

карбонильной группы в сложных эфирах целлюлозы. Поглощение в области 2800–2900 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей С–Н в ацильном радикале ε-аминокапроноват целлюлозы.

В спектре ЯМР ¹³С полученных сложных эфиров целлюлозы зарегистрированы четкие сигналы в области δ=20–180 м.д. Спектр ε-аминокапроноват целлюлозы состоит из трех областей: область ядер ¹³С метиленовых групп (δ=20–44 м.д.), область ядер углерода пиранозного кольца (δ=58–110 м.д.) и область ядер ¹³С карбонильных групп сложного эфира (δ=170–178 м.д.). В спектре ЯМР ¹³С ε-аминокапроноват целлюлозы, полученного ацилированием ЛЦМ зарегистрированы аналогичные сигналы, при этом интенсивность сигналов в области δ=20–44 м.д. и δ=170–178 м.д. значительно ниже, что связано с более низкой степенью замещения.

Таким образом, путём обработки целлюлозосодержащего сырья смесью «ε-аминокапроновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота», получены сложные эфиры целлюлозы с ε-аминокапроновой кислотой.

1. Косенкова С.А. Исследование закономерностей каталитических реакций ε-капролактама со спиртами. Диссертация канд. хим. наук, Волгоград, 2007.

2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. – 624 с.

3. Пат. № 2186784 Российская Федерация. Способ получения сложного эфира целлюлозы / Шабалин В.Г., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Гузеев Н.Ю., Саньков Р.В., Коньшин В.В., Опубликовано: 10.08.2002. Бюл. № 22.

4. Пат. № 2282635 Российская Федерация. Способ получения сложного эфира целлюлозы с аминоксусной кислотой / Ермоленко В.Н., Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Опубликовано: 27.08.2006. Бюл. № 24.

5. Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Изучение условий синтеза сложных эфиров целлюлозы с алифатическими оксикислотами из древесины осины // Журнал прикладной химии. С.-Петербург: «Наука» РАН, 2008. т. 81. – Вып. 6. – С. 1047–1049.

6. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия. – 1974. – 220 с.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Протопопов А.В., канд. хим. наук, Клевцова М.В.

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

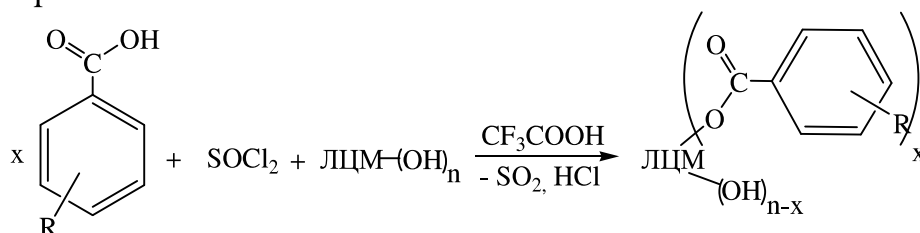
*656038, Российская Федерация, Алтайский край, г.Барнаул, пр. Ленина, 46
E-mail: vadandral@mail.ru*

В настоящее время исследование новых методов синтеза сложных эфиров целлюлозы с различными карбоновыми кислотами непосредственно из древесной массы представляет актуальную задачу как одно из направлений переработки отходов лесоперерабатывающей промышленности. Наиболее исследованными в настоящее время представителями сложных эфиров

целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами (АКК) являются бензоаты и фталаты целлюлозы, нашедшие практическое применение. О синтезе сложных эфиров целлюлозы с замещёнными АКК в литературе встречаются лишь единичные сведения, хотя известно, что данные сложные эфиры также обладают многими ценными качествами, делающими их значимыми для практического использования. Физико-химические свойства сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами в литературе не описаны, что затрудняет рассмотрение способов их переработки для получения изделий промышленного назначения.

Проведённые нами исследования [1] показали возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами непосредственно из предгидролизованной древесины осины (лигноцеллюлозный материал – ЛЦМ). При этом в качестве агентов ацилирования были использованы непосредственно карбоновые кислоты, которые являются более устойчивыми и доступными реагентами, по сравнению с хлорангидами и ангидридами карбоновых кислот.

Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами были получены обработкой ЛЦМ смесью «ароматическая карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» по методике, представленной в работе [2]. Процесс ацилирования ЛЦМ АКК можно представить следующим образом:



где R = -(2 или 4)NH₂; -(2 или 4)OH; -(2)COOH; -(2)OH и -(5)SO₃H, -(5)NH₂.

Образующиеся в результате реакции ацилированные ЛЦМ подвергались делигнификации с целью выделения сложных эфиров целлюлозы.

Для исследования характера молекулярной подвижности, а также температурных переходов синтезированных эфиров целлюлозы нами анализировались диэлектрические свойства. Анализ и обработку результатов эксперимента проводили по методике, описанной в работе [3]. Для идентификации переходов использовали известные литературные данные. Следует отметить, что вследствие термического разложения образцов при температурах фактически совпадающими с температурами фазового перехода сложного эфира целлюлозы, α-переход можно выделить только приближенно до температуры разложения. Результаты измерений представлены в таблице.

В данной таблице (и далее в тексте) приняты следующие обозначения: T_n – характеристическая температура перехода; T₁, T₂ и ΔT – соответственно температурные границы и ширина перехода; E_a – энергия активации.

Исследования теплофизических свойств полученных сложных эфиров целлюлозы с АКК методом тангенса диэлектрических потерь показали неоднозначное поведение образцов. Так, для сложных эфиров с АКК, имеющими

в своем составе аминогруппу, наблюдается снижение температуры релаксации макромолекулярных цепей (таблица 1) по сравнению с температурой релаксации для древесины осины. Для сложных эфиров, содержащих АКК с гидроксильным заместителем, наблюдается увеличение температуры плавления. Аналогичное наблюдается и для сложных эфиров с 5-аминосалициловой и фталевой кислотами.

Температурные границы и энергия активации релаксационных переходов в сложных эфирах целлюлозы и предгидролизованной древесины осины

Кислота, содержащаяся в связанном виде в сложном эфире целлюлозы	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	ΔT	$E_a,$ кДж/моль
п-аминобензойная кислота	61	76	91	30	68
	96	104	112	16	148
	153	169	185	32	102
	204	215	226	22	180
	245	255	264	19	244
	275	-	-	-	-
п-оксибензойная кислота	38	89	140	102	21
	228	-	-	-	-
5-аминосалициловая кислота	39	59	78	39	47
	83	104	124	40	66
	192	200	207	15	248
	213	225	236	23	179
	242	-	-	-	-
о-аминобензойная кислота	188	197	206	18	204
	211	-	-	-	-
о-оксибензойная кислота	48	66	84	36	53
	245	257	268	23	80
	272	-	-	-	-
о-фталевая кислота	242	260	278	36	131
	280	-	-	-	-
предгидролизованная древесина осины	24	33	43	19	82
	75	84	93	18	118
	123	137	151	28	100
	213	222	232	19	214

Для п-аминобензоатов целлюлозы (рис. 1) можно выделить температурный переход в интервале 61-102 °С, связанный с разрывом водородных связей и изменением надмолекулярной структуры макромолекул. В интервале 153-185 °С происходит релаксация сегментов макромолекул, что соответствует температуре текучести сложного эфира целлюлозы. При температурах 215-226 °С происходит накопление деформации и расстекловывание остатков целлюлозы. В области более высоких температур асимметричную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь можно связать с процессом молекулярного течения полимерной матрицы ЛЦМ. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению образца.

Исходя из появления температурного перехода в интервале температур 215-226 °С можно предположить, что ацилирование ЛЦМ п-аминобензойной кислотой происходит неравномерно. Введение п-аминобензойной кислоты в целлюлозу существенно снижает температурный интервал релаксации структурных звеньев целлюлозы.

