с помощью программы полнопрофильного анализа программного комплекса PDWin – 4.0 НПО «Буревестник». Наибольшее значение C_K имеет образец МКЦ (86 %), полученный путем гидролиза целлюлозы в растворе 10 %-ной H_2SO_4 , а наименьшее (67 %) – образец ПЦ, полученный обработкой 0,1 %-ным $TiCl_4$ в C_6H_{14} .

Таблица 5. Степень кристалличности (C_K) и размер кристаллитов целлюлозы в различных кристаллографических направлениях

Условия обработки целлюлозы	C_K , %	Размер кристаллитов, $D(\text{Å})$, в направлениях:				
		[[1-10]]	[[110]]	[[012]]	[[010]]	[[001]]
Исходная целлюлоза	79	28	57	57	43	59
0,1 %-ный $TiCl_4$ в C_6H_{14} (30 мин)	67	31	76	55	43	65
0,1 %-ный $TiCl_4$ в CCl_4 (30 мин)	68	36	74	56	43	80
0,1 %-ный $AlCl_3$ в CCl_4 (30 мин)	74	36	62	56	43	123
10 %-ная H_2SO_4 (120 мин)	86	26	69	58	49	60

Показано, что для всех образцов размеры областей когерентного рассеяния минимальны в направлении [[1-10]], совпадающем с одной из диагоналей базисной плоскости элементарной ячейки (см. табл. 5). В направлении [[010]], отвечающем оси b элементарной ячейки, размеры областей когерентного рассеяния в ПЦ практически одинаковы, и составляют 5 элементарных ячеек. В направлении [[001]], совпадающем с осью микрофибрилл, размеры областей когерентного рассеяния составляют 6 – 8 элементарных ячеек для всех образцов, кроме образца, полученного обработкой $AlCl_3$ в CCl_4 . В данном случае наблюдается возрастание областей когерентного рассеяния до величины, отвечающей 12 элементарным ячейкам. Увеличение периода c и уменьшение периода b в образцах ПЦ, полученных с использованием кислот Льюиса по сравнению с МКЦ, свидетельствует о выпрямлении целлюлозного звена – увеличении угла связи между глюкозными остатками, что может быть объяснено образованием координационной связи типа « MX_n – целлюлоза». Изменение кристаллографических характеристик в ПЦ приводит к повышению реакционной способности за счет увеличения доступности для проникновения реагентов.

4. ИК спектры целлюлозы

Результаты инфракрасной спектроскопии существенно дополняют данные по изменению функционального состава и надмолекулярной структуры целлюлозы. ИК спектры целлюлозы, снятые на спектрофотометре «Prestige-21» после двух различных видов обработки, представлены на рис. 9, 10.

