

Композиционные растворители для целлюлозы на основе ионных жидкостей: новые возможности и прогнозы

*А.В. Протас, Я.Н. Солохова, 3 курс,
науч. рук. - к. х. н., доцент Е.Б. Окаев*

В условиях глобального экологического и ресурсного кризиса, в частности, постепенного истощения углеводородного сырья, большую актуальность приобретают проблемы, связанные с разработкой более экологически дружелюбных технологий и обеспечением постепенного перехода промышленности на полностью возобновляемое сырье. В связи с этим внимание исследователей все больше привлекают новые способы переработки традиционных видов растительного сырья. Среди этих видов, безусловно, одно из первых мест по значимости, как самый распространенный природный полимер, занимает целлюлоза.

Структурной единицей целлюлозы является (3-глюкопираноза. Благодаря линейному строению полимерных цепей и их относительно высокой конформационной жесткости, макромолекулы целлюлозы весьма плотно упакованы, а дополнительная фиксация этой упаковки межмолекулярными водородными связями приводит к весьма высокой степени кристалличности данного полимера и высокой энергии межмолекулярного взаимодействия. По этой причине целлюлоза практически нерастворима в воде, несмотря на большое количество гидроксильных групп.

Классические технологии переработки целлюлозы (такие, как медноаммиачный или вискозный [1] способы) главным образом основаны на ее химической модификации при переводе в растворимую форму. Поскольку при этом используются в больших количествах токсичные реагенты и растворители, данные технологии не являются экологически безвредными. Сравнительно недавно получили распространение другие промышленные методы, с использованием недериватирующих (то есть не вызывающих химической трансформации целлюлозы) растворителей. Наиболее распространенным из этих методов является применение N-метилморфолин-N-оксида в качестве растворителя. Произведенное этим методом целлюлозное волокно носит торговое название лиоцелл и отличается очень хорошими потребительскими качествами, однако его стоимость пока выше, чем стоимость вискозного волокна [2].

В последнее время активно развивается перспективное направление переработки целлюлозы, направленное на растворение данного полимера в ионных жидкостях (ИЖ). Ионные жидкости уже зарекомендовали себя как хорошие растворители не только для низкомолекулярных веществ, но и для полимерных материалов. Для промышленных процессов весьма существенно то, что они имеют очень низкое давление насыщенных паров, что значительно уменьшает их пожароопасность. Большинство из них также полностью биоразлагаемы и обладают низкой токсичностью.

Для растворения целлюлозы был предложен ряд органических солей, находящихся в жидком состоянии при температуре ниже 100 °С [3]. Четвертичные соли ряда 1-метил-3-алкилимидазолия, содержащие в качестве противоиона хлорид- или ацетат-ионы [4], могут использоваться в качестве альтернативных растворителей для целлюлозы. Есть основания предполагать, что в состав ИЖ для растворения целлюлозы могут входить анионы любых других карбоновых кислот, при условии достаточной гидрофильности. В настоящее время применение некоторых ИЖ ряда имидазола для растворения целлюлозы защищено рядом зарубежных патентов [5, 6] и находится на этапе промышленного внедрения. Одним из немногих факторов, сдерживающих более широкое применение этой передовой технологии, является высокая стоимость органических ИЖ, вследствие чего разработка менее дорогостоящих составов для растворения целлюлозы представляет собой весьма актуальную задачу.

Одним из вариантов решения этой задачи могло бы стать использование ИЖ, содержащих легкодоступные неорганические катионы вместо органических. Однако абсолютное большинство солей неорганических катионов имеют температуру плавления выше 300°C и поэтому непригодны для растворения целлюлозы. В то же время среди солей карбоновых кислот имеются соединения с температурами плавления порядка 200°C и даже ниже.

Таблица - Зависимость температуры плавления калиевых и натриевых солей предельных карбоновых кислот от длины углеводородной цепи

n	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	253	324	281	262	241	210	198	189
K	165	292		327	***	305	301	278

Как видно из представленных данных, среди карбоксилатов щелочных металлов наиболее приемлемыми температурами плавления обладают формиат калия, а также натриевые соли кислот, содержащих 5 и более атомов углерода. С дальнейшим увеличением длины углеводородной цепи температура плавления натриевых солей снижается, однако, наряду с этим, увеличивается гидрофобность соединения, что, наряду со стерическим фактором, будет препятствовать растворению целлюлозы, поэтому использование карбоксилатов с большей длиной углеводородной цепи представляется нецелесообразным. Кроме того, желательное снижение температуры плавления соли-растворителя по крайней мере до 100-120°C, так как даже при температурах порядка 200°C (как у рассмотренных выше солей) термическое разложение целлюлозы может протекать в значительной степени, особенно при продолжительном воздействии. Следует также отметить, что соли карбоновых кислот с разветвленным скелетом могут иметь более низкие температуры плавления, что, в сочетании с большей гидрофильностью и большей основностью анионов таких солей делает их более привлекательными компонентами ИЖ для растворения целлюлозы. Однако литературные данные по этим веществам разрознены и труднодоступны.