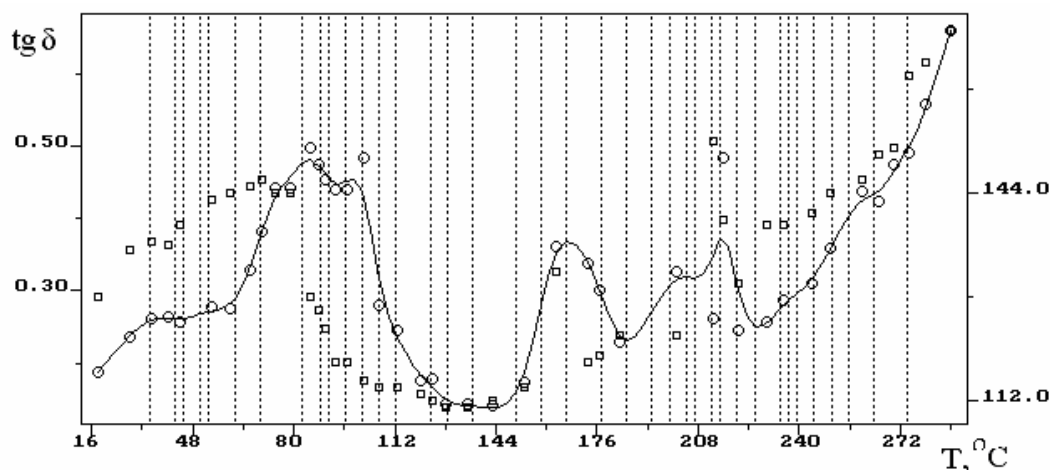


Рис. 1 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь п-аминобензоата целлюлозы

Проведенный анализ температурной зависимости для п-оксибензоатов целлюлозы обнаружил сходство с температурными переходами, характерными для п-аминобензоатов целлюлозы. Для сложного эфира целлюлозы с п-оксибензойной кислотой также присутствует низкотемпературный переход в области 38-140 °С, связанный с разрушением водородных связей между аминогруппой связанной ароматической кислоты и гидроксилами целлюлозы и протекающими надмолекулярными превращениями структурной цепи сложного эфира.

При температурах более 190 °С начинается накопление деформаций в макромолекулах полимера. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению образца, вследствие чего трудно сказать о характере протекающих взаимодействий.

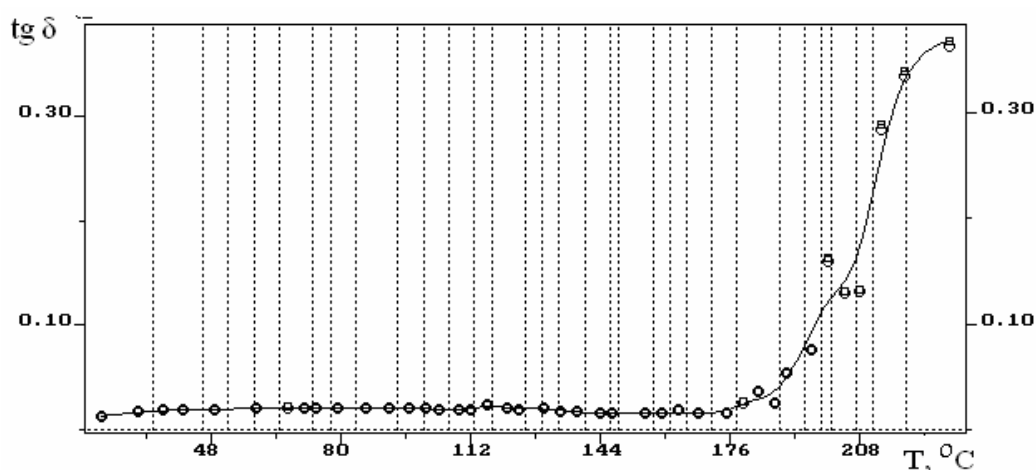


Рис. 2 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь о-аминобензоата целлюлозы

Температурная зависимость 5-аминосалицилата целлюлозы схожа по своему поведению с температурными зависимостями для сложных эфиров с АКК имеющими заместитель в пара-положении. В области температур 39-78°C и 83-124 °C наблюдаются температурные переходы, соответствующие разрыву водородных связей между ароматической кислоты и гидроксилами целлюлозы. В интервалах 192-207 °C и 213-236 °C возможно происходит накопление деформаций в макромолекулах и релаксация структурных цепей целлюлозы. При температуре 242 °C происходит переход сложного эфира в вязкотекучее состояние, заканчивающееся при температурах близких к 280 °C разложением.