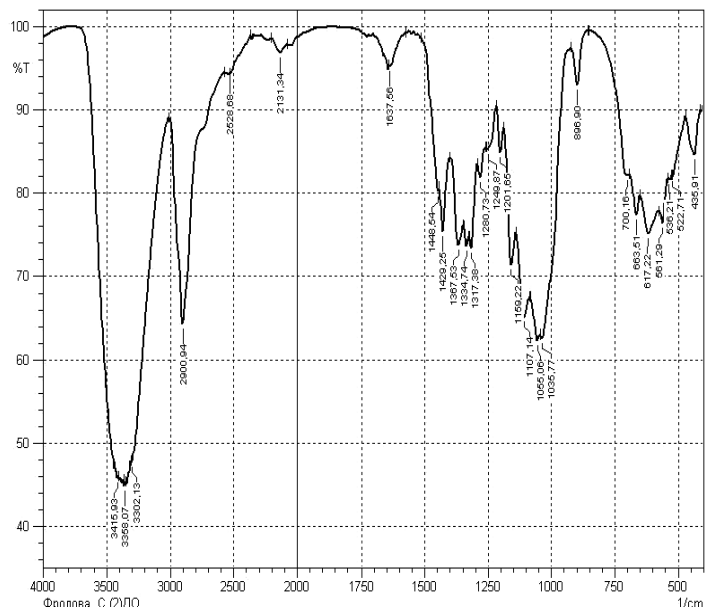


Рис. 9. ИК спектр целлюлозы после обработки ее H_2SO_4

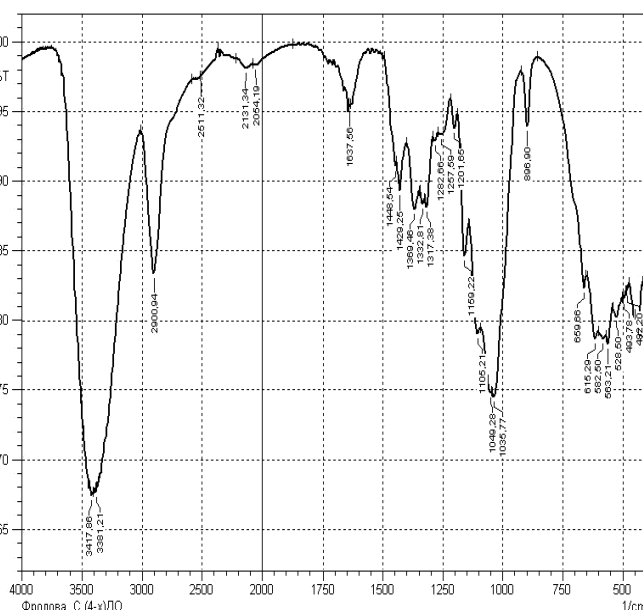


Рис. 10. ИК спектр целлюлозы после обработки ее $TiCl_4$ в гексане

На качественном уровне спектры идентичны. Так, в спектрах МКЦ и целлюлозы, деструктурированной с применением $TiCl_4$, максимумы поглощения практически совпадают.

Для оценки степени кристалличности надмолекулярной структуры целлюлозы в ИК спектроскопии используют отношения оптических плотностей $\frac{D_{1429}}{D_{897}}$ и $\frac{D_{1372}}{D_{2900}}$, согласно методу Нельсона и О'Коннора. В табл. 6 приведены индексы кристалличности образцов целлюлозы, полученные в соответствии с этим методом. Наибольшую упорядоченность структуры имеет образец МКЦ после обработки целлюлозы H_2SO_4 , при этом величина индекса кристалличности $\frac{D_{1429}}{D_{897}}$ увеличивается в МКЦ (по сравнению со значением для исходной целлюлозы) от 1,95 до 3,61. Наименьшую упорядоченность структуры имеет образец целлюлозы, обработанный 0,1%-ным раствором $TiCl_4$ в гексане.

Таблица 6. Индексы кристалличности образцов целлюлозы

Образец целлюлозы	Условия обработки	$\frac{D_{1429}}{D_{897}}$	$\frac{D_{1372}}{D_{2900}}$
Исходная целлюлоза	Без обработки	1,95	0,68
МКЦ	10 %-ная H_2SO_4	3,61	0,87
ПЦ	0,1%-ный $AlCl_3$ в CCl_4	2,41	0,76
ПЦ	0,1%-ный $TiCl_4$ в CCl_4	2,28	0,69
ПЦ	0,1%-ный $TiCl_4$ в C_6H_{14}	1,69	0,62

5. Кинетика деструкции целлюлозы

Влияние температуры на скорость и глубину деструкции целлюлозы

Изучение кинетики процесса деструкции лиственной сульфатной целлюлозы проводили при обработке целлюлозы растворами TiCl_4 в C_6H_{14} в интервале температур 298 – 338 K по кинетической модели первого порядка (по гликозидным связям).

