

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ОБЩЕРОССИЙСКАЯ ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
«РОССИЙСКОЕ ОБЩЕСТВО ИНЖЕНЕРОВ НЕФТИ И ГАЗА»
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР «А. РЕДАН»

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ III ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

КНИГА 1



Барнаул

Издательство Алтайского
государственного университета
2007

УДК 630*813

Н 766

Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы III Всероссийской конференции. 23–27 апреля 2007 г. : в 3 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2007. – Кн. 1. – 271 с.

ISBN 978–5–7904–0662–1

В сборнике опубликованы доклады, представленные на III Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Направления работы конференции: строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья; состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья; усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки и модифицирования растительных материалов и их компонентов; экология и химическая переработка растительного сырья.

Предназначен для работников научно-исследовательских институтов, лабораторий, промышленных предприятий, специализирующихся в области химии и химической технологии растительного сырья, преподавателей вузов, аспирантов и всех, кто интересуется химией растительного сырья.

*Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу:
<http://www.chem.asu.ru/conf-2007/>*



***Выражаем благодарность ликеро-водочному заводу
«СТС» за финансовую поддержку в проведении
конференции***



***Информационная поддержка журнала
«Химия растительного сырья»***

ISBN 978–5–7904–0662–1 © Алтайский государственный университет,
2007

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Базарнова Н.Г., Маркин В.И.</i> Научному журналу «Химия РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ» – 10 лет	9
Часть I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТКАНЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	15
<i>Вураско А.В., Дрикер Б.Н.</i> К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ АНТРАХИНОНА В УСЛОВИЯХ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ	15
<i>Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ.....	20
<i>Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Скворцова Г.П.</i> ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ В СРЕДЕ «УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – СЕРНОКИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР»	24
<i>Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Иванченко Н.М.</i> ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА.....	28
<i>Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н.</i> ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА TiO_2	32
<i>Бышев А.В., Мирошниченко И.В., Леонова М.О.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ЕЕ СВОЙСТВА.....	36
<i>Каретникова Н.В., Колмакова О.А., Шапиро И.Л., Пен Р.З., Бышев А.В., Громов Б.С.</i> ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА С РЕЦИКЛОМ ЩЕЛОКА.....	40
<i>Каретникова Н.В., Колмакова О.А., Шапиро И.Л., Пен Р.З., Бышев А.В., Громов Б.С.</i> РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРОКСИДНОГО ЩЕЛОКА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЕЙ	43
<i>Леонова М.О., Пен Р.З., Бышев А.В.</i> КАТАЛИЗ ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ДИОКСИДОМ ТИТАНА.....	46

Пазухина Г.А., Шабанов Ю.В. ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА	50
Монсеф Шокри Р., Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Гофман И.В., Астапенко Э.П., Смыслов Р.Ю., Пазухина Г.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РИСОВОЙ СОЛОМЫ ИРИ И СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМОЙ ИЗ НЕЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	53
Вешняков В.А., Хабаров Ю.Г. АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЩЕЛОКАХ СУЛЬФИТНЫХ ВАРОВ	55
Цыганова С.И., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Королькова И.В. ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОРИДАМИ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА.....	59
Чепрасова М.Ю., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. К ВОПРОСУ О КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ О-АЛКИЛИРОВАНИЯ И О-АЦИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ.....	63
Лагуткина Е.В., Житков К.Е., Манзюк М.Н., Насонов А.Д., Ольхов Ю.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ФОСФИТА ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА.....	69
Лагуткина Е.В., Веряскина Е.В., Стручева Н.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АМИДОФОСФОРИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ МЕТОДОМ ДТА	73
Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. ПРЕВРАЩЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ	75
Хардыкайнен А.Н., Беспалова Ю.С., Катраков И.Б. ПРЕВРАЩЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОСТРЫ ЛЬНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	77
Ефанов М.В., Галочкин А.И., Новоженев А.И. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ .	79
Колосов П.В., Харина О.В., Комарова Е.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ СШИВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ	83
Микушина И.В., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ МЕХАНООБРАБОТКЕ, В СОСТАВЕ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ	87

Михаилиди А.М., Маркин В.И. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ.....	90
Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ – ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ.....	92
Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л. ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНИЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ФОРМЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА	96
Катровская Н.А., Гоготов А.Ф. ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ.....	101
Александрова Г.П., Гизетдинова Н.А., Гоготов А.Ф. ВЛИЯНИЕ ММР ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ВЫХОД ВАНИЛИНА ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ОКСИГИДРОЛИЗЕ	105
Боголицын К.Г., Шкаев А.Н., Иванченко Н.Л., Потапова Е.Ф., Шкаева Н.В. ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ МОНОМЕРНЫХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	110
Мелех Н.В., Алешина Л.А., Гелес И.С. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ЛИГНИНАХ И ЛИГНОСУЛЬФОНАТАХ	114
Шкаева Н.В., Боголицын К.Г., Шкаев А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН, ВЫЗЫВАЮЩИХ ОШИБКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КИСЛЫХ ГРУПП ЛИГНИНА МЕТОДАМИ КОНДУКТОМЕТРИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ.....	119
Песьякова Л.А., Хабаров Ю.Г. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С НИТРИТОМ НАТРИЯ	123
Калюта Е.В., Соколов Д.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОСЛЕ ЕЕ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ	127
Калюта Е.В., Соколов Д.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ В ДРЕВЕСИНЕ СУСПЕНЗИОННЫМ СПОСОБОМ	130
Калюта Е.В., Микушина И.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ В ДРЕВЕСИНЕ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ	135
Удоротина Е.В. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	138

Торлопов М.А. Сульфатированные целлюлозные материалы: смешанные эфиры целлюлозы, синтезированные на основе порошковых целлюлоз льна, хлопка и древесины	140
Тураев А.С., Шомуротов Ш.А., Мухамеджанова М.Ю., Хайтметова С.Б., Ходжакова Д. Реологическое поведение водных растворов комплекса карбоксиметилцеллюлозы с гидразидом изоникотиновой кислоты	142
Валишина З.Т., Абрамов Я.К., Пономарев Б.А., Сопин В.Ф., Наместников В.В. Улучшение качества промышленных нитратов целлюлозы на основе модифицированного целлюлозосодержащего сырья	146
Базарнова Н.Г., Панченко О.А., Титова О.И. Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки смесью трифторуксусной и азотной кислот	151
Панченко О.А., Титова О.И., Баринова Т.В., Сыроешкин М.С. Получение нитратов целлюлозы из соломы пшеницы	155
Панченко О.А., Титова О.И., Карелин А.С., Чен Т.Е. Исследование последовательной обработки древесины взрывным автогидролизом и трифторуксусной кислотой	161
Сидиков А.С., Юсупходжаева Э.Н., Рахмонбердиев Г.Р. Термодинамические свойства водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы	164
Люханова И.В., Алешина Л.А. Изменение структуры чистой бисульфитной целлюлозы при взаимодействии с водой	168
Мелех Н.В., Алешина Л.А. Применение метода Ритвельда к исследованию целлюлозы	173
Бершак О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Влияние изменения надмолекулярной структуры целлюлозосодержащих материалов на их прочность	176
Лунева Т.А., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Воздействие микроскопического гриба на полисахариды и лигнин коры древесных пород	180
Прусов А.Н., Воронова М.И., Прусова С.М., Захаров А.Г. Структура и свойства льняной целлюлозы	184

Прусова С.М., Прусов А.Н., Захаров А.Г. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ВЯЗКОСТНО-КОГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ	189
Смирнов А.К., Смотрина Т.В. Влияние модифицирования в твердой фазе на релаксационные свойства полисахаридов	194
Смирнова Л.Г., Бакиева Д.Р., Сыроватская Г.В., Смирнов А.К., Попова Т.В. Влияние химической модификации на сорбционные свойства биополимеров.....	197
Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Миндубаев А.З., Мезенцева Н.А., Миронова Л.Г., Коновалов А.И. Оптимизация процесса гидролиза-экстракции пектиновых веществ дайкона	200
Витязев Ф.В., Патова О.А., Головченко В.В. Сульфатирование пектиновых полисахаридов	203
Забываева О.А., Лепилова О.В., Чистякова Г.В. Особенности химического строения пектиновых веществ в отечественных и импортных сортах льняного сырья	205
Пермякова Г.В., Лоскутов С.Р. Полисахариды коры лиственницы.....	209
Выдрина Д.А., Каюмова М.А., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С. Полисахариды корня дягиля.....	211
Трофимова Н.Н., Мыльникова Е.Г., Иванова Н.В., Бабкин В.А. Количественная оценка гемицеллюлоз коры лиственницы сибирской и даурской.....	213
Земнухова Л.А., Суховерхов С.В., Шкорина Е.Д., Томшич С.В. Определение молекулярной массы полисахаридов из шелухи и соломы гречихи	215
Земнухова Л.А., Томшич С.В., Ковехова А.В., Суховерхов С.В., Шкорина Е.Д. Полисахариды из шелухи подсолнечника	219
Ларькина М.С., Кадырова Т.В., Ермилова Е.В., Краснов Е.А. Использование надземной части василька шероховатого в качестве источника полисахаридов.....	222
Мышкина В.И., Шиповская А.Б. Изучение углеводного состава водных экстрактов <i>CALLISIA FRAGRANS</i>	224

Доморощенкова М.Л., Демьяненко Т.Ф., Спецакова И.Д. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОВ СОЕВЫХ СЕМЯН	228
Широков В.А., Кряжев В.Н. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КРАХМАЛА И ЕЕ ПЕРСПЕКТИВЫ	233
Гартман О.Р., Раевских В.М., Журова С.О. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОРЕБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХИТИНА И ХИТОЗАНА РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	236
Кондратюк Т.А., Ефремов А.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК	240
Харченко У.В., Шкорина Е.Д., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. ОТХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ	244
Симкин Ю.Я. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕЛИКВИДНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОИЦЫ СИБИРСКОЙ	248
Чесноков Н.В., Микова Н.М., Дроздов В.А., Кузнецов Б.Н. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГРАФИТА	255
Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЯ-СЫРЦА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПОРАЖЕННОЙ ЛИСТВЕННОИЦЫ	258
Наймушина Л.В., Кротова И.В., Никулин М.Я. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ	260
Онищенко Д.В. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АНОДНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ВТОРИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА	265
Оразымбетова Г.Ж., Жандуллаева М.С., Кабулова Л.Б. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РИСОВОЙ ЛУЗГИ И ЕЕ ЗОЛЫ	268



**НАУЧНОМУ ЖУРНАЛУ
«ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ» – 10 ЛЕТ***

Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chem.asu.ru*

Для информирования научной общественности о результатах своих исследований ученые традиционно используют научные журналы. Такая отрасль знаний, как химия растительного сырья, также имеет свои научные издания. Среди наиболее известных и авторитетных зарубежных изданий следует отметить: Wood Science and Technology, Holz- als RoheWerkstoff, Holzforschung, Wood and Fiber Science, Tappi Journal, Mokuzai Gakkaishi (Journal of Wood Science) и др. В дореволюционной России и СССР существовали свои издания. Наиболее известные это «Известия вузов. Лесной журнал» (издается в настоящее время) и «Химия древесины» (Институт химии древесины, Рига), в 1995 г. издание этого журнала, к сожалению, прекратилось.

