

6. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учеб. для вузов / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапогницкий, О.М. Соколов и др. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 360 с.

7. Цитович И. К. Курс аналитической химии: Учеб. для с.-х. вузов. – 6-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1994. – 495 с.

Архангельский государственный технический университет
Поступила 17. 11. 96

V.V. Zalyazhnykh

Sulphite Liquor Treatment with AN-31 Anionite

It has been found out that when treating sulphite and bisulphite liquors with AN-31 in the dynamic conditions high degrees of desulfitation and biological purity are achieved. The optimal parameters of liquor treatment and ionite regeneration are determined.

УДК 661.728.82

***В. В. Коньшин, М. М. Чемерис, Н. П. Мусько,
Н. А. Чемерис, П. И. Сиянко***

Коньшин Вадим Владимирович родился в 1975 г., окончил в 1997 г. Алтайский государственный университет, аспирант кафедры технологии производства пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет 2 печатные работы в области ацилирования лигноцеллюлозных материалов.



Чемерис Михаил Матвеевич родился в 1945 г., окончил в 1968 г. Томский политехнический институт, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии производства пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет около 80 печатных публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



Мусько Нина Павловна родилась в 1956 г., окончила в 1979 г. Алтайский государственный университет, старший научный сотрудник НИИ древесных термопластиков при Алтайском государственном университете. Имеет около 30 научных публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



Чемерис Надежда Андреевна родилась в 1946 г., окончила в 1969 г. Сибирский технологический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры общей, неорганической и аналитической химии Алтайского государственного технического университета. Имеет более 40 печатных работ в области химии древесины и целлюлозы.



Снянко Петр Иванович родился в 1943 г., окончил в 1964 г. Куйбышевский педагогический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Алтайского государственного университета. Имеет более 30 научных работ в области синтеза органических веществ.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВЫСШИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Методом полного факторного эксперимента получена адекватная математическая модель процесса ацилирования целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты.

Сложные смешанные эфиры целлюлозы имеют ряд преимуществ по сравнению с самой целлюлозой и её триацетатом [4]: повышенную эластичность, гидрофобность, растворимость, окрашиваемость, пониженную температуру стеклования. Современные методы синтеза данных полимеров ограничены получением эфиров целлюлозы, содержащих наряду с уксусной кислотой (УК) пропионовую, масляную и валериановую кислоты. Активированную целлюлозу обрабатывают смесью, содержащей ангидриды двух кислот [4], либо кислота и ее ангидрид (или галогенангидрид) взаимодейст-

вуют с вторичным ацетатом целлюлозы. Полученные продукты при использовании в качестве катализаторов минеральных кислот (H_2SO_4 , $HClO_4$) содержат небольшое количество ацильных групп высших карбоновых кислот (ВКК). Методы синтеза, основанные на взаимодействии целлюлозы непосредственно с ВКК, в литературе не описаны.

Проведенные в последние годы исследования показали, что использование трифторуксусной кислоты (ТФУК) [5] в качестве катализатора и растворителя реакции этерификации целлюлозы смесью, состоящей из уксусного ангидрида (УА) и алифатической карбоновой кислоты ($C_2 \dots C_9$), позволило впервые получить смешанные эфиры с высоким содержанием связанной алифатической кислоты.

Нами в ходе синтеза были получены смешанные эфиры целлюлозы с УК и ВКК (каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой и пальмитиновой).

Ацилирующую смесь готовили заранее. Для этого в колбу помещали определенное количество карбоновой кислоты и добавляли к ней УА (из расчета 4,5 моля на глюкопиранозное звено). Полученную смесь выдерживали при температуре $60^\circ C$ до полного растворения кислоты и еще 20 мин при этой же температуре. Затем к данной реакционной массе добавляли ТФУК (20 г/г целлюлозы). Ацилирующую смесь выдерживали 30 мин при температуре $50^\circ C$ и добавляли к навеске целлюлозы. Окончание реакции фиксировали по достижению «чистоты поля» (до полного растворения целлюлозных волокон). Продукт синтеза растворяли в хлороформе и затем в виде плёнки высаживали в воду. Полученный эфир промывали водой для удаления УК и ТФУК, сушили на воздухе и подвергали экстракции диэтиловым эфиром (для удаления непрореагировавшей ВКК).