Кинетическое уравнение имеет вид: $A = A_0 \times e^{-kt}$,

или в логарифмических координатах: $\ln A = \ln A_0 - kt$,

где $A = \left(\frac{p - p_\infty}{p} \right)$ – текущая концентрация гликозидных связей;

$A_0 = \left(\frac{p_0 - p_\infty}{p_0} \right)$ – концентрация гликозидных связей в начальный момент времени

Кинетические кривые, характеризующие изменения концентрации гликозидных связей в целлюлозе, приведены на рис. 11. Процесс деструкции целлюлозы в основном заканчивается в течение 30 мин и на конечной стадии образуется продукт с «предельной» степенью полимеризации. По мере повышения температуры обработки целлюлозы от комнатной (298 K) до температуры кипения растворителя (338 K) значение «предельной» СП целлюлозы снижается.

На рис. 12 представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых деструкции целлюлозы, представленных на рис. 11.

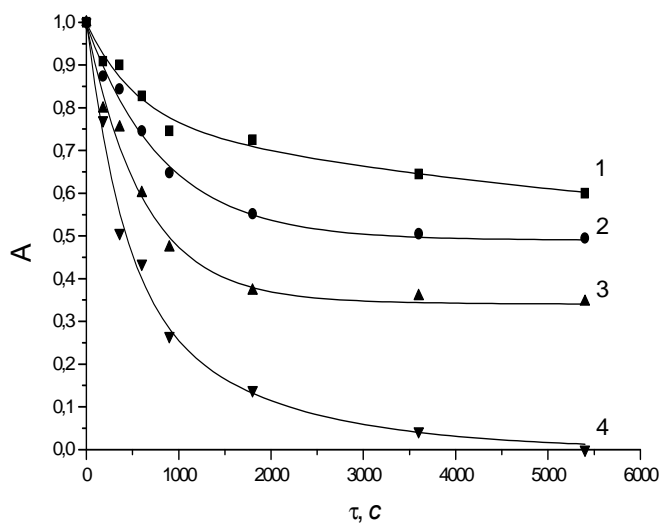


Рис. 11. Кинетические кривые деструкции целлюлозы в гексане при концентрации растворов TiCl_4 $3,48 \times 10^{-3}$ моль/дм³. Температура, K: 298 (1), 308 (2), 318 (3), 338 (4)

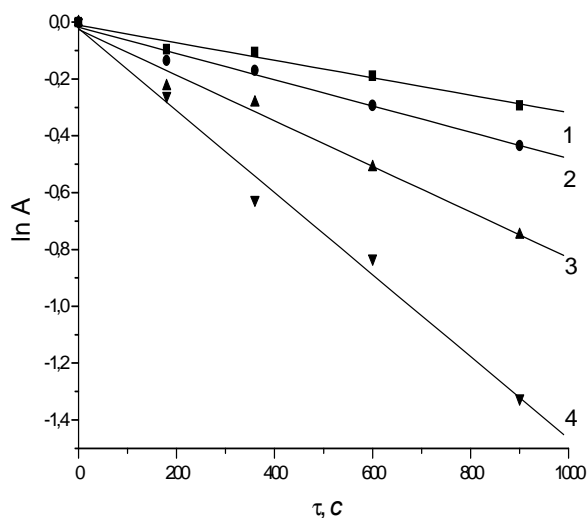


Рис. 12. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых, приведенных на рис. 11

Выполнение линейной зависимости « $\ln A - \tau$ » является критерием, по которому можно судить, что реакция деструкции целлюлозы является реакцией 1-го порядка. Тангенс угла наклона анаморфоз характеризует константы скоростей реакции деструкции.

Кинетические параметры – значения констант скоростей, их логарифмов и коэффициентов корреляции (R) приведены в табл. 7.

Таблица 7. Кинетические параметры процесса деструкции целлюлозы раствором TiCl_4 в гексане (концентрация $3,48 \times 10^{-3}$ моль/дм³)

Температура, К	$k_{\text{эф}}, \text{с}^{-1} (10^4)$	$-\ln k_{\text{эф}}$	R
298	$3,07 \pm 0,29$	8,09	0,986
308	$4,62 \pm 0,33$	7,68	0,992
318	$8,03 \pm 0,56$	7,13	0,993
338	$14,4 \pm 1,22$	6,54	0,989

По зависимости константы скорости реакции от обратной температуры (рис. 13) находим значение эффективной энергии активации.