Отсутствие специализированного периодического издания, посвященного химии и химической технологии переработки растительного сырья, оказало негативное влияние на обмен научной информацией между учеными. Многие исследователи высказывали мнение о необходимости создания подобного издания в России. На кафедре органической химии Алтайского государственного университета возникла идея

* С более подробным изложением материалов доклада можно познакомиться в статье: Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Научный журнал «Химия растительного сырья». История и перспективы // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 5–18.

об организации научного журнала, посвященного химии и химической технологии переработки растительного сырья. В результате обсуждений авторов статьи с А.И. Галочкиным (в то время доцент, а позднее заведующий кафедрой органической химии) эта идея окончательно оформилась в виде научного журнала «Химия растительного сырья», который одновременно планировали издавать в электронном и печатном видах.

В 1996 г. для начала реализации, без особой надежды на успех, был оформлен грант в РФФИ «Информационная база данных «Химия растительного сырья»» (научный руководитель Н.Г. Базарнова), который получил неожиданную поддержку. Были проведены переговоры с представителями научных школ Красноярска и Томска, в результате которых кроме Алтайского государственного университета выступить учредителями журнала изъявили желание Сибирский государственный технологический университет (в то время – Красноярская государственная технологическая академия), Красноярский государственный университет, Институт химии и химической технологии СО РАН (в то время – Институт химии природного органического сырья СО РАН), Томский государственный университет, Томский политехнический университет и Сибирский НИИ торфа СО РАСХН, а также Алтайский центр информатизации высшей школы. По предложению учредителей главным редактором научного журнала назначили профессора, доктора хим. наук Л.А. Першину. Заместителем главного редактора стала Н.Г. Базарнова, а ответственным секретарем – В.И. Маркин. Отдельно хотелось бы отметить роль С.М. Репяха и Б.Н. Кузнецова, которые оказали большую поддержку в организации журнала и приняли активное участие в формировании редакционной коллегии. Журнал «Химия растительного сырья» был зарегистрирован в Западно-Сибирском региональном управлении регистрации и контроля за соблюдением законодательства РФ в области печати и средств массовой информации комитета Российской Федерации и печати (Омск) 27 ноября 1996 г. С данного момента можно считать, что официально журнал существует. Однако до фактического выхода журнала в свет оставалось еще много работы. К началу 1997 г. была сформирована редакционная коллегия. В январе 1997 г. организована официальная презентация журнала. В силу сжатости сроков первый номер (подписан в печать 15 апреля 1997 г.) был сформирован из публикаций сотрудников кафедры органической химии Алтайского государственного университета, разрабатывающих оригинальное научное направление по химическому модифицированию растительного сырья без предварительного разде-

ления его на отдельные компоненты. За первый год существования журнала было выпущено 3 номера, а начиная с 1998 г. перешли на ежеквартальную периодичность. В 1998 г. по заявке, поданной в ISSN International Center (Париж), журналу присвоен универсальный индекс, используемый для идентификации периодических изданий. Причем были получены номера как для твердой копии, так и для электронной версии. С 2000 г. журнал реферируется в таких крупнейших реферативных журналах, как РЖ Химия (ВИНИТИ) и Chemical Abstracts (CAS). В этом же году была организована подписка на журнал через ЗАО «МК-периодика». Журнал рассылается по крупнейшим научным библиотекам и библиотекам ведущих научных центров страны, в которых занимаются химией растительного сырья и смежными областями.

В 2002 г. на заседании редакционной коллегии научного журнала «Химия растительного сырья», посвященного 5-летию со дня его образования, подведены основные итоги работы редакционной коллегии, намечены основные этапы дальнейшего его развития. На этом заседании главный редактор Людмила Александровна Першина попросила освободить ее от должности главного редактора. Члены редакционной коллегии поблагодарили Л.А. Першину за работу и предложили исполнять обязанности главного редактора Н.Г. Базарновой.

Одним из главных направлений работы на этом этапе стало повышение статуса журнала и включение его в список журналов, в которых ВАК рекомендует публиковать основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук. Для этого необходимо было провести ряд организационных преобразований. Прежде всего, был перезаключен учредительский договор со всеми учредителями за исключением Алтайского центра информатизации высшей школы. Также учредители утвердили назначение нового главного редактора, рекомендованного большинством членов редакционной коллегии, – Н.Г. Базарнову. 24 октября 2003 г. получено свидетельство о регистрации средства массовой информации в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций (ПИ №77-16614) в связи с изменением состава учредителей и расширением территории распространения. По рекомендации В.С. Тимофеева, академика РАН, в 2003–2006 гг. значительно расширена редакционная коллегия. В ее состав вошли известные ученые: Э.Л. Аким, доктор хим. наук, профессор (Санкт-Петербург); К.Г. Боголицын, доктор хим. наук, профессор (Архангельск); Т.И. Бурмистрова, канд. хим. наук, старший научный сотрудник (Томск);

Л.С. Гальбрайх, доктор хим. наук, профессор (Москва); И.П. Дейнеко, доктор хим. наук, профессор (Санкт-Петербург); В.А. Елкин, доктор хим. наук, профессор (Санкт-Петербург); А.И. Киприанов, доктор хим. наук, профессор (Санкт-Петербург); И.Н. Ковернинский, доктор техн. наук, профессор (Москва); С.З. Роговина, доктор хим. наук, старший научный сотрудник (Москва); В.И. Рощин, доктор хим. наук, профессор (Санкт-Петербург); Г.М. Тельшева, доктор хим. наук, профессор (Рига). С 2005 г. журнал включен в каталог «Роспечать». В конце 2006 г. решением президиума ВАК, по рекомендации экспертного совета по химии, журнал «Химия растительного сырья» включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук». В решении этого вопроса приняли участие академики РАН В.С. Тимофеев, В.В. Лунин, а также члены редакционной коллегии Э.Л. Аким, И.Н. Ковернинский, А.Н. Трофимов, К.Г. Боголицын.

За время существования журнала, к большому сожалению, ушли из жизни несколько членов редакционной коллегии. Это Владимир Вениаминович Вагин, Владимир Леонидович Ивасенко, Алексей Иванович Киприанов, Валентин Сергеевич Петров, Людмила Александровна Першина. Светлая им память!

За 10 лет издания (1997–2006 гг.) в журнале опубликовано 566 научных и информационных сообщений. Ежегодно публикуется 50–70 научных статей и сообщений. Наибольшее число публикаций – 127 – посвящено исследованиям из раздела «Древесная зелень, эфирные масла, экстрактивные вещества». В разделе «Лекарственные вещества, БАВ из растительного сырья» – 23 публикации, «Индивидуальные органические соединения из растительного сырья, выделение, модифицирование» – 40. Наблюдается устойчивый интерес ученых к исследованию новых процессов делигнификации древесины и свойств целлюлозы – 62 публикации. О лигнине, по сравнению с количеством публикаций о целлюлозе и процессах делигнификации, опубликовано практически в два раза меньше сообщений – 32. Вопросам исследования состава, свойств торфа и его модифицирования посвящено 34 работы. Процессам химического модифицирования древесины и другого растительного сырья – 25 публикаций. Основные работы проводятся в Алтайском государственном университете, но в последние годы появились публикации и из других научных учреждений. Следует отметить, что это направление привлекает все большее внимание исследователей во всем

мире. Публикации, посвященные производным целлюлозы, гемицеллюлозам, углеводам, пиролизу и продуктам пиролиза, переработке коры, представлены в журнале, но их количество явно недостаточно и не имеет устойчивой динамики. В журнале очень мало публикаций, связанных с процессами получения материалов из растительного сырья для изготовления из них плитных и других формованных изделий. В настоящее время наблюдается некоторый «бум» в производстве различных видов плитных материалов, безопасность для здоровья, качество и экологическая чистота которых зачастую вызывают сомнения. Также очень мало или практически отсутствуют публикации по таким традиционным в химии древесины разделам, как лигносульфонаты и щелока, гидролиз, живица, таловые продукты.

Особую тревогу вызывает практически полное отсутствие публикаций по основному разделу химии древесины – строению, составу и взаимодействию веществ, входящих в древесную ткань.

В качестве позитивной тенденции следует отметить появление публикаций по различным методам исследования растительного сырья, что связано с бурным развитием технологий в области физических методов исследования.