Анализ на содержание связанных УК и ВКК проводили следующим образом. В коническую колбу вместимостью 100 мл помещали $(0,35 \pm 0,01)$ г ацилированной целлюлозы и 10 мл этанола. Колбу термостатировали в течение 15 мин при температуре $58 \dots 60^\circ C$. Затем в смесь добавляли 10 мл 0,5 н раствора КОН и оставляли на сутки при $60^\circ C$. После этого осуществляли потенциметрическое титрование 0,5 н раствором HCl.

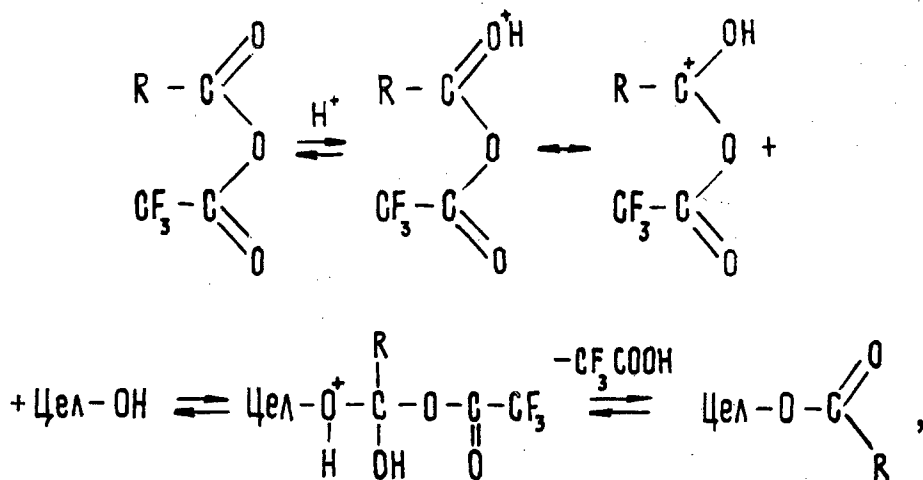
Содержание ВКК определяли методом обратного комплексометрического титрования избытка 0,1 н $Ca(NO_3)_2$ трилоном Б (концентрация 0,1 н). В качестве индикатора использовали мурексид.

Содержание связанной УК рассчитывали по разности количества щелочи, пошедшей на связывание обеих кислот и ВКК.

Степень замещения гидроксильных групп целлюлозы определяли по формулам, приведённым в работе [2]. Полученные сложные смешанные эфиры имеют степень замещения, близкую или равную 3, что свидетельствует о полной этерификации OH-групп целлюлозы. Изменяя соотношение ВКК и УА в ацилирующей смеси, можно получать смешанные эфиры с различным содержанием связанных карбоновых кислот (степень замещения по УК – 1,67 ... 2,65, по ВКК – 0,30 ... 1,35).

Механизм реакции был исследован методами ПМР- и ИК-спектроскопии. ПМР-спектр смеси УА+ТФУК содержит сигналы в области 2,40; 2,45; 2,60 м. д., отнесенные нами соответственно к метильным протонам УК, УА и смешанного ангидрида УК и ТФУК. ПМР-спектр продукта взаимодействия ацилирующей смеси УА + ВКК + ТФУК после вакуумной отгонки летучих компонентов, содержащих УК, УА, ТФУК и смешанный ангидрид УК и ТФУК, имеет триплет в области 2,20 м. д., который идентифицирован нами как сигнал CH_2 -группы смешанного ангидрида, связанной с группой $-\text{COOCOCF}_3$.