Получено выражение вида:

$$-\ln k_{\text{эф}} = (4,81 \pm 1,06) + (3,83 \pm 0,33) \cdot 10^3 \cdot (1/T).$$

При этом $R = 0,992$.

Для процесса деструкции целлюлозы под действием TiCl_4 значение $E_{\text{эф}} = 31,8 \pm 2,8$ кДж/моль.

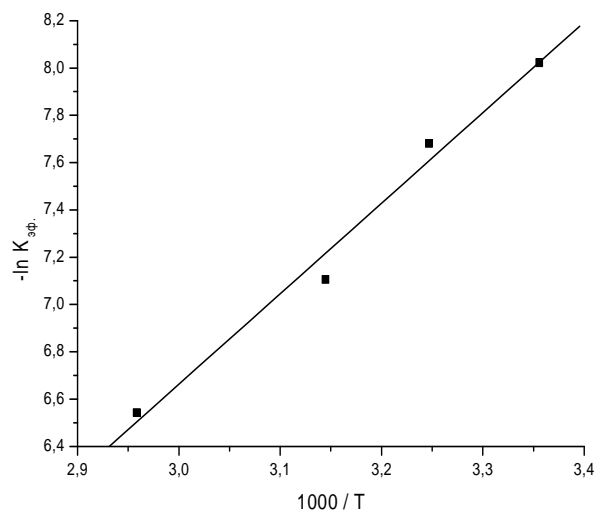


Рис. 13. Зависимость константы скорости от температуры процесса деструкции целлюлозы TiCl_4 в гексане

В диссертации приведены еще два варианта расчетов кинетических параметров, по которым (в пределах статистической погрешности) получены аналогичные результаты.

Таким образом, процесс деструкции целлюлозы под действием растворов TiCl_4 в гексане характеризуется низкими значениями $E_{\text{эф}}$. Стадией, лимитирующей процесс деструкции, вероятно, может быть диффузия реагента в капиллярной системе волокон целлюлозы.

Определение порядка реакции по концентрации тетрахлорида титана в гексане

Порядок процесса деструкции целлюлозы определен по зависимости « $\ln k_{\text{эф}} - \ln [\text{TiCl}_4]$ » при значениях концентрации растворов TiCl_4 в гексане 3,48; 1,74; 0,87 и 0,348 ммоль/дм³ (рис. 14).

Получено уравнение:

$$\ln k_{\text{эф}} = (1,44 \pm 0,51) + (0,94 \pm 0,08) \times \ln [\text{TiCl}_4].$$

При этом $R = 0,994$, что соответствует первому порядку реакции по TiCl_4 .

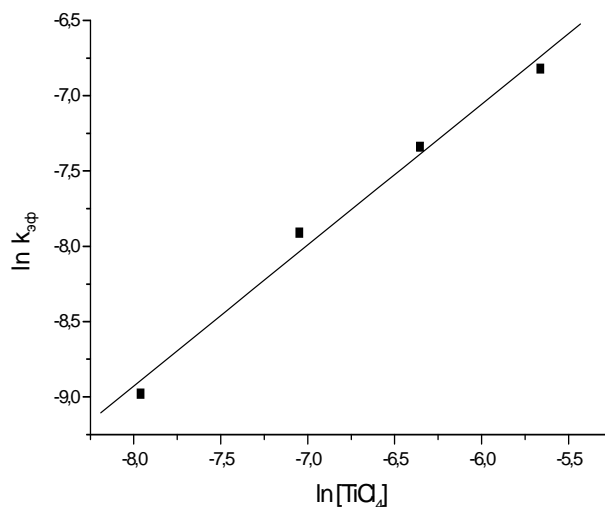


Рис. 14. Зависимость константы скорости деструкции целлюлозы от концентрации TiCl_4