За 10 лет в журнале опубликованы научные работы 764 авторов (за первые 5 лет – 402 человека). Большинство авторов, 471 человек (61%), опубликовали 1 статью (за первые 5 лет – 265 человек, 66%), 129 человек (17%) – по 2 статьи (за первые 5 лет – 61 человек, 15%), что в целом составляет 78%. Среди авторов журнала ученые из России, стран ближнего (Беларусь, Казахстан, Узбекистан, Украина) и дальнего зарубежья (США, Египет, Германия, Турция, Польша, Китай), работающие в 131 организации (вузы, НИИ, научно-производственные организации). За первые 5 лет существования журнала (1997–2001 гг.) опубликованы работы ученых из 64 организаций. Таким образом, за последующее пятилетие произошло практически удвоение учреждений, работники которых стали авторами журнала «Химия растительного сырья».

С первых дней работы по изданию журнала «Химия растительного сырья» редакционной коллегией проводилась целенаправленная политика по обеспечению доступа к электронной версии журнала через сеть Интернет. Редколлегия с момента образования журнала проводила политику свободного доступа ко всем его материалам.

Интернет-версия журнала в настоящее время размещается на сайте химического факультета Алтайского государственного университета по

адресу <http://www.chem.asu.ru/chemwood/>. За 10 лет адрес и размещение Интернет-страницы журнала изменялись неоднократно, поэтому был зарегистрирован универсальный адрес – **chem.wood.ru**, который остается постоянным при любых перемещениях сайта, используя который, пользователь всегда получит доступ к материалам журнала. Читатели имеют возможность ознакомиться с содержанием каждого номера, аннотацией и полным текстом статьи. Для полных текстов статей используется популярный межплатформенный формат представления документов – pdf. Достоинством этого формата является то, что текст статьи выглядит точно так же, как в печатной версии журнала. Пользователь, скачав и распечатав pdf-файл статьи, фактически получает ее оттиск.

Анализ посещаемости сайта журнала показывает, что за время существования у его Интернет-версии сформировалась устойчивая аудитория. По данным службы Spylog, занимающейся анализом работы Интернет-сайтов, сайт журнала посетили пользователи более чем из 50 стран, говорящие на 32 языках. Основными читателями журнала являются россияне (более 50%) и Украина (около 8%).

Несмотря на то, что основные материалы журнала представлены на русском языке, велика доля пользователей, говорящих на английском и других языках. Среди российских читателей журнала наибольшее их количество из Москвы, но в целом читательская аудитория распределена по всей России достаточно равномерно. Таким образом, следует отметить, что Интернет-версия журнала пользуется популярностью среди тех, кто интересуется проблемами химии растительного сырья.

В 2006 г. заключен договор с Научной электронной библиотекой (www.elibrary.ru) на распространение электронной версии журнала «Химия растительного сырья», что дополнительно расширит круг его читателей.

Таким образом, научный журнал «Химия растительного сырья», созданный и функционирующий при поддержке практически всех научных школ России, работающих в данном направлении, является динамически развивающейся структурой, потенциал которой достаточно велик и имеет перспективы для дальнейшего развития.

ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТКАНЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ АНТРАХИНОНА В УСЛОВИЯХ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер

*Уральский государственный лесотехнический университет,
Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия)
E-mail: Vurasko_a@mizarpro.com*

В щелочном варочном растворе в результате взаимодействия входящих в состав древесины компонентов образуется окислительно-восстановительная система антрахинон (АХ) ↔ антрагидрохинон (АГХ), что подтверждается наличием окисленной и восстановленной форм АХ в варочном растворе в сопоставимых количествах. Наряду с большим количеством работ, посвященных исследованию механизма действия АХ, топохимические аспекты процесса каталитической делигнификации остаются до конца не выясненными. При каталитической делигнификации образуется гомогенно-гетерогенная система, где гетерогенными составляющими являются лигноуглеводный материал и АХ, а гомогенными – варочный раствор с растворенными в нем АГХ и компонентами древесины. АХ и АГХ находятся в метастабильном равновесии вследствие того, что, с одной стороны, АХ восстанавливается до АГХ под влиянием углеводов, а с другой, АГХ взаимодействуя с макромолекулами лигнина, находящимся в лигноуглеводной матрице, переводит его в водорастворимую форму, окисляясь вновь до АХ. В

начальный период варки образование АГХ лимитируется гетерогенными составляющими системы – частицами АХ и поверхностью лигноуглеродной матрицы, с которой происходит растворение, легкогидролизуемых компонентов растительного сырья.

Для подтверждения предполагаемой гипотезы механизма действия АХ в качестве объекта исследования использовали АХ, полученный газофазным окислением антрацена (АХ-2сорт, ОАО «Краситель», Рубежный, ТУ 6-36-1095). Варки проводили в присутствии исходного образца АХ и образца, обработанного в ультразвуковом поле (УЗ-поле). Диспергирование в УЗ-поле осуществляли в присутствии черного щелока на ультразвуковом генераторе УЗДН акустической мощностью 0,6 кВт, и стандартной частотой 22 кГц в течение 5 мин [1, 2]. Гранулометрический состав определяли оптическим способом с помощью лазерного дифракционного микроанализатора «FRITSCH PARTICLE SIZER ANALYZETTE 22». Процесс делигнификации сосновой древесины проводили при условиях: расход активной щелочи 18%, расход АХ 0,1% от а. с. древесины, гидромодуль 6 : 1. Подъем температуры до 170 °С 90 мин, варка 150 мин.

Так как образование АГХ происходит с поверхности твердой фазы АХ, то его концентрация в процессе реакции практически не меняется. Процесс делигнификации является актом разрыва β-эфирной связи между фенолпропановыми единицами лигнина, который интенсифицируется в присутствии АГХ. В пользу этого свидетельствуют данные делигнификации древесины сосны, представленные на рисунке 1.

Из рисунка 1, видно, что в присутствии АХ процесс делигнификации интенсифицируется. Однако более значительное ускорение делигнификации наблюдается в случае модифицированной формы АХ, так как в результате УЗ-обработки происходит увеличение дисперсности системы за счет образования в ней более 50% частиц с размерами от 1...20 мкм (рис. 2). В связи с этим увеличивается и удельная поверхность частиц [3, 4]. Размеры частиц АХ (1...4 мкм) позволяют предположить возможность их проникновения вместе с варочным раствором в открытые концы люменов перерезанных анатомических элементов древесины, в основном трахеид для хвойных (диаметр люмена в среднем 20...40 мкм) и сосудов для лиственных (50...300 мкм) [5]. Очевидным преимуществом обладает система с меньшим размером частиц и большей удельной поверхностью.

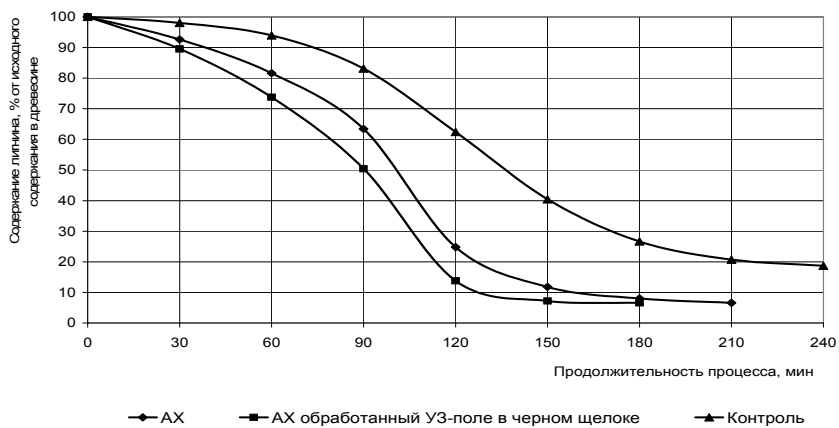


Рис. 1. Зависимость содержания лигнина от продолжительности варки

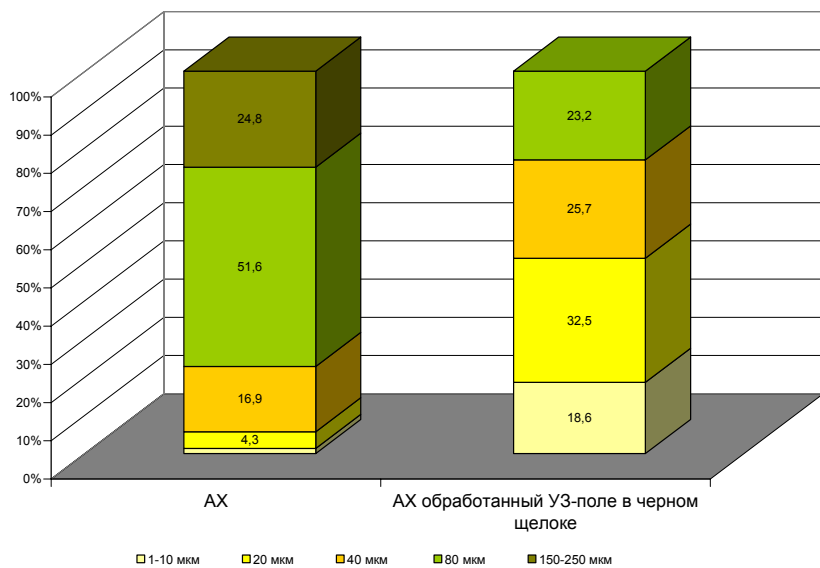


Рис. 2. Гранулометрический состав образца AX до и после ультразвуковой обработки

АХ, проникший в полость клетки, вероятно, будет восстанавливаться растворенными углеводами, находящимися в слое S_3 или выстилающем бородавчатом слое, который по данным содержит большое количество легкогидролизуемых сахаров. Образующийся АГХ обладает большей лабильностью и способен диффундировать сквозь выстилающий слой в слои S_2 , S_1 , к сложной срединной пластинке, а также относительно быстро проникать через полупроницаемые перегородки простых и окаймленных пор клеточных стенок. В щелочном растворе, способствующему набуханию и разрыхлению клеточной стенки проникновение и взаимодействие АГХ с лигнином, приводит к ускорению расщепления связей фенолпропановых единиц лигнина и окислению АГХ вновь до АХ. На стадии остаточной делигнификации, когда концентрация лигнина в лигноуглеводной матрице значительно снижается скорость окисления АГХ в АХ также замедляется. Содержание лигнина, способного окислять АГХ, в процессе делигнификации снижается до содержания 1...2%, вследствие этого падает и сама скорость реакции. «Невостребованные» молекулы АГХ активно взаимодействует с фрагментами лигнина, растворенными углеводами, и друг с другом (по реакции диспропорционирования) приводя к образованию побочных продуктов.