Мультиплет в области 1,00 м. д. принадлежит сигналам протонов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ -группы ($n = 6 \dots 14$). В спектре отсутствует сигнал ОН-групп (11,00 ... 12,00 м. д.), характерный для свободной ВКК. ИК-спектроскопическое изучение продуктов взаимодействия смесей УА + ВКК и УА + ВКК + ТФУК, не прореагировавших после вакуумной отгонки УА и ТФУК, показало смещение полосы 1760 см^{-1} (колебания $\text{C}=\text{O}$ -группы), характерной для смешанного ангидрида уксусной кислоты и ВКК, в область $1780 \dots 1790 \text{ см}^{-1}$ (колебания $\text{C}=\text{O}$ -группы в трифторацетатах). Появление также полосы 1075 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -группы) свидетельствует об образовании в исследуемых системах смешанных ангидридов УК и ТФУК, а также ВКК и ТФУК, которые являются эффективными ацилирующими агентами [6–8] для гидроксильных групп целлюлозы. Это взаимодействие можно представить следующей схемой:



где $\text{R} = \text{CH}_3-, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ ($n = 6 \dots 14$).

Полученные эфиры были проанализированы методом ИК-спектроскопии. В спектрах образцов отсутствовала широкая и интенсивная полоса в области $3200 \dots 3670 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний ОН-групп целлюлозы. Интенсивная полоса в области $2870 \dots 2880 \text{ см}^{-1}$ отнесена к валентным колебаниям метиленовых групп ацильных остатков

высших карбоновых кислот. Наличие полосы поглощения в области 1740 см^{-1} идентифицировано как валентные колебания $\text{C} = \text{O}$ -группы в сложных эфирах. Полоса 1780 см^{-1} , характерная для поглощения $\text{C} = \text{O}$ -группы, в трифторацетатах отсутствует. Этот факт свидетельствует о том, что ТФУК в данных условиях не взаимодействует с целлюлозой.

Процесс ацилирования целлюлозы смесью УА + ВКК + ТФУК был описан математически методом полного факторного эксперимента ПФЭ 2^3 . В качестве факторов процесса нами были выбраны: количество ВКК, моль/моль УА, (X_1); температура, °С, (X_2); число атомов углерода в ВКК (X_3); в качестве откликов – продолжительность реакции (Y_1), привес (Y_2), степень замещения по ВКК (Y_3) и УК (Y_4). Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации представлена в табл. 1. Оценка значимости коэффициентов уравнений регрессии проведена по критерию Стьюдента. Адекватность модели проверена по критерию Фишера [1, 3]. Согласно данным табл. 2, во всех случаях $F_{\text{экс}} < F_{\text{табл}}$, т. е. предлагаемые уравнения адекватно описывают процесс ацилирования.

Таблица 1

Номер опыта	Факторы в выражении						Отклики							
	натуральном			кодированном			Y_1	Y_1'	Y_2	Y_2'	Y_3	Y_3'	Y_4	Y_4'
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3								
1	0,2	40	8	-1	-1	-1	87	81	101	99	2,28	2,30	0,72	0,71
2	1,0	40	8	+1	-1	-1	192	186	127	128	1,94	1,92	1,05	1,12
3	0,2	60	8	-1	+1	-1	18	23	89	91	2,19	2,12	0,78	0,83
4	1,0	60	8	+1	+1	-1	55	60	121	120	1,67	1,74	1,34	1,24
5	0,2	40	16	-1	-1	+1	123	128	104	104	2,67	2,70	0,30	0,25
6	1,0	40	16	+1	-1	+1	231	236	151	151	2,35	2,32	0,67	0,67
7	0,2	60	16	-1	+1	+1	47	41	95	95	2,65	2,67	0,35	0,37
8	1,0	60	16	+1	+1	+1	145	139	143	143	2,32	2,30	0,75	0,79
9	0,6	50	12	0	0	0	112	112	123	116	2,23	2,26	0,76	0,75

Примечание. Y_i – значения, полученные экспериментально, Y_i' – вычисленные по уравнениям регрессии.

Таблица 2

Отклик	Вид уравнения регрессии после оценки значимости коэффициентов	Критерий Фишера	
		$F_{\text{экс}}$	$F_{\text{табл}}$
Продолжительность реакции	$Y_1 = 122 + 43X_1 - 46X_2 + 24X_3 - 10X_1X_2 + 8X_1X_3 + 7X_1X_2X_3$	14,00	18,50
Привес	$Y_2 = 116 + 19X_1 - 4X_2 + 7X_3 + 5X_1X_3$		
Степень замещения по УК	$Y_3 = 2,26 - 0,20X_1 + 0,05X_2 + 0,24X_3 - 0,04X_2X_3$	7,18	19,20
Степень замещения по ВКК	$Y_4 = 0,75 + 0,21X_1 + 0,06X_2 - 0,23X_3$	7,61	19,30