6. Схема взаимодействия кислоты Льюиса с целлюлозой

На рис. 15 представлен предполагаемый механизм взаимодействия макромолекул целлюлозы с MX_n , включающий образование координационной связи центрального атома кислоты Льюиса с полуацетальным гликозидным (а) или циклическим (б) атомом кислорода. В результате связь С–О ослабляется и происходит образование при первом углеродном атоме карбокатиона (рис. 15, а), обладающего повышенной химической реакционной способностью к соединениям нуклеофильного характера. При этом происходит деструкция гликозидной связи. Также под действием кислот Льюиса возможны изменения в химическом строении элементарного звена целлюлозы с образованием «раскрытых» пиранозных циклов (рис. 15, б).

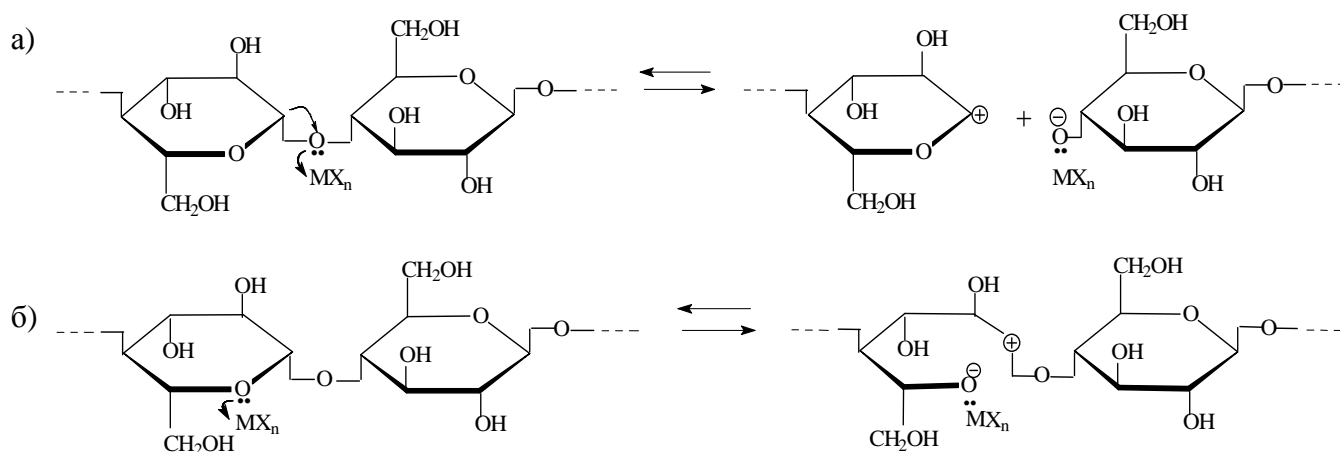


Рис. 15. Схема деструкции (а) и раскрытия пиранозного цикла целлюлозы (б) под действием кислоты Льюиса

7. Оценка реакционной способности порошковой целлюлозы в реакции сульфатирования

Порошковые целлюлозы применяют в качестве основы для синтеза разнообразных производных, представляющих интерес для исследовательских и коммерческих целей. Для придания целлюлозным материалам гидрофильных свойств может быть использована реакция сульфатирования. Частично замещенные сульфаты целлюлозы в технике используют как загустители, сорбенты, ионообменные материалы. Весьма перспективно использование высокозамещенных производных целлюлозы в биохимии и медицине в качестве антикоагулянтов крови и антитромбообразователей – альтернативы гепариноподобным веществам животного происхождения.

Сульфатирование ПЦ проводили хлорсульфоново́й кислотой в абсолютном пиридине в два этапа (при температурах 80 и 90 °С). С образующимся реакционноспособным комплексом « SO_3 – пиридин» реагируют как первичные, так и вторичные гидроксильные группы элементарного звена целлюлозы (рис. 16). После растворения продукта в 4 %-ном NaOH изучали растворимость в воде натриевой соли сульфата целлюлозы (Na-Ц).