Скорость восстановительной деструкции макромолекулы лигнина, тем больше, чем выше концентрация АГХ в данный период варочного процесса. В соответствии с представленной схемой этому способствует увеличение дисперсности и удельной поверхности, повышающей вероятность взаимодействия АХ с восстановителями. Потенциальная возможности образования АГХ даже при его расходе АХ 0,01% от а. с. древесины и вероятность его превращения в АГХ равная 1%, составляет $3,0 \cdot 10^{17}$ молекул, что несоизмеримо больше числа простых эфирных связей в макромолекулах лигнина.

С учетом выявленных обстоятельств принципиальную схему возможного механизма натронно-АХ варки, впервые предложенную Флемингом [6], можно представить следующим образом (рис. 3).

По нашему мнению, представленная схема превращения подобна реакции Белоусова-Жаботинского, однако протекающая в автоколебательном затухающем режиме каталитического окисления-восстановления [7].

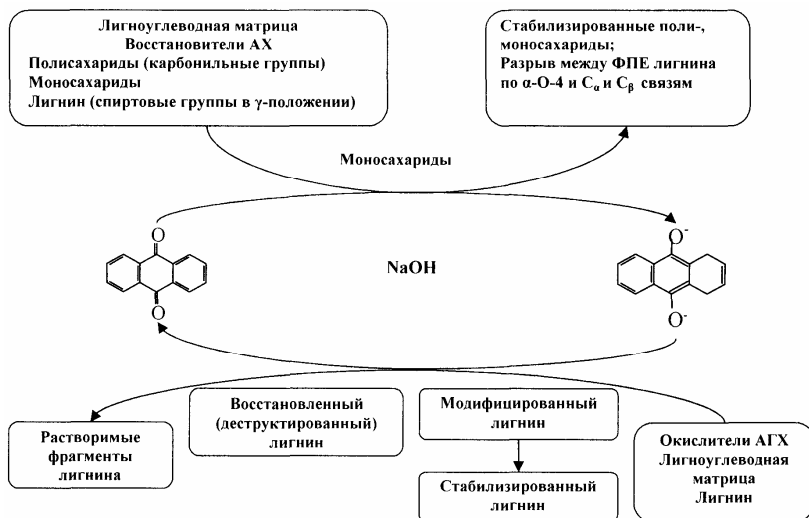


Рис. 3. Механизм натронно-АХ варки

Литература

1. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Головкин М.А. Влияние редуцирующих свойств антрахинона на процессы каталитической делигнификации древесины // Изв. вузов Лесной журнал. 2005. №3. С. 118–124.
2. Пол. решение. Заявка № 2005106558/12(008002). Способ получения целлюлозы / Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Головкин М.А. заявл. 09.03.05.
3. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Головкин М.А. Влияние физико-химических свойств антрахинона на его каталитическую активность // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 29–33.
4. Вураско А.В. Повышение каталитической активности антрахинона // Целлюлоза, бумага, картон. 2006. Пилотный выпуск. Ноябрь. С. 4–7.
5. Фенгел Д., Вегнер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) : пер. с англ. под ред. Леоновича А.А. М., 1988. 512 с.
6. Fleming B., Kubes G.L, MacLeod I.M., Bolker H.I. Soda pulping with anthraquinone – a mechanism // TAPPI. 1978. Vol. 61. №6. S. 43–45.
7. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М., 1974.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

А.Р. Галимова, А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер

*Уральский государственный лесотехнический университет,
Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия)*

E-mail: Uhom3@mail.ru

Наряду с древесиной хвойных и лиственных пород, важным источником сырья для производства целлюлозы служат недревесные однолетние растения, в том числе и отходы сельского хозяйства (солома и шелуха риса, хлебных злаков, гречихи).

Отличительными особенностями этого сырья являются высокая зольность, а в некоторых случаях, высокое содержание красителей и пигментов (например, солома и шелуха гречи), что создает проблемы при получении технической целлюлозы.

В качестве объекта исследования использовалась солома риса, овса и гречихи существенно отличающиеся по своему химическому составу. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание основных компонентов в недревесном растительном сырье

Компоненты	Содержание компонентов, %		
	Солома риса	Солома овса	Солома гречихи
Целлюлоза (по Кюшнеру)	43,6	47,0	38,4
Лигнин (по Класону)	22,3	18,0	20,0
Экстрактивные вещества:			
– в спиртобензольной смеси	5,1	12,5	20,4
– в воде	3,67	4,04	4,7
Зола	13,7	3,0	5,8

Из соломы риса и овса перед варкой предварительно были извлечены органические (жировосковая фракция, водорастворимая фракция) и неорганические (диоксид кремния) компоненты [1]. В отходах гречихи содержатся органические вещества неволокнутого характера, растворимые в органических растворителях. В их числе соединения группы флаваноидов (солома гречихи содержит красящее вещество интенсивно-красного цвета – пеларгонидин), в том числе рутин и кварцетин, липиды, полисахариды, которые проявляют биологически активные свойства [2].

После выделения из недревесного сырья компонентов неволокнутого характера, основную ценность представляет лигноуглеводный комплекс, из которого получают целлюлозосодержащий волокнистый полуфабрикат окислительно-органосольвентным способом. Окислительно-органосольвентные варки лигноуглеводного материала проводят композицией, содержащей равновесную пероксиуксусную (рПУК), уксусную кислоты и пероксид водорода в оптимальных соотношениях [3]. Расход композиции (в пересчете на ПУК) варьируют от 0,17...0,84 г на 1 г абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Проведенные исследования показывают, что оптимальным является расход композиции для соломы риса и овса 0,4 г/г, для соломы гречихи – 0,7 г/г.

С целью установления взаимосвязи между расходом рПУК и продолжительностью варки, исследована кинетика окислительно-органосольвентного процесса с учетом термического разложения пероксидных соединений. Изменение концентраций рПУК от продолжительности варки при делигнификации недревесного растительного сырья представлено на рисунке.

Из рисунка видно, что рПУК в ходе процесса делигнификации одолетних растений равномерно убывает. Расход ПУК при варке недревесного растительного сырья описывается следующими уравнениями с коэффициентами аппроксимации 0,93...0,98:

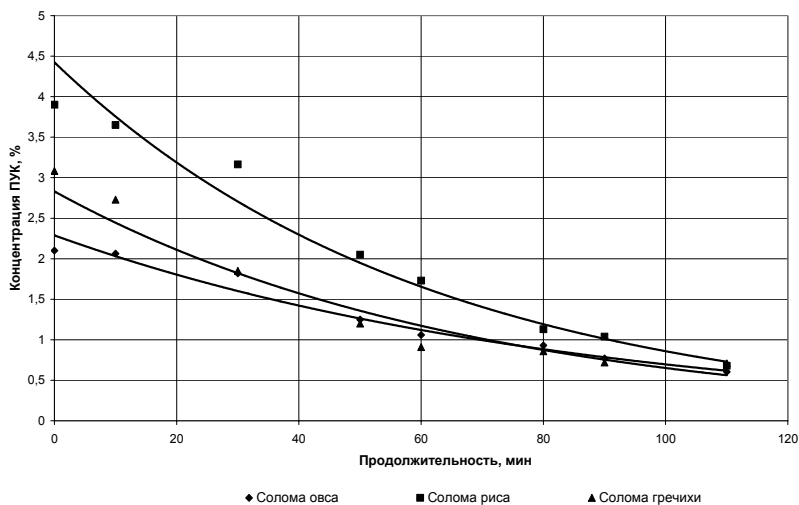
$$C_{\text{рис}} = 4,42e^{-0,016\tau}$$

$$C_{\text{овес}} = 2,29e^{-0,012\tau}$$

$$C_{\text{гречихи}} = 2,83e^{-0,015\tau}$$

где τ – продолжительность процесса, мин; C – концентрация ПУК в момент времени τ , %.

При таких условиях делигнификации углеводный комплекс разрушается незначительно, что подтверждается данными, представленными в таблице 2.



Зависимость концентрации рПУК от продолжительности варки недревесного сырья

Таблица 2. Результаты органосольвентной варки целлюлозы из недревесного сырья

Показатели целлюлозы	Органосольвентная целлюлоза			Относительная погрешность, %
	Солома риса	Солома овса	Солома гречихи	
Выход технической целлюлозы, %	87,7	87,3	47,2	1,0
Массовая доля в целлюлозе, %:				
– лигнина	2,5	0,6	3,8	1,0
– α -целлюлозы	83,5	77,6	...	2,0
– экстрактивных веществ	0,05	0,05	1,2	1,0
– золы	0,05	0,07	0,05	1,0
Набухание, %	700,0	...	...	3,0

Для оценки возможности дальнейшего использования полученной целлюлозы органосольвентным способом определены физико-механические показатели. Результаты физико-механических испытаний полученного волокнистого полуфабриката представлены в таблице 3.

