



**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения
Российской академии наук
(ИХЭТ СО РАН)**

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК ПРИМЕР ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МИСКАНТУСА

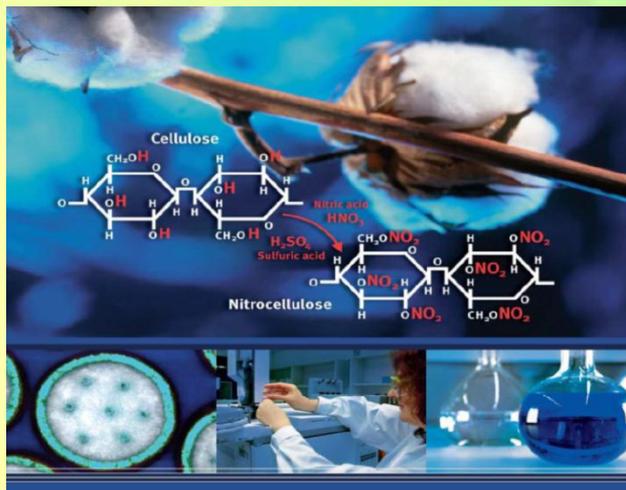


**н.с. лаборатории биоконверсии, к.т.н.
Корчагина Анна Александровна**
доклад от группы авторов Корчагиной А.А.,
Гисматулиной Ю.А., Будаевой В.В.,
Золотухина В.Н., Бычина Н.В., Саковича Г.В.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 20-03-00699.**

**Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы.
4-я школа молодых учёных, 9-12 ноября 2020, Красноярск**

АКТУАЛЬНОСТЬ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



ТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



ХЛОПОК



ДРЕВЕСИНА



ЛЕН



**МИСКАНТУС
ГИГАНТСКИЙ
СОРТА «КАМИС»**

НОВЫЙ АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В связи с ограниченностью объемов традиционных источников целлюлозы (хлопка и древесины) исследования, направленные на получение нитратов целлюлозы (НЦ) из нового отечественного нетрадиционного легковозобновляемого сырья, являются чрезвычайно актуальными.

Анализ источников научной информации подтверждает отсутствие данных о возможности получения НЦ из мискантуса (М) за исключением публикаций авторов по НЦ из М сахароцветкового сорта Сорановский.

Цель работы:

оценка возможности использования нового отечественного нетрадиционного легковозобновляемого сырья – М сорта «КАМИС» [1] в качестве прекурсора НЦ высокого качества.

Задачи:

- Выделение технической целлюлозы (ТЦ) из М сорта «КАМИС» (азотнокислый способ).
- Определение показателей качества ТЦ из М сорта «КАМИС» и изучение структурных особенностей ТЦ (РЭМ, ИК-Фурье спектроскопия).
- Синтез НЦ путем обработки ТЦ из М сорта «КАМИС» промышленно-доступной серно-азотной кислотной смесью в установленных для нетрадиционного сырья оптимальных условиях нитрования.
- Определение основных функциональных (массовой доли азота, вязкости, растворимости в спиртоэфирной смеси) и физико-химических свойств НЦ (ДСК).
- Изучение структурных особенностей НЦ (РЭМ, ИК-Фурье спектроскопия).

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СВОЙСТВА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЦ ИЗ М СОРТА «КАМИС» МЕТОДАМИ РЭМ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ



Исходное сырье:
М сорта «КАМИС» до измельчения для получения ТЦ

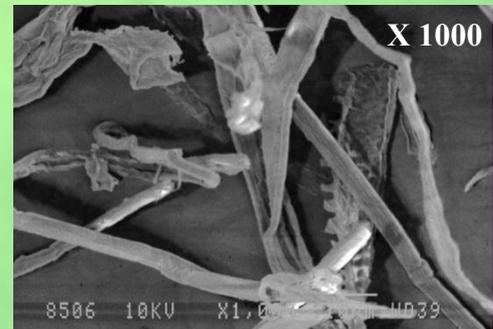
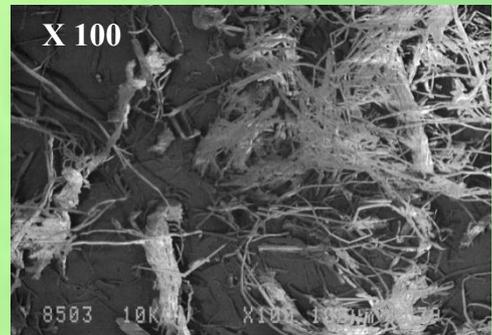
Показатели качества ТЦ, выделенной азотнокислым способом из М сорта «КАМИС»

Наименование образца	Массовая доля*, %				СП
	α-целлюлозы	кислото-нерастворимого лигнина	золы	пентозанов	
ТЦ из М сорта «КАМИС»	96,0±0,5	1,19±0,05	0,19±0,05	1,94±0,05	1350

Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье; СП – степень полимеризации.