Для о-аминобензоатов и о-оксибензоатов целлюлозы (рис. 2) наблюдается несколько иная картина. На температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь для обоих эфиров низкотемпературные переходы не выявлены, что свидетельствует об отсутствии внутримолекулярных превращений.

В интервале температур 188-206 °C, для о-аминобензоата целлюлозы, происходит размораживание сегментов цепи макромолекул сложного эфира целлюлозы, что соответствует началу плавления полимера. Сделать более широкие выводы не представляется возможным вследствие разложения образца.

Для о-оксибензоатов целлюлозы в интервале 245-268 °C происходит релаксация макромолекул сложного эфира, что соответствует переходу в вязкотекучее состояние.

Температурная зависимость для фталатов целлюлозы подтверждает закономерность для сложных эфиров целлюлозы, содержащих АКК с заместителем в орто-положении, и характеризуется отсутствием низкотемпературных переходов. На зависимости можно выделить температурный переход в области 242-278 °C, ответственный за релаксацию макромолекул сложного эфира. При температурах, превышающих 280 °C, наступает разложение образца.

С использованием метода определения тангенса угла диэлектрических потерь изучены температурные переходы сложных эфиров целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами. Выявлено влияние природы заместителя на температуру текучести сложных эфиров целлюлозы. Для слож-

ных эфиров целлюлозы, содержащих аминогруппу, наблюдается снижение температуры текучести, а для содержащих оксигруппу наблюдается повышение температуры текучести по сравнению с релаксационным переходом в древесине осины. Установлено влияние положения заместителя на низкотемпературные релаксационные процессы, проявляющиеся у сложных эфиров целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами, имеющими пара- и метазаместители в бензольном кольце.

1. Протопопов А.В. Получение сложных эфиров целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами из целлюлозосодержащего сырья. Автореферат дис. канд. хим. наук, Барнаул, 2010. – 20 с.

2. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 10. – С. 1748-1749.

3. Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М., Скурыдина Е.М., Коваленко А.А. // Пластические массы, 2008. – № 4. – С. 37-39.

4. D.A.Goring. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose // Pulp and Paper Mag. Canada. 1963. – Vol. 64. № 12. – P. 517–527.

ФУРАНОВЫЕ ДОБАВКИ В КИСЛОТОСТОЙКИЕ РАСТВОРЫ И БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Волювач С.В., канд. техн. наук, **Золотов М.С.,** канд. техн. наук, проф.,
Шелковин А.А.

*Харьковская национальная академия городского хозяйства
61002, Украина, г. Харьков, ул. Революции, 12
E-mail: zolotov@ksame.kharkov.ua*

Основными достоинствами фурановых смол (олигомерных и полимерных соединений) являются универсальная химическая стойкость к кислотам, щелочам, солям и растворителям, высокая теплостойкость (до 200-240⁰С по Мартенсу) и термостойкость (до 480-490⁰С для пресс материалов на основе стекловолокна, асбеста и графита), а также хорошие физико-механические показатели.

Для характеристики химстойкости достаточно отметить, что на фурановые цементы не действуют даже при нагревании дл 120⁰С следующие кислоты: 100%-ные уксусная, масляная, олеиновая, стеариновая; жирные кислоты, содержащие более шести атомов углерода в молекуле; 90%-ная муравьиная, 85%-ная орто-фосфорная, 50%-ная серная, 40%-ная соляная, фтористоводородная и бромистоводородная; 25%-ная молочная, малеиновая и синильная, 20%-ная щавелевая, 10%-ная хлоруксусная, лимонная и бензолсульфокислота.

Концентрированные щелочи (гидроксиды натрия, калия, кальция) при нагревании до 100⁰С не разрушают фурановые цементы, а водные растворы кислых, основных и нормальных солей не влияют на них при нагревании до 120⁰С.