Таблица 3. Некоторые физико-механических показатели целлюлозы

Наименование показателя	Целлюлоза из соломы риса	Целлюлоза из соломы овса	Целлюлоза из соломы гречи	По ГОСТ 14940
Степень помола, °ШР	58	58	38	–
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	76,7	75,3	71,2	75,0
Плотность г/см ³	0,65	0,91	0,29	–
Разрушающее усилие, Н	47,0	96,0	71,0	–
Разрывная длина, м	4200	8500	4700	6300
Абсолютное сопротивление раздиранию, мН	160	160	...	330
Предел прочности при растяжении, МПа (кгс/мм ²)	30,0	80,0	200	–
Относительное сопротивление продавливанию, кПа	160	470	230	–
Капиллярная впитываемость воды, мм	25	12	17	–
Впитываемость при односторон- нем смачивании, г/м ²	127	99	...	–
рН холодного экстрагирования водной вытяжки	6,65	6,98	6,93	5,5...7,0
Степень белизны, %	89,6	85,0	75,0	80,0

Из представленных в таблицах 2, 3 данных следует, что предлагаемая технология окислительно-органосольвентного способа варки позволяет получить целлюлозу, соответствующую по ряду показателей требованиям ГОСТ 14940 (Целлюлоза сульфатная беленая из лиственной древесины). Невысокий показатель сопротивления раздиранию является следствием пониженной прочности индивидуальных волокон в целлюлозной структуре соломы риса и овса. Высокие поверхностная

и капиллярная впитываемость и набухание целлюлозы из соломы риса позволяют рассматривать ее, как перспективное сырье для использования ее в композиции бумаги-основы для санитарно-бытового и гигиенического назначения. Относительно высокие показатели разрушающего усилия, разрывной длины и относительного сопротивления продавливанию отливок целлюлозы из соломы овса и гречихи являются предпосылками для изготовления из целлюлозы рисовальной обычной, писчей цветной и других видов бумаг.

Литература

1. Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н.. Энерго- и ресурсосбережение нетрадиционных и возобновляемых источников энергии. М., 2006. 330 с.
2. Алексеева Е.С., Паушева З.П. Генетика, селекция и семеноводство гречихи. 2-е изд., перераб. и доп. Киев, 1988. 208 с.
3. Патент РФ 2179209. Способ делигнификации и отбелки целлюлозных материалов / Мозырева Е.А., Дрикер Б.Н., Киреева С.А. // Приоритет 16.04.2001.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ В СРЕДЕ «УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – СЕРНОКИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР»

В.Г. Данилов, С.А. Кузнецова, О.В. Яценкова, Г.П. Скворцова

*Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036,
Красноярск, Академгородок, ksa@icct.ru*

В ранее выполненных исследованиях показана возможность значительной интенсификации реакций окислительной деполимеризации лигнина древесины осины [1], лиственницы [2] и пихты [3] в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода в присутствии катализаторов кислотного (H_2SO_4) и окислительно-восстановительного (H_2MoO_4 , TiO_2) типа. Использование методов каталитической делигнификации позволило снизить концентрацию пероксида водорода в реакционной смеси до 4–6% относительно массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.).

Древесина пихты является одним из основных видов сырья, используемого отечественной целлюлозно-бумажной промышленностью [4].

Целью настоящей работы являлся поиск оптимальных режимов делигнификации древесины пихты в среде «уксусная кислота, пероксид водорода, сернокислотный катализатор», обеспечивающих высокий выход волокнистых продуктов с низким содержанием остаточного лигнина.

Исходным сырьем для процесса делигнификации являлась древесина пихты сибирской (*Abies Sibirica Ledeb.*) средней стволовой части дерева. В экспериментах использовали древесину фракции 20×11×0,5 мм и 5×2×0,5 мм, которые предварительно высушивали при температуре 103±2 °С до достижения постоянной массы.

Процесс делигнификации осуществляли в интервале температур 120–140 °С, гидромодуле 15, продолжительности 2 и 3 ч, концентрации H₂O₂ 1,5–6,4% мас., уксусной кислоты 23,6–28,5% мас., H₂SO₄ 2,0% мас.

Влияние температуры делигнификации. С увеличением температуры делигнификации от 120 до 150 °С выход волокнистого продукта снижается с 65,2 до 36,8% мас. Значительное снижение его выхода при повышенных температурах делигнификации (140 и 150 °С) обусловлено возросшим вкладом окислительных превращений полисахаридов в растворимые низкомолекулярные продукты окисления.

Наиболее высокое содержание целлюлозы в волокнистом продукте (71,9%) при его выходе 55,2% мас. достигается при температуре делигнификации древесины пихты 130 °С.

Можно ожидать, что делигнифицирующая активность катализатора будет возрастать по мере снижения диффузионных ограничений на транспорт делигнифицирующих реагентов и низкомолекулярных продуктов деструкции лигнина. С целью снижения вклада внутридиффузионных ограничений в процесс делигнификации была использована более мелкая древесная фракция.

Влияние температуры и продолжительности делигнификации фракции древесины пихты 5×2×0,5 мм, иллюстрируется данными, приведенными в таблице.

При использовании фракции древесины пихты 5×2×0,5 мм удалось снизить содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте до 2,5% мас. при выходе последнего 40,9 % от массы а.с.д.

Влияние состава реакционной среды. В соответствии с полученными данными, максимальное содержание целлюлозы в волокнистом продукте достигается при концентрации сернокислотного катализатора в делигнифицирующем растворе 2 % от массы а.с.д.

Влияние температуры и продолжительности делигнификации древесины пихты (фракция $5 \times 2 \times 0,5$ мм) на выход и состав волокнистых продуктов (гидромуль 15, начальные концентрации уксусной кислоты 23,6% мас., H_2O_2 6,4% мас., H_2SO_4 2% мас.)

Температура, °C	Продолжительность, ч	Выход волокнистого продукта, %*	Содержание целлюлозы в продукте, %**	Содержание лигнина в продукте, %**
120	2	53,6	68,6	8,7
	3	46,2	72,2	4,9
130	2	46,1	77,3	4,7
	3	40,9	82,9	2,5
140	2	36,4	82,7	3,4
	3	32,8	80,0	2,9

* – от массы а.с.д., ** – от массы а.с.в.п.

Увеличение концентрации H_2SO_4 до 3,5% от массы а.с.д. снижает выход волокнистого продукта вследствие возрастающей деструкции полисахаридов. С уменьшением количества катализатора в растворе до 1,5% от массы а.с.д. содержание целлюлозы в волокнистом продукте снижается, а лигнина – увеличивается.

С увеличением начальной концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе от 2,0 до 10,2% мас. выход волокнистого продукта снижается с 64,5 до 14,5% мас., т.е. в 4,5 раза. Это обусловлено увеличением в варочном растворе концентрации гидропероксид-анионов (HO_2^-), под действием которых идет интенсивная окислительная деструкция лигнина, особенно в условиях кислотного катализа [5]. Кроме того, с увеличением концентрации гидропероксид-анионов, наряду с реакциями окисления лигнина протекают реакции окисления углеводной части древесины, снижающие содержание целлюлозы в волокнистом продукте. Установлено, что оптимальная концентрация пероксида водорода составляет 6,4% мас.

При использовании древесной фракции ($5 \times 2 \times 0,5$ мм) удается снизить содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте до 3,9% мас. при выходе продукта 41,3% от массы а.с.д.

Влияние гидромуля. Гидромуль процесса делигнификации является важным технологическим параметром, позволяющим регули-

ровать выход и состав волокнистого продукта. При невысоком гидромодуле (5 и 7,5) из древесины пихты фракции $20 \times 11 \times 0,5$ мм получают волокнистые продукты с выходом 58,1 и 55,2% мас., которые содержат 57,0 и 59,3% целлюлозы, соответственно. В этих продуктах присутствует значительное количество лигнина, очевидно вследствие протекания реакций конденсации из-за затрудненной диффузии фрагментов окисленного лигнина из объема древесины в раствор.

Использование гидромодулей 15 и 20 способствует снижению диффузионных ограничений процесса выноса продуктов делигнификации в раствор. Это позволяет снизить содержание остаточного лигнина до 0,7 % и повысить содержание целлюлозы до 85,4%.

Снижение диффузионных ограничений при гидромодуле 20 позволяет сократить продолжительность процесса делигнификации древесины пихты фракции $20 \times 11 \times 0,5$ мм щепы до 2 ч. При этом выход волокнистого продукта, содержащего около 80% мас. целлюлозы и 8% мас. лигнина составляет 50% от массы а.с.д.

Аналогичное влияние гидромодуля наблюдалось при делигнификации более мелкой фракции древесины пихты.

При использовании древесной фракции $5 \times 2 \times 0,5$ мм удается получить из древесины пихты волокнистый продукт с выходом 41,3–40,9% от массы а.с.д. и содержанием в нем лигнина 3,9 и 2,5% мас. соответственно при гидромодуле 10 и 15.

В результате выполненного исследования осуществлен подбор условий делигнификации, обеспечивающих получение волокнистого продукта с выходом 40,9–41,3% от массы а.с.д., содержащего 2,5–3,9% мас. остаточного лигнина. Указанные показатели достигаются при использовании древесной фракции $5 \times 2 \times 0,5$ мм, температуры 130 °С, гидромодуля 10–15, продолжительности 3 ч, начального состава реакционной среды (% мас.): уксусная кислота – 23,6, пероксид водорода – 6,4, серная кислота – 2,0.

Литература

1. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass // *Catalysis Today*. 2002. V.75. P. 211–217.
2. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Кузнецов Б.Н. Окислительная делигнификация древесины лиственницы в среде уксусная кислота –

- пероксид водорода – вода в присутствии катализатора H_2MoO_4 // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 35–39.
3. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. et al. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» media // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V. 11. P. 141–147.
 4. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине. М., 1989. 296 с.
 5. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами // Успехи химии. 1999. Т. 68. №11. С. 1029–1050.

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

С.А. Кузнецова¹, В.Г. Данилов², О.В. Яценкова², Н.М. Иванченко²

¹*Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)
E-mail: ksa@icct.ru*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)*

Ранее было показано, что при делигнификации древесины осины [1], пихты [2] и лиственницы [3] в среде уксусной кислоты с добавками пероксида водорода и сернокислотного катализатора возможно получение качественных волокнистых продуктов. Содержание целлюлозы и лигнина в волокнистом продукте варьировали изменением условий проведения процесса делигнификации.

Целью настоящей работы являлась оптимизация технологических режимов получения качественных волокнистых продуктов из древесины березы.