Таблица 3

Кислота, вводимая в смешанный эфир целлюлозы	X_3	Продолжительность реакции, мин	Привес, %	Степень замещения	
				по УК	по ВКК
Каприловая	-1	93/98	111/109	2,02/2,02	0,97/0,98
Каприновая	-0,5	107/110	113/112	2,15/2,14	0,80/0,87
Миристиновая	+0,5	129/134	119/119	2,41/2,38	0,59/0,63
Пальмитиновая	+1	145/146	124/123	2,50/2,50	0,50/0,52

Примечание. В числителе приведены значения, определенные экспериментально, в знаменателе – вычисленные по уравнению регрессии.

Для проверки применимости полученных уравнений, описывающих процесс ацилирования целлюлозы в среде ТФУК, были проведены опыты с карбоновыми кислотами при $X_1 = 0,6$ моль/моль УА и $X_2 = 50^\circ\text{C}$. Экспериментальные и вычисленные по уравнению регрессии данные, на основании которых сделано заключение о влиянии параметров процесса на выходные характеристики, представлены в табл. 3.

С увеличением количества ВКК в ацилирующей смеси и при переходе от каприловой к пальмитиновой кислоте продолжительность реакции возрастает, что возможно связано со стерическими затруднениями при увеличении ацильного остатка вводимой в эфир целлюлозы кислоты. При повышении температуры процесса продолжительность синтеза закономерно снижается.

Выход продукта возрастает при увеличении доли и молекулярной массы высшей карбоновой кислоты в системе, что, возможно, связано с одной стороны, с большей концентрацией атакующего агента (ангидрида ТФУК и ВКК), с другой – с увеличением числа атомов углерода в ацильном остатке.

Степень замещения по ВКК повышается с ростом доли соответствующей кислоты в ацилирующей смеси и температуры синтеза и понижается при переходе к более «тяжелой» кислоте. Степень замещения по УК, наоборот, повышается при увеличении молекулярной массы ВКК и снижается с ростом доли данной кислоты в изучаемой системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахназарова С. Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: Учеб. пособие для для химико-технол. вузов. – М.: Высш. шк., 1987. – 319 с.
2. Бытенский В. Я., Кузнецова В. П. Производство эфиров целлюлозы.- Л., 1974. – 208 с.
3. Дронов В. С. Планирование эксперимента: Учеб. пособие. – Барнаул: Изд-во АГУ, 1980. – 100 с.
4. Роговин З. А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. – 520 с.

5. Трифторуксусная кислота как растворитель для синтеза сложных эфиров целлюлозы. 3. Синтез смешанных эфиров / Б.Н. Салин, М.М. Чемерис, Д.П. Миرون, А.Г. Зацепин // Химия древесины. – 1993. – № 5.

6. A general method of esterification using trifluoroacetic anhydride / M. Stasey, E.J. Bourne, J.C. Tatlow, J.M. Tedder // Nature. – 1949. – Vol. 164. – P. 705.

7. Studies of trifluoroacetic acid. Part. 10. The mechanism of syntheses effected by solutions of oxyacids in trifluoroacetic anhydride / E.J. Bourne, J.E. B. Randles, M. Stasey et al. // J. of Am. Chem. Society. – 1954. – Vol. 76, N 12. – P. 3206–3208.

8. Studies on trifluoroacetic acid. Part 1. Trifluoroacetic anhydride as a promoter of ester formation between hydroxy-compounds and carboxylic acids / M. Stasey, E.J. Bourne, J.C. Tatlow, J.M. Tedder // J. of Chemical Society. – 1949. – P. 2976–2979.

Алтайский государственный технический университет
Алтайский государственный университет
Поступила 3.03.98

V.V. Konshin, M.M. Chemeris, N.P. Musko, N.A. Chemeris, P.I. Siyanko
**Synthesis and Analysis of Pulp Compound Ethers with
High Carboxylic Acid in the Trifluoroacetic Acid Medium**

The adequate mathematical model was produced for the pulp acidylation in the trifluoroacetic acid medium by the method of complete factorial experiment.