Таким образом, в свете изложенного представляется несколько возможных вариантов решения проблемы: 1) приготовление бинарных, тройных и более сложных эвтектических смесей на основе формиата калия и натриевых солей карбоновых кислот Cs-Ce; 2) использование в составе ИЖ для растворения целлюлозы солей карбоновых кислот разветвленного строения; 3) использование композиций, содержащих соли органических катионов наряду с неорганическими. Комбинирование названных подходов может привести к созданию ИЖ-композиций, сочетающих хорошую растворяющую способность по отношению к целлюлозе, низкую температуру плавления и высокую стабильность с относительно низкой стоимостью.

Литература

- Augustine, A. V.; Hudson, S. M.; Cuculo, J. *Cellulose Sources and Exploitation*; E. // Horwood: New York, 1990, p.59.
- Michels Ch., Kosan B. // *Chemical Fibers Int.*, 50, pp. 556-561 (2000).
- Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 124, pp. 4974-4975 (2002).
- Kosan B., Michels C, Meister F. // *Cellulose*, 15, pp. 59-66 (2008).
- Swatloski R.P., Rogers R.D., Holbrey J.D // *International Patent* WO 03 029329 A2,2003
- Swatloski R.P., Rogers R.D., Holbrey J.D. // *US Patent* 6824599,2004

Хлорид изобутилпиридиния как новый немодифицирующий растворитель для целлюлозы

*Я.Н.Солохова, А.В. Протас, 3 курс,
науч. рук. - к. х. н., доцент Е.Б. Окаев*

Введение. Целлюлоза - самый распространенный растительный полисахарид, структурной единицей которого является р-глюкопираноза. Целлюлоза имеет строго линейное строение. Это волокнистое вещество. Она не плавится и не переходит в парообразное состояние: при нагревании примерно до 350° С целлюлоза разлагается. Она нерастворима ни в воде, ни в других неорганических и органических растворителях.

Хорошо известно, что полигидроксильные соединения хорошо растворяются в воде. Нерастворимость же целлюлозы объясняется тем, что ее волокна представляют собой как бы «пучки» расположенных параллельно нитевидных молекул, связанных множеством водородных связей, которые образуются в результате взаимодействия гидроксильных групп. Внутрь подобного «пучка» растворитель проникнуть не может, а следовательно, не происходит и отрыва молекул друг от друга.

Основными промышленными растворителями целлюлозы в настоящее время являются реактив Швейцера - раствор гидроксида меди (II) в аммиаке, а также сероуглерод. В обоих случаях происходит химическая модификация целлюлозы: либо за счет образования хелатных комплексов меди, либо за счет образования ксантогената целлюлозы. Следует отметить, что оба эти растворителя токсичны и экологически небезопасны. Концентрированные кислоты (серная, фосфорная) и концентрированный раствор хлорида цинка также растворяют целлюлозу, но при этом происходит ее частичный распад (гидролиз), сопровождающийся уменьшением молекулярной массы. [4]

В качестве альтернативы используемым в настоящее время реактивам ученые предложили использовать ионные жидкости - соли с низкой температурой плавления (до 100°C), имеющие ионное строение.

В последнее десятилетие ионные жидкости привлекают большое внимание исследователей как новый класс веществ, обладающими принципиально иными свойствами по сравнению с «классическими» органическими растворителями, имеющими молекулярное строение. Такие их особенности, как чрезвычайно низкая летучесть (а следовательно, низкая пожароопасность и отсутствие угрозы выброса токсичных паров в атмосферу) в сочетании с высокой альтернативной способностью как по отношению к неорганическим, так и по отношению к органическим веществам, полярным характером и высокой диэлектрической проницаемостью, сделали их весьма перспективными растворителями как для лабораторных, так и для мало- и среднemasштабных промышленных синтезов [1, 2].