В экспериментах по делигнификации использовали фракцию $5 \times 2 \times 0,5$ мм измельченной древесины березы повислой (*Betula pendula* Roth.), взятую из средней стволовой части. Содержание основных компонентов в исследуемой древесине березы (% от массы абс. сух. древе-

сины): целлюлоза – 41,3, лигнин – 19,9, гемицеллюлозы – и уроновые кислоты – 30,3, экстрактивные вещества – 8,5.

Процесс делигнификации осуществляли в интервале температур 120–140 °С, гидромодуле 15, продолжительности 2 и 3 ч, концентрации H_2O_2 1,5–6,4% мас., уксусной кислоты 23,6–28,5% мас., H_2SO_4 2,0% мас.

Анализ волокнистого продукта проводили по стандартным методам [7]. Влажность древесины определяли методом высушивания, содержание целлюлозы – методом Кюршнера, лигнина – сернокислотным методом в модификации Комарова.

Влияние сернокислотного катализатора. Ранее было установлено, что оптимальная концентрация сернокислотного катализатора при сольволизной делигнификации древесины пихты составляет 2% [4]. Данную концентрацию H_2SO_4 использовали и при изучении закономерностей окислительной делигнификации березовой древесины в среде уксусной кислоты и пероксида водорода. Установлено, что сернокислотной катализатор снижает количество остаточного лигнина в древесине березы в процессе ее делигнификации в среде уксусная кислота – пероксид водорода. Однако в присутствии 2% H_2SO_4 уменьшается выход целлюлозного продукта с 73–67% мас. (без катализатора) до 52–48% мас. вследствие ускорения реакций гидролиза древесных полисахаридов.

Влияние температуры делигнификации. При температуре делигнификации 120 °С, гидромодуле 15 и продолжительности 2 ч выход волокнистого продукта из древесины березы составляет 52,1 % мас. Продукт содержит 73,8% мас. целлюлозы и 1,5% мас. лигнина. С увеличением температуры делигнификации до 140 °С выход волокнистого продукта снижается до 47,8% от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.). Максимальное содержание целлюлозы в волокнистом продукте (88,2%) достигается в процессе делигнификации при 140 °С в течение трех часов. Остаточный лигнин в этом образце практически отсутствует.

Качественный волокнистый с небольшим содержанием остаточного лигнина (0,7%) образуется в процессе делигнификации древесины березы при гидромодуле 10, температуре 140 °С и продолжительности процесса 2 ч. Однако увеличение продолжительности делигнификации в этих условиях от 2 до 3 ч приводит к возрастанию содержания остаточного лигнина в волокнистом продукте до 1,9 %. Возможной причиной этого является усиление процессов конденсации при низких гидромодулях и повышенных температурах, приводящих к образованию так называемого «псевдолигнина». Подобное явление было обнаруже-

но при делигнификации древесины березы в уксусной кислоте при гидромодуле 5 [5].

Оптимальной температурой делигнификации, обеспечивающей высокий выход волокнистого продукта с низким содержанием лигнина, является 130 °С.

Влияние гидромодуля. Известно, что величина гидромодуля процесса делигнификации древесины оказывает влияние как на выход волокнистого продукта, так и на содержание в нем целлюлозы и лигнина.

Установлено, что при гидромодулях делигнификации древесины березы 10 и 15 образуется волокнистый продукт с низким содержанием остаточного лигнина. Уменьшение величины гидромодуля до 7,5 повышает как выход волокнистого продукта до 55,4–62,7%, так и содержание в нем остаточного лигнина до 2,7–5,7%. Вероятной причиной этого является затруднение диффузии из древесины в раствор продуктов окисления лигнина при пониженном содержании жидкой фазы. В результате низкомолекулярные продукты окислительной фрагментации лигнина в кислой среде конденсируются в нерастворимые вещества. Кроме того, диффузионные ограничения затрудняют доставку окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины и замедляют процесс окисления лигнина.

Влияние концентрации пероксида водорода. Изучено влияние начальной концентрации H_2O_2 на выход и состав волокнистого продукта, полученного делигнификацией березовой древесины при температуре 120 °С, гидромодуле 15, содержании H_2SO_4 2% мас., продолжительности 2 и 3 ч.

При использовании делигнифицирующего раствора с концентрациями H_2O_2 6,4% мас. и CH_3COOH 23,6% мас. получен волокнистый продукт с минимальным содержанием остаточного лигнина. Однако при повышении концентрации пероксида водорода наблюдается значительное снижение выхода волокнистого продукта.

Объясняется это тем, что с увеличением содержания H_2O_2 в варочном растворе увеличивается концентрация радикальных частиц, которые способствуют интенсивной окислительной деструкции лигнина и полисахаридов в кислой среде. При этом происходит окисление аморфной части целлюлозы, что снижает выход волокнистого продукта и содержание в нем целлюлозы. При использовании реакционной смеси с концентрациями H_2O_2 1,5% мас. и CH_3COOH 28,5% мас. не удастся получить волокнистый продукт с низким содержанием лигнина при температуре 120 °С и 130 °С и продолжительности делигнификации

2 ч. Увеличение продолжительности процесса делигнификации снижает содержание остаточного лигнина и повышает содержание целлюлозы в волокнистом продукте.

Установлено, что использование делигнифицирующих растворов с концентрациями пероксида водорода 4,2–6,4% мас. и уксусной кислоты 25,8–23,6% мас. позволяет получить из древесины березы химически чистую целлюлозу с содержанием остаточного лигнина не более 2% мас.

Влияние концентрации уксусной кислоты. Изучено влияние концентрации уксусной кислоты в реакционном растворе на выход и состав волокнистого продукта, полученного делигнификацией древесины березы при температуре 120 °С.

При повышении концентрации уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе от 10 до 50% снижается выход волокнистого продукта с одновременным уменьшением в нем содержания остаточного лигнина. Высокий выход волокнистого продукта (47,2–53,1% мас.) с содержанием лигнина от 1,6 до 3,7% получен при концентрации уксусной кислоты 20% и продолжительности делигнификации 2–3 ч. Его выход значительно снижается при повышении содержания уксусной кислоты в растворе до 40–50% мас. При концентрации уксусной кислоты 30% содержание остаточного лигнина уменьшается до 0,7% в течение 2 ч при сохранении высокого выхода волокнистого продукта (49,8% мас.). Снижение концентрации уксусной кислоты в растворе до 10% не позволяет получить качественную целлюлозу с низким содержанием остаточного лигнина.

Таким образом, оптимальная концентрация уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе, обеспечивающая высокий выход качественного волокнистого продукта из древесины березы, составляет 20–30%.

Использование отработанных щелоков делигнификации. С целью сокращения расхода реагентов в процессе получения целлюлозы предложено добавлять в делигнифицирующий раствор отработанный щелок процесса делигнификации. Регенерация щелока включала осаждение и последующее отделение органосольвентного лигнина. Установлено, что добавление регенерированного щелока в количестве до 80% об. не ухудшает показатели процесса делигнификации. Этот эффект, вероятно, обусловлен наличием в регенерированном щелоке фенольных соединений, которые, как известно, могут интенсифицировать реакции деполимеризации лигнина.

Литература

1. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A. et.al. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass // *Catalysis Today*. 2002. V. 75. P. 211–217.
2. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V. et.al. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» media // *Chemistry for Sustainable Development*. 2003. V. 11. P. 141–147.
3. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Александрова Н.Б. и др. Получение арабиногалактана, дигидрокверцетина и микрокристаллической целлюлозы с использованием механохимической активации // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13. С. 261–269.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
5. Sano Y., Maeda H., Sakashita Y. Pulping of hardwood with aqueous acetic acid containing a small amount of organic sulfonic acid // *J. Jap. Wood Res. Soc.* 1989. V. 35. №11. P. 991–995.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА TiO_2

С.А. Кузнецова¹, В.Г. Данилов¹, О.В. Яценкова¹, Б.Н. Кузнецов²

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: ksa@icct.ru*

²*Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)*

Реакции окисления лигнина древесины в среде «органическая кислота – пероксид водорода» значительно интенсифицируется в присутствии растворенных катализаторов, в качестве которых используются неорганические кислоты [1, 2] и ряд соединений переходных металлов [3, 4].

В водно-органических средах, например «уксусная кислота – пероксид водорода», наиболее активны молибденовые и вольфрамовые кислоты, а также их соли. Однако высокая стоимость этих катализаторов препятствует их практическому использованию в процессах делигнификации.

Недостатки сернокислотного катализатора связаны с его высокой коррозионной активностью и свойством ускорять реакции гидролиза полисахаридов древесины.

В литературе имеются сведения о значительном вкладе радикальных реакций при окислительной деструкции лигнина в присутствии пероксида водорода [1]. С учетом этого можно предполагать, что для инициирования радикальных реакций в делигнифицирующем растворе «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» возможно использование гетерогенных катализаторов в дисперсной форме.

Цель настоящей работы заключалась в изучении основных закономерностей окислительной делигнификации древесины осины в среде $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии тонкоизмельченного порошка TiO_2 .

В качестве исходного сырья использовали измельченную древесину осины обыкновенной (*Populus tremula L.*), взятую из средней ствольной части (фракция $5 \times 2 \times 2,5$ мм).

Содержание основных компонентов в исследуемой древесине осины (% мас.): целлюлоза – 46,3, лигнин – 21,8, гемицеллюлозы и урсонные кислоты – 24,3, экстрактивные вещества – 7,6.

Делигнификацию осуществляли в интервале температур 120–130 °С. Концентрация пероксида водорода варьировалась от 4,2 до 6,4% мас., гидромодуль – от 7,5 до 10, продолжительность – от 2 до 3 ч.

Содержание целлюлозы и лигнина в волокнистом продукте определяли по стандартным методикам: содержание целлюлозы – методом Кюршнера, лигнина – сернокислотным методом в модификации Комарова.

Преимуществом TiO_2 по сравнению с сернокислотным катализатором является его более высокая делигнифицирующая активность, что позволило снизить концентрацию TiO_2 в реакционной смеси до 0,5% мас.