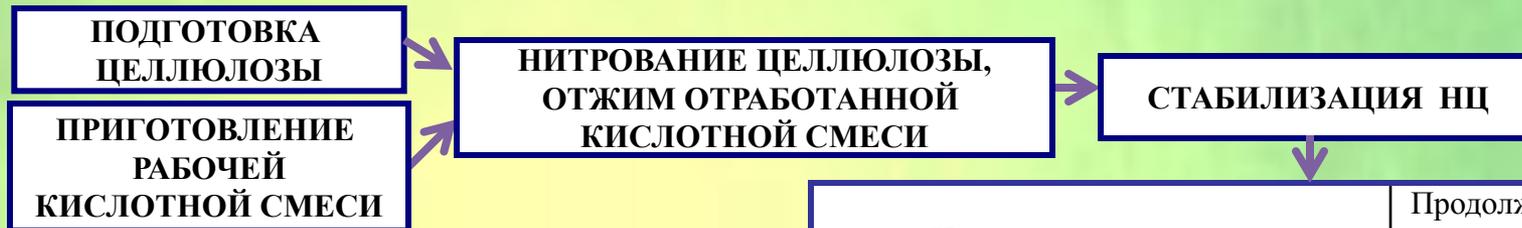
Отнесение полос поглощения функциональных групп в ИК спектре образца ТЦ

Отнесение полос поглощения	Максимум полосы поглощения, см ⁻¹
валентные колебания групп –ОН, включенных в водородную связь различной интенсивности	3411
валентные симметричные колебания >С–Н	2913
поглощение, обусловленное адсорбированной влагой	1637
деформационные «ножничные» колебания –СН ₂ –	1429
деформационные «ножничные» колебания –СН ₂ –	1369
деформационные «веерные» колебания >С–Н и –СН ₂ –	1317
валентные колебания >С–О– в пирановом цикле и (или) деформационные колебания С–ОН или антисимметричные валентные колебания кислородного мостика	1161
валентные колебания >С–О– и >С–С< и деформационные «маятниковые» –СН ₂ –	1109
валентные колебания >С–О–С и >С–С<	1032
колебание кольца около С ₍₆₎ ; деформационные колебания >С–Н	896
деформационные внеплоскостные колебания –О–Н	663
полоса, характерная для целлюлозы в структурной модификации I (и IV/I)	559



Микрофотографии РЭМ:
ТЦ из М сорта «КАМИС»

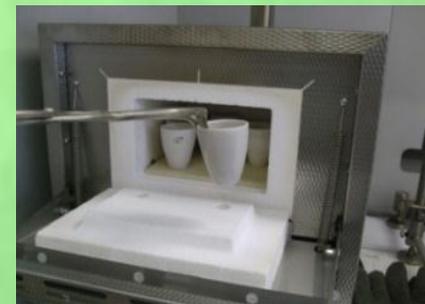
СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ НЦ ИЗ ТЦ М СОРТА «КАМИС»



Наименование операции	Продолжительность, мин	Температура, °С
1. Варка в воде	60	90-95
2. Промывка холодной водой	5	20
3. Промывка 0,03 % раствором Na ₂ CO ₃	5	20
4. Варка в 0,03 % растворе Na ₂ CO ₃	180	90-95
5. Промывка холодной водой	5	20
6. Варка в воде	60	90-95
7. Промывка холодной водой	5	20

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ, СУШКА И АНАЛИЗ НЦ

Условия нитрования: массовая доля воды в рабочей кислотной смеси – 14 %, температура 25-30 °С, продолжительность 40 мин, модуль 1:25



2. 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.

3. Патент РФ 2556940. Способ получения нитратов целлюлозы / Будаева В.В., Якушева А.А., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. – № 2014100776, заявл. 09.01.2014; опубл. 19.06.2015, Бюл. № 20. – 13 с.

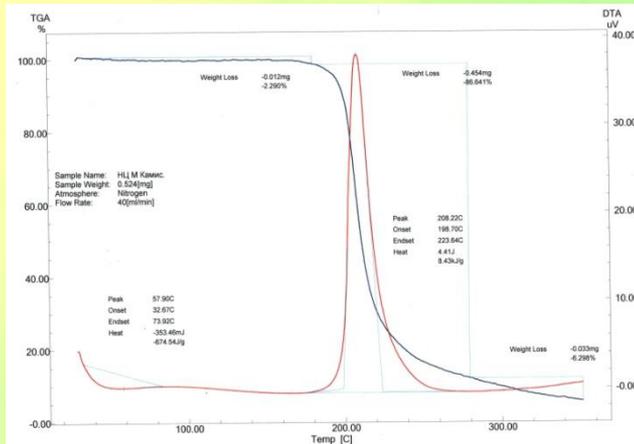
СВОЙСТВА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НЦ ИЗ ТЦ М СОРТА «КАМИС» МЕТОДАМИ РЭМ, ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ И ДСК/ТГА

Основные функциональные свойства НЦ из ТЦ М сорта «КАМИС»