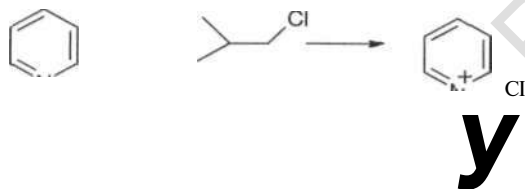
В ходе проведенных исследований удалось установить, что данные соединения способны растворять целлюлозу при достаточно низкой температуре, не изменяя при этом ее строение.

В последние несколько лет это направление активно исследуется в мировой практике, однако данными об исследованиях в данной области в нашей стране мы не располагаем.

Целью настоящего исследования было получение нелетучего растворителя для целлюлозы, способного к регенерации. При этом растворение должно происходить при достаточно низкой температуре, во избежание термического разложения целлюлозы.

Для достижения данной цели нами были поставлены следующие задачи: синтезировать ионную жидкость (изобутилхлорид пиридиния), определить растворимость в ней целлюлозы, выделить целлюлозу из полученного раствора и регенерировать ионную жидкость с целью повторного ее использования.

Обсуждение результатов. В результате проведенных опытов была синтезирована ионная жидкость - изобутилхлорид пиридиния, схема синтеза которого приведена ниже.



При нагревании данной жидкости с целлюлозой был получен 7% раствор этого полимера. В качестве источника целлюлозы для растворения использовалась фильтровальная бумага, практически на 100% состоящая изданного полимера. Растворение производилось

в условиях микроволнового нагрева, так как он обеспечивает объемный, а не только поверхностный (как это происходит при тепловом воздействии) нагрев [3]. После полного растворения целлюлозы в раствор была добавлена дистиллированная вода, т.к. ионные жидкости - высокополярные соединения, хорошо растворяющиеся в воде. А целлюлоза же, напротив, в водном растворе восстанавливает межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи и выпадает в осадок.

Выход выделенной впоследствии целлюлозы составил 80%. Масса регенерированной ионной жидкости составила 85%.

Экспериментальная часть. В качестве исходных для синтеза веществ были использованы пиридин и изобутилхлорид в мольном соотношении 0,7:1. (Схема данного синтеза приведена выше.)

Синтез проводился при кипячении в течение 35,5 часов на электроплитке в круглодонной колбе с прямым холодильником и хлоркальциевой трубкой в вытяжном шкафу. Избыток непрореагировавших веществ был удален при помощи отгонки на ротационном испарителе. Полученная ионная жидкость имела коричневую окраску. Температура плавления изобутилхлорида пиридиния составила 35°C.

Часть ионной жидкости смешали с нарезанной фильтровальной бумагой и облучали в немодифицированной СВЧ-печи в открытой системе. Облучение проводилось кратковременными микроволновыми импульсами (по 3 секунды) на мощности 160 Вт до полного растворения целлюлозы. Далее в раствор была добавлена дистиллированная вода, в результате чего целлюлоза выпала в осадок, который отфильтровали впоследствии на водоструйном насосе. Выход выделенной из раствора целлюлозы составил 80%.

Для регенерации ионной жидкости воду из раствора отгоняли на ротационном испарителе. Масса регенерированной ионной жидкости составила 85% от первоначальной.

Закключение. Полученная ионная жидкость способна растворять целлюлозу, при этом растворение не требует больших затрат энергии, данный процесс не токсичен. Также несомненным преимуществом использования ионных жидкостей в качестве растворителей для целлюлозы является возможность их многократного использования.

Литература

1. Sheldon R. // Chem, Commun. - 2001, p. 2399-2407;
2. Earle M.J., Seddon K.R. // Pure Appl. Chem. - 72 (2000), №7, p.1391-1398
3. Бердоносков С.С.//Соросовский образовательный журнал - 7 (2001), №1. с. 32-38.
4. <http://www.krugosvet.ru/articles/15/1001559/1001559a2.htm>

Технологические особенности организации практикума по органической химии по методу полумикросинтезов

Ю.А. Судник, магистрант,
науч. рук. - к.х.н., доцент Ф.Ф. Лаввич

Изучение органической химии в высшей школе, вне зависимости от профиля подготовки специалистов, структуры и объема учебной программы, всегда включает лабораторный практикум. При подготовке специалистов химического и биолого-химического профиля, практикум по органической химии может содержать работы, знакомящих студента как с методами синтеза органических соединений разных классов, так и с методами качественного анализа [1].

Ранее нами были выделены критерии дифференциации практикумов по химии [2], в соответствии с которыми можно выделить следующие виды (табл.):