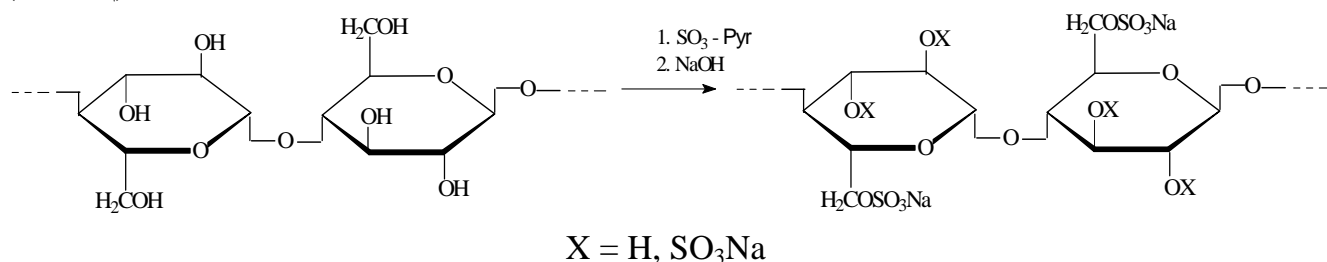


Рис. 16. Сульфатирование целлюлозы хлорсульфоново́й кислотой

На основе ПЦ, полученной в результате кратковременного (5 мин) воздействия на целлюлозу 0,1%-ным $TiCl_4$ в органических растворителях – C_6H_{14} и CCl_4 , синтезированы растворимые в воде производные с высокой степенью замещения по сульфатным группам (табл. 8).

Таблица 8. Характеристика сульфат-производных порошковой целлюлозы

Способ получения ПЦ	СП	Степень замещения по сульфатным группам	Выход, %	Растворимость Na-СЦ ($\times 10^3$), г/100г H_2O
H_2SO_4 (120 мин)	240	0,95	87	4,9
$TiCl_4$ в C_6H_{14} (5 мин)	350	1,53	71	2,4
$TiCl_4$ в C_6H_{14} (15 мин)	280	1,57	78	Не раств.
$TiCl_4$ в C_6H_{14} (60 мин)	130	1,49	82	Не раств.
$TiCl_4$ в CCl_4 (5 мин)	320	1,56	75	2,3
$TiCl_4$ в CCl_4 (15 мин)	220	1,76	83	Не раств.
$TiCl_4$ в CCl_4 (60 мин)	145	1,42	88	Не раств.

Реакционная способность ПЦ в реакции сульфатирования превышает реакционную способность МКЦ почти в два раза и не зависит от глубины деструкции целлюлозы и продолжительности ее обработки $TiCl_4$ в растворителях C_6H_{14} и CCl_4 (табл. 8).