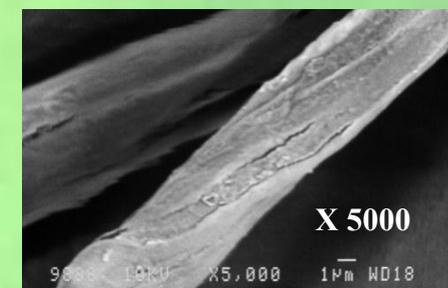
Наименование образца	Характеристики			Выход, %
	массовая доля азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦ из ТЦ М сорта «КАМИС»	11,26	52	95	156

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре НЦ

Отнесение к химическим группам	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹
	НЦ из ТЦ М
валентные колебания $\nu(\text{OH})(\text{OH} \dots \text{NO}_2)$	3439
валентные колебания $\nu(\text{CH}_2)$	2554
валентные колебания $2\nu(\text{NO}_2)$	2561-2556
валентные колебания $\nu_a(\text{NO}_2)$	1642
деформационные колебания $\sigma(\text{CH})$	1377
симметричные валентности $\nu_s(\text{NO}_2)$	1276
валентные колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$	1161
валентные колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$	1069
деформационные колебания $\sigma(\text{CH})$	1000
валентные колебания $\nu(\text{N}-\text{O})$	830
внеплоскостные маятниковые колебания (N-O)	746
валентные колебания $\sigma(\text{NO}_2)$	680



ДСК/ТГА: температура начала интенсивного разложения – 199 °С, температура максимума экзотермического пика разложения – 208 °С, изменение массы образцов в диапазоне температур разложения – 87 %, удельная теплота разложения – 8,43 кДж/г



Микрофотографии РЭМ: НЦ из ТЦ М сорта «КАМИС»

НЦ из ТЦ М сорта «КАМИС» по функциональным свойствам (массовой доли азота и растворимости) сопоставим со свойствами НЦ из М сахароцветкового сорта Сорановский

- Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitrocellulose synthesis from Miscanthus cellulose // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - 2018. - Vol. 43. - P. 96-100.
- Sakovich G.V., Mikhailov Yu.M., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Kozyrev N.V. Cellulose nitrates from unconventional feedstocks // Doklady Chemistry. - 2018. - Vol. 483 (1). - P. 287-291.
- Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A. Prospects of cellulose nitrates from unconventional feedstocks for use in composite explosives. - Khimiya Rastitelnogo Syr'ya. - 2019. - Vol. 1. - P. 259-268. (In Russ.)

ВЫВОДЫ:

1. Образец ТЦ, выделенный азотнокислым способом из нового отечественного нетрадиционного легковозобновляемого источника – М сорта «КАМИС», характеризуется высокими показателями качества: массовая доля α -целлюлозы – 96 %, СП – 1350.
2. Методом РЭМ охарактеризованы морфологические особенности ТЦ из М сорта «КАМИС». Обнаружено, что ТЦ из М сорта «КАМИС» представляет собой преимущественно смесь переплетенных в «пучок» неоднородных трубкообразных волокон, диаметр которых варьируется от 10 мкм до 30 мкм. Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено соответствие образца ТЦ из М сорта «КАМИС» по основным функциональным группам (3411, 2913, 1637, 1429, 1369, 1317, 1161, 700-500 см^{-1}) целлюлозе, выделенной из М сахароцветкового сорта Сорановский [5].
3. Синтезированный в установленных для нетрадиционного сырья оптимальных условиях нитрования образец НЦ по функциональным свойствам: м.д. азота – 11,26 % и растворимости в спиртоэфирной смеси – 95 % сопоставим со свойствами НЦ из М сахароцветкового сорта Сорановский.
4. Методом РЭМ выявлено, что после обработки ТЦ из М сорта «КАМИС» серно-азотной кислотной смесью волокна НЦ сохраняют форму волокон исходной целлюлозы, однако трубкообразные волокна НЦ более однородны по диаметру (20-25 мкм). Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено соответствие образца НЦ из ТЦ М сорта «КАМИС» по основным функциональным группам (2553, 1642, 1276, 830, 746, 680 см^{-1}) азотнокислым эфирам целлюлозы.
5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показана высокая чистота синтезированного образца НЦ из ТЦ М сорта «КАМИС» (температура начала интенсивного разложения – 199 °С; удельная теплота разложения – 8,43 кДж/г).

Таким образом, экспериментально обосновано использование нового отечественного нетрадиционного легковозобновляемого сырья – мискантуса сорта «КАМИС» в качестве прекурсора НЦ высокого качества.

Благодарности: вед. инж. АО «ФНПЦ «Алтай» Кадулиной Л.Н. за исследование НЦ методом ИК-Фурье спектроскопии; рук. группы АО «ФНПЦ «Алтай» Бычину Н.В. за исследование НЦ методами РЭМ и ДСК.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!



Корчагина Анна Александровна СП-133.2018.1 – стипендиат Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики в 2018-2020 гг.

Адрес электронной почты для вопросов, замечаний и предложений: Yakusheva89_21.ru@mail.ru