Было изучено влияние условий проведения процесса делигнификации древесины осины в присутствии 0,5% мас. TiO_2 на выход и состав получаемых волокнистых продуктов. С учетом ранее полученных данных по оптимальным режимам делигнификации других видов древесины вариацию основных параметров процесса осуществляли в узких интервалах, приближенных к оптимальным для древесины пихты [2] и лиственницы [4].

Влияние температуры. Проведено сопоставление выхода и состава волокнистых продуктов, полученных делигнификацией древесины осины при температурах 120 и 130 °С.

При гидромодуле 10 глубокая делигнификация древесины осины в присутствии 0,5% мас. TiO_2 наблюдается уже при температуре 120 °С и продолжительности процесса 2 ч. Полученный в этих условиях с выходом 57,8% от массы а.с.д. волокнистый продукт содержит 3,9% мас. остаточного лигнина. Повышение продолжительности делигнификации при этой температуре до 3 ч снижает содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте до 2,2% мас. и приводит лишь к небольшому уменьшению выхода продукта (до 53,3% мас.).

При снижении гидромодуля делигнификации до 7,5 для получения качественного волокнистого продукта требуемая продолжительность процесса при 120 °С составляет не менее 3 ч. Путем повышения температуры делигнификации до 130 °С можно снизить продолжительность процесса до 2 ч. Полученный в этих условиях с выходом 52,9% мас. волокнистый продукт содержит 2,3% мас. остаточного лигнина.

Влияние концентрации пероксида водорода. Данные по влиянию концентрации пероксида водорода и продолжительности процесса делигнификации древесины осины на выход и состав волокнистых продуктов получены при фиксированных температуре (130 °С) и гидромодуле (10).

Как следует из полученных результатов, качественный волокнистый продукт, содержащий 2,3–3,0% мас. остаточного лигнина может быть получен при начальной концентрации H_2O_2 в растворе 4,2. Его выход составляет 49,3–52,4% от массы а.с.д. при продолжительности делигнификации 2,5 и 3 ч соответственно. Установлено, что пероксид водорода полностью не расходуется в процессе делигнификации. Его содержание в отработанных щелоках составляет 0,7 и 2,6% мас., соответственно, для делигнифицирующих растворов с начальной концентрацией H_2O_2 4,2 и 6,4% мас.

Влияние гидромодуля. Влияние гидромодуля на процесс каталитической делигнификации древесины осины смесью уксусной кислоты и пероксида водорода иллюстрируется данными, представленными в таблице.

Таким образом, использование катализатора TiO_2 позволяет получить качественные волокнистые продукты из древесины осины с выходом около 52% при температуре делигнификации 130 °С, гидромодуле 7,5–10, начальной концентрации H_2O_2 4,2% мас. Волокнистые продукты содержат около 75% мас. целлюлозы и не более 3,0% мас. остаточного лигнина.

Влияние гидромодуля и продолжительности процесса делигнификации древесины осины при температуре 130 °С, концентрациях H_2O_2 4,2% мас., CH_3COOH 25,8% мас., TiO_2 0,5% мас. на выход и состав волокнистых продуктов

	Гидромодуль делигнификации			
	7,5		10	
Продолжительность, ч	2,5	3	2,5	3
Выход волокнистого продукта, %*	53,7	51,9	52,4	49,3
Состав продукта, %**:				
целлюлоза	74,2	75,0	75,3	76,8
лигнин	3,4	2,8	3,0	2,3

* от массы а.с.д., ** от массы а.с.в.п.

Технологические преимущества катализатора TiO_2 относительно молибден- и вольфрам-содержащих каталитических систем связаны с его низкой стоимостью, а по сравнению с сернокислотным катализатором – со снижением уровня коррозионной активности и повышением экологической безопасности процесса.

Литература

1. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами // Успехи химии. 1999. Т. 68. №11. С. 1029–1050.
2. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. et.al. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in “acetic acid – hydrogen peroxide – water” media // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V. 11. P.141-147.
3. Суворова С.И., Леонова М.О., Шапиро И.Л., Пен Р.З. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 3. Синергические свойства катализаторов – окислителей // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 1996. №1–2. С. 22–26.
4. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Кузнецов Б.Н. Окислительная делигнификация древесины лиственницы в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода в присутствии катализатора H_2MoO_4 // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 35–39.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ЕЕ СВОЙСТВА

А.В. Бывшев, И.В. Мирошниченко, М.О. Леонова

*Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: lmo@rambler.ru*

На кафедре технологии ЦБП и ХВ СибГТУ с 1999 г. ведется разработка низкотемпературного способа делигнификации пероксидом водорода в кислой среде с использованием катализаторов. До сих пор в качестве сырья рассматривалась древесина хвойных и лиственных пород. Однако важным источником сырья в ЦБП могут служить и однолетние растения – в первую очередь солома и тростник. По своей качественной характеристике соломенная целлюлоза немного уступает древесной, но все же ее успешно используют в композиции многих видов бумаг и картона. Упомянутая выше низкотемпературная и безотходная технология получения целлюлозы в данном случае является наиболее приемлемой, в сравнении с традиционными.

Исходя из вышеизложенного, были сформулированы следующие цели для проведения эксперимента:

- установить возможность получения пероксидной целлюлозы из соломы с использованием различных катализаторов, изучить влияние основных технологических факторов на ход варки;
- провести оптимизацию одноступенчатой пероксидной варки;
- сравнить химические и структурно-механические свойства соломенной пероксидной целлюлозы, полученной по оптимальному режиму, с традиционными полуфабрикатами.

Измельченную солому подвергали обработке смесью пероксида водорода и катализатора: серной кислоты (эксперимент 1) и смешанного катализатора, состоящего из вольфрамата натрия, молибдата натрия и серной кислоты в равных долях (эксперимент 2) при температуре 98 °С, в течение 4 ч. После первой окислительной ступени твердый остаток промывали и проводили вторую ступень – щелочение. Параметры щелочения: температура 98 °С, продолжительность один час, концентрация гидроксида натрия 1%. Переменные факторы процесса: жидкостный модуль (X_1), начальная концентрация пероксида водорода (X_2), концентрация катализатора (X_3) варьировали в соответствии с

планом Бокса. Результат процесса оценивали по выходу твердого остатка после окисления, % от исходной древесины (Y_1) и по степени провара полуфабриката (Y_2), которую оценивали по четырехбалльной шкале: 1 – твердый остаток полностью разделен на волокна, 2 – частично твердый остаток содержит непровар, 3 – непровара в твердом остатке большое количество, 4 – целлюлоза не сварилась. Условия и результаты реализации эксперимента приведены в таблице 1 (в колонках 5–8 приведены средние значения параллельных опытов).

Зависимость каждого выходного параметра от независимых переменных аппроксимировали уравнением регрессии второго порядка с исключением статистически незначимых членов.

Дисперсионный анализ экспериментальных данных позволил оценить эффективность полученных математических моделей и выявить основные закономерности влияния переменных факторов на результаты варки: глубокой степени делигнификации можно достичь уже после первой окислительной ступени, однако при сокращении расхода пероксида водорода необходим переход к двухступенчатому процессу. С повышением концентрации пероксида водорода и катализатора общий выход полуфабриката снижается, одновременно с этим количество непровара минимально или целлюлоза полностью достигает точки сепарирования. Снижение жидкостного модуля приводит к увеличению количества непровара. Серная кислота проявляет высокую каталитическую активность в отношении делигнификации и при этом эффективно стабилизирует пероксидный раствор. Одновременно серная кислота вызывает заметный гидролиз полисахаридов древесины, следствием чего является относительно невысокий выход твердого остатка. Использование смешанного катализатора в некоторых случаях позволяет повысить выход полуфабриката, при этом описанные выше закономерности процесса сохраняются.

На основании результатов математического анализа была сформулирована задача оптимизации: в пределах изученного диапазона варьирования факторов найти условия, обеспечивающие максимальный выход целлюлозы, при оценке степени провара не более двух (непровара должно быть немного). Эта задача решена методом нелинейного программирования.

Решение задачи для эксперимента 1: $X_1=5$, $X_2=16\%$, $X_3=0,003$ М; для эксперимента 2: $X_1=5$, $X_2=16\%$, $X_3=0,001$ М.

По найденным оптимальным параметрам процесса была получена опытная партия целлюлозы из соломы одноступенчатым способом. Результаты контрольных варок по найденному оптимальному режиму ока-

зались достаточно близки к прогнозируемым по математической модели параметрам в точке оптимума: выход полуфабриката после варки с серной кислотой по прогнозу составил 53,6%, экспериментальный – 50,2%; после варки со смешанным катализатором соответственно 57,4 и 54,5 %.

В таблице 2 представлен химический состав полученной целлюлозы, для сравнения в таблице приведены литературные данные по свойствам целлюлозы из соломы, полученной традиционным способом.

По найденным оптимальным параметрам процесса была получена опытная партия целлюлозы из соломы одноступенчатым способом. Результаты контрольных варок по найденному оптимальному режиму оказались достаточно близки к прогнозируемым по математической модели параметрам в точке оптимума: выход полуфабриката после варки с серной кислотой по прогнозу составил 53,6%, экспериментальный – 50,2%; после варки со смешанным катализатором соответственно 57,4 и 54,5 %.

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов

№ оп.	X ₁	X ₂ , %	X ₃ , М	Эксперимент 1		Эксперимент 2	
				Y ₁ , %	Y ₂	Y ₁ , %	Y ₂
1	5	16	0,01	48,85	1	56,20	1
2	3	16	0,01	62,70	1	71,20	1
3	5	10	0,01	74,55	1	71,75	1
4	3	10	0,01	66,25	1	61,60	1
5	5	16	0,001	77,25	1	61,50	1
6	3	16	0,001	67,20	2	63,40	2
7	5	10	0,001	72,40	3	71,40	2
8	3	10	0,001	80,35	4	72,60	3
9	5	13	0,003	65,15	3	63,20	4
10	3	13	0,003	73,10	2	65,25	4
11	4	16	0,003	52,05	2	53,80	4
12	4	10	0,003	68,30	2	73,55	4
13	4	13	0,01	69,35	4	66,20	3
14	4	13	0,001	65,00	4	66,10	4
15	4	13	0,003	55,70	3	68,55	3

Таблица 2. Химический состав целлюлозы

Показатель	Пероксидный способ		Сульфитная целлюлоза
	Катализатор – серная кислота	Смешанный катализатор	
Массовая доля лигнина, %	5,4	5,0	4,0
Массовая доля α-целлюлозы, %	67,0	69,0	70,0
Степень полимеризации	480	520	–

Как видно из таблицы, данный способ варки обеспечивает максимальную сохранность гемицеллюлоз, следствием чего является низкое содержание α -целлюлозы.