8. Биоразлагаемость порошковой целлюлозы

Биоразлагаемость химических продуктов является важной составляющей их экологической безопасности. В связи с возможным наличием в образцах ПЦ следов кислоты Льюиса изучена биоразлагаемость продуктов деструкции целлюлозы. Оценку биоразлагаемости ПЦ и МКЦ проводили путем воздействия на них ферментного препарата Целловиридин Г 20Х. В качестве критерия эффективности ферментативного гидролиза использовали показатель накопления восстанавливающих сахаров (низкомолекулярных продуктов, в т.ч. глюкозы) в растворе. Установлено, что увеличение аморфной составляющей в структуре целлюлозы способствует увеличению скорости ее биоразлагаемости. По сравнению с МКЦ образцы ПЦ, полученные с использованием $TiCl_4$, при ферментативном гидролизе более реакционноспособны, что свидетельствует об их экологической безопасности.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены физико-химические закономерности процесса деструкции лиственной сульфатной целлюлозы при воздействии на нее кислот Льюиса (растворы $AlCl_3$ и $TiCl_4$) в органических растворителях. Выявлены условия, при которых полученные материалы обладают комплексом специфических физико-химических свойств, причем глубина деструкции целлюлозы обратно пропорциональна доле кристаллической фазы в конечном продукте.
2. Показано, что наибольшей величины глубина деструкции целлюлозы для одной и той же кислоты Льюиса достигает в растворителях с низкими значениями диэлектрической проницаемости (C_6H_{14} и CCl_4).
3. Установлено, что деструктирующее действие кислот Льюиса в органических растворителях по отношению к целлюлозе убывает в ряду: $AlCl_3-CCl_4 > TiCl_4-C_6H_{14} > TiCl_4-CCl_4 > AlCl_3-C_2H_5OH > TiCl_4-C_2H_5OH$.
4. Выявлено, что степень полимеризации порошковой целлюлозы, полученной с применением $AlCl_3$ и $TiCl_4$ в растворителях CCl_4 и C_6H_{14} (при концентрациях кислоты Льюиса 0,01–1,50 %) составляет 80–120 и вдвое ниже значений «предельной» степени

полимеризации для микрокристаллической целлюлозы, полученной путем гидролитической деструкции.

5. Показано, что процесс деструкции целлюлозы под действием $TiCl_4$ в гексане характеризуется низкими значениями $E_{эф}$ и протекает значительно быстрее, чем процесс гидролитической деструкции целлюлозы в среде минеральных кислот – HCl и H_2SO_4 . Найденные значения $E_{эф}$ составляют $30,7 \div 31,8$ кДж/моль, $k_{эф} = (2 \div 14) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

6. Показано, что поверхностный заряд образцов целлюлозы, полученной с применением кислот Льюиса, существенно выше, чем поверхностный заряд микрокристаллической целлюлозы. При этом абсолютная величина поверхностного заряда линейно зависит от степени деструкции целлюлозы и содержания в образцах карбоксильных групп.

7. Рентгенографическими исследованиями уточнены кристаллографические характеристики полученных порошковых целлюлоз. Установлено, что обработка целлюлозы кислотами Льюиса (растворы $AlCl_3$ и $TiCl_4$) приводит к увеличению областей когерентного рассеяния в направлении, совпадающем с осью микрофибрилл, т.е. к выпрямлению целлюлозного звена – увеличению угла связи между глюкозными остатками, что связано с образованием координационной связи типа « MX_n – целлюлоза».

8. На основе ПЦ, полученной в результате кратковременного воздействия на целлюлозу $TiCl_4$ в органических растворителях – C_6H_{14} и CCl_4 , синтезированы растворимые в воде производные со степенью замещения по сульфатным группам, превышающей в два раза степень замещения сульфат-производных МКЦ.

Основное содержание диссертационной работы изложено в публикациях:

1. **Фролова, С. В.** Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса с целью получения порошковой целлюлозы [Текст] / С.В. Фролова, В.А. Демин. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81. – № 1. – С. 152–156.
2. **Фролова, С. В.** Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы тетрахлоридом титана [Текст] / М.А. Торлопов, С.В. Фролова, В.А. Демин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – № 4. – С. 491–496.
3. **Фролова, С. В.** Получение порошковых материалов деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса и их модификация. Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса [Текст] / М.А. Торлопов, С.В. Фролова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 3. – С. 63–67.
4. **Фролова, С. В.** Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами [Текст] / М.А. Торлопов, Д.В. Тарабукин, С.В. Фролова, Т.П. Щербатова, В.В. Володин // Химия растительного сырья. – 2007. – № 3. – С. 69–76.
5. **Фролова, С. В.** Деструкция целлюлозы под действием кислот Льюиса [Текст] / С.В. Фролова, А.В. Кучин, Л.Н. Шомысова, В.А. Демин. // Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез: Тр. Коми научн. центра УрО Российской АН (№ 165). – Сыктывкар, 1999. – С. 113–116.
6. **Фролова, С. В.** Электроповерхностные характеристики порошковой целлюлозы, полученной в результате деструкции под действием кислот Льюиса [Текст] / С.В. Фролова, В.А. Демин // Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез: тр. Коми научн. центра УрО Российской АН (№ 167). – Сыктывкар, 2002. – С. 95–101.
7. **Фролова, С. В.** Влияние кислот Льюиса на деструкцию целлюлозы [Текст] / С.В. Фролова, Н.В. Ивашева // Тез. докл. 14-й Коми Республик. молодежной научной конф. – Сыктывкар, 2000. – С. 60.

8. **Фролова, С. В.** МКЦ на основе древесного сырья [Текст] / С.В. Фролова, А.В. Кучин, В.А. Демин, М.В. Сазонов // Роль инноваций в экономике уральского региона: Матер. 2-й региональной конф. – Екатеринбург, 2000. – Ч. 2. – С. 50–51.
9. **Фролова, С. В.** Синтез кислот Льюиса и получение лигноцеллюлозного порошка из древесной массы [Текст] / С.В. Фролова, Ю.С. Матвеев, В.А. Демин // Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в Республике Коми: Тез. докл. II Республик. научно-практич. конф. – Сыктывкар, 2000. – С. 62.
10. **Фролова, С. В.** Модификация целлюлозы кислотами Льюиса [Текст] / С.В. Фролова, Л.А. Кувшинова, В.А. Демин // Химия и технология растительных веществ: Сб. тр. IV Всерос. научн. конф. – Сыктывкар, 2006. – С. 56–57.
11. **Фролова, С. В.** Кинетика деструкции целлюлозы кислотами Льюиса [Текст] / С.В. Фролова, В.А. Демин. // XXV Всероссийская школа – симпозиум молодых ученых по химической кинетике: Тез. докл. МГУ. – М., 2007. – С. 60.
12. **Фролова, С. В.** Структура и свойства целлюлозных порошковых материалов, полученных в безводных органических средах [Текст] / С.В. Фролова, В.А. Демин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Тез. докл. III Всерос. конф. – Барнаул, 2007. – Т. 3. – С. 247.
13. **Фролова, С. В.** Сульфатированные 1-4 связанные полисахариды и их производные [Текст] / М.А. Торлопов, С.В. Фролова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: тез. докл. III Всерос. конф. – Барнаул, 2007. – Т. 2. – С. 235.
14. **Фролова, С. В.** Деструкция порошковых целлюлоз препаратом Целловиридин Г20х [Текст] / М.А. Торлопов, С.В. Фролова // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: тез. докл. XI Междунар. конф. – Владимир, 2007. – С. 8.
15. **Фролова, С. В.** Получение целлюлозных порошковых материалов по безводным технологиям [Текст] / С.В. Фролова // Междунар. конф. по химической технологии, и Всерос. симпозиум по химии и технологии экстракции: матер. ИОНХ и ИХФ Российской АН. – М., 2007. – Т. 3. – С. 40–41.
16. **Фролова, С. В.** Получение целлюлозных порошковых материалов деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса [Текст] / С.В. Фролова // Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта: Матер. Всерос. конф. с междунар. участием. – С-Пб, 2007. – С. 347–348.
17. **Фролова, С. В.** Изменение структуры лиственной целлюлозы в зависимости от способа обработки [Текст] / Л.А. Алешина, Н.В. Мелех, С.В. Фролова // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. V Всерос. конф.-школы. – Уфа, 2008. – С. 21.
18. **Фролова, С. В.** Анализ структуры целлюлозы II [Текст] / Л.А. Алешина, Н.В. Мелех, С.В. Фролова // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. V Всерос. конф.-школы – Уфа, 2008. – С. 71.

Подписано в печать 09.04.2009

Заказ № 5 Объем 1,0 (усл.п.л.) Тираж 100 экз.

Издательство Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП, г.Сыктывкар, ул. Первомайская, 48