Полученная целлюлоза была размолота на ЦРА. Как оказалось, пероксидная целлюлоза из соломы, вследствие большого содержания гемицеллюлоз легко подвергается размолу. Для достижения степени помола 60°ШР потребовалось 7 мин (для сравнения, сульфитная целлюлоза в тех же условиях размалывается в течение 48 мин, а пероксидная из древесины 30 мин). Из размолотой целлюлозы были изготовлены отливки массой 75 г/м² и испытаны по стандартным методикам (табл. 3). В результате получены высокие значения прочностных свойств, сравнимые с показателями традиционной сульфитной целлюлозы.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- измельченная пшеничная солома может быть глубоко делигнифицирована пероксидом водорода в присутствии серной кислоты и смешанного катализатора;
- найденные оптимальные условия процесса позволяют получать пероксидную целлюлозу из соломы с выходом более 50%;
- пероксидный способ варки позволяет получать целлюлозу со свойствами, близкими по величине к свойствам традиционных целлюлоз;
- использование в качестве катализатора серной кислоты позволит снизить себестоимость продукции, не применяя при этом дорогостоящие вольфрамат и молибдат натрия, а также упростит схему регенерации отработанных щелоков.

Таблица 3. Прочностные свойства целлюлозы

Показатель	Пероксидный способ		Сульфитная целлюлоза
	Катализатор – серная кислота	Смешанный катализатор	
Белизна, %	77	77	68
Сопротивление разрыву, м	6100	7500	7000
Сопротивление продавливанию, кПа	260	260	–

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА С РЕЦИКЛОМ ЩЕЛОКА

**Н.В. Каретникова, О.А. Колмакова, И.Л. Шапиро, Р.З. Пен,
А.В. Бывшев, Б.С. Громов**

*Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, (Россия) E-mail: 2507rz@mail.ru*

Экологические проблемы целлюлозно-бумажного производства стимулируют поиск альтернативных способов делигнификации волокносодержащего сырья. К числу таких способов относится делигнификация древесины водным раствором пероксида водорода в присутствии комплексного гомогенного катализатора (пероксидная варка) [1].

Для нормального протекания процесса делигнификации древесины варочный раствор должен иметь достаточно высокую концентрацию пероксида водорода, по ранее полученным данным [2, 3] – не менее 13...14% при варке хвойной древесины и 10...12% – при варке лиственной древесины. На химические реакции в ходе варки расходуется только часть пероксида, поэтому значительное количество его остается в отработанном щелоке. Катализатор, применяемый при варке, не расходуется на реакции и почти полностью переходит в щелок.

Одна из возможностей более полного использования этих реагентов заключается в возврате (рецикле) части щелока на варку в качестве компонента варочного раствора. Так как отработанный щелок содержит, кроме названных реагентов, также большое количество продуктов реакций в виде разнообразных органических веществ, возникает необходимость в удалении части этих веществ. Кроме того, некоторые из них могут оказывать отрицательное влияние на ход варочного процесса. По опыту промышленных предприятий, сульфатная варка с добавлением к варочному раствору до 40...50% отработанного (черного) щелока протекает нормально, а при более глубоком рецикле замедляется делигнификация и ухудшаются показатели: растет доля непровара и сорность, снижается белизна, падают некоторые прочностные свойства целлюлозы. Заводы, вырабатывающие сульфатную целлюлозу, широко практикуют добавки 20...30% (максимально до 50%) черного щелока к варочному раствору с целью сокращения расхода реагентов и тепла на

варку, а также для получения более концентрированного черного щелока, направляемого на упаривание и сжигание (что также дает существенную экономию тепловой энергии).

Далее приведены результаты выполненного нами изучения влияния добавки отработанного щелока на ход и результаты пероксидной варки.

В качестве растительного сырья использовали механически измельченную воздушно сухую древесину ели и березы. Для опытов отбирали фракцию крупных опилок, прошедших через сито с размером отверстий 5 мм и оставшихся на сите с отверстиями 3 мм.

Пероксидные варки выполняли в стеклянных стаканах, помещенных в кипящую водяную баню. Хвойную и лиственную древесину варили порциями по 200 г по одному режиму с водным раствором пероксида водорода в присутствии комбинированного вольфраматно-молибдатного катализатора (вольфрамат и молибдат натрия, серная кислота). Условия варок: начальная концентрация пероксида водорода 15,8%; концентрация катализатора 0,095 моль/дм³; молярные доли Na₂WO₄, Na₂MoO₄ и H₂SO₄ в составе катализатора соответственно 0,3:0,3:0,4; гидромодуль 5; продолжительность варки 2 ч.

По окончании варки свободно стекающий отработанный щелок отделяли от целлюлозы без разбавления на воронке Бюхнера и анализировали. Общая доля отобранного щелока составляла 50...58 % от начального количества, заданного на варку, его использовали в качестве оборотного щелока при последующих варках.

Волокнистую массу промывали водой в лабораторной сееже на сите с отверстиями диаметром 3 мм. Оставшуюся на сите часть учитывали как непровар. Целлюлозу (без непровара) анализировали на содержание лигнина (сернокислотным методом) и размалывали в мельнице ЦРА по стандартной методике до степени помола 60°ШР. Бумажные отливки, изготовленные на листоотливном аппарате ЛОА-2, использовали для определения прочностных свойств и белизны целлюлозы.

При варках с рециклом отработанный щелок смешивали со свежим варочным раствором в соотношении соответственно 46 : 54. При этом концентрации пероксида водорода и катализатора в свежем растворе задавали с таким расчетом, чтобы после смешивания их концентрации соответствовали указанным выше условиям варки (с учетом остаточного количества реагентов в оборотном щелоке).

Результаты пероксидных варок с рециклом отработанного щелока

Показатели	Целлюлоза из ели		Целлюлоза из березы	
	без рецикла	с рециклом	без рецикла	с рециклом
Выход твердого остатка из древесины, %	54,2	54,6	56,8	56,2
в том числе: целлюлозы	52,6	50,6	54,7	54,2
непровара	1,6	4,0	2,1	2,0
Массовая доля лигнина в целлюлозе, %	0,88	1,28	0,92	1,80
Продолжительность размола, мин	13,5	13,5	10,5	10,5
Белизна целлюлозы, %	67	60	72	65
Разрывная длина целлюлозы, км	9,51	9,20	8,04	7,73
Доля отобранного щелока, %	50,4	50,4	58,0	56,4
Концентрация в отобранном щелоке, %:				
сухих веществ	9,1	13,8	8,5	11,6
пероксида водорода	6,63	4,42	8,33	6,97
Израсходовано H ₂ O ₂ , г:				
на 1 г полученной целлюлозы	0,87	1,12	0,70	0,81
на 1 г растворившегося лигнина	1,61	2,11	2,01	2,39

Результаты определений (средние значения) приведены в таблице. Анализ результатов позволил сделать следующие основные выводы.

1. При добавлении к варочному раствору (рецикл) до 40...45% отработанного щелока при катализируемой пероксидной делигнификации как хвойной (еловой), так и лиственной (березовой) древесины наблюдается слабо выраженная тенденция к ухудшению варочного процесса, что выражается в снижении выхода целлюлозы и увеличении в ней массовой доли лигнина.

2. Прочность целлюлозы зависит главным образом от породы древесины: сопротивление разрыву (разрывная длина) у еловой целлюлозы выше, чем у березовой, что вполне закономерно и согласуется со свойствами целлюлозы, вырабатываемой другими способами из древесины разных породных групп. Статистический анализ не выявил значимого влияния (с более чем 95 %-ной достоверной вероятностью) добавки к варочному раствору до 46 % отработанного щелока на прочностные свойства пероксидной целлюлозы и на ее способность к размолу.

3. В отработанном щелоке после варки остается значительное количество неизрасходованных реагентов – пероксида водорода и катализатора, часть которых может быть возвращена в варочный процесс.

Литература

1. Патент 2206654 РФ. Способ получения целлюлозы / Р.З. Пен, А.В. Бывшев, И.Л. Шапиро, И.В. Мирошниченко // БИ, 2003. №17.
2. Полютов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Новые целлюлозные полуфабрикаты. Красноярск, 2004. 236 с.
3. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.

РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРОКСИДНОГО ЩЕЛОКА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЕЙ

**Н.В. Каретникова, О.А. Колмакова, И.Л. Шапиро, Р.З. Пен,
А.В. Бывшев, Б.С. Громов**

*Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: 2507rz@mail.ru*

Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода в кислой среде рассматривается в качестве одного из альтернативных вариантов получения технической целлюлозы [1–3].

В зависимости от породы древесины и других условий, на химические реакции в ходе варки расходуется 40...60% пероксида водорода от его начального количества, заданного на варку. Катализатор, применяемый при варке, не расходуется на реакции и почти полностью переходит в щелок. В предыдущем сообщении [4] рассмотрена возможность сокращения расхода реагентов путем рецикла части отработанного щелока. Для более эффективной реализации этой операции необходимо удалять из технологического потока избыточное количество растворенных органических веществ.

Одним из возможных способов отделения может оказаться ультрафильтрация щелока через полупроницаемую мембрану. В настоящее время промышленность выпускает высокопроизводительные (до 10 тыс. м³ жидкости в сутки) промышленные ультрафильтрационные установки с недорогими фильтрующими мембранами, которые нашли широкое применение при очистке сточных вод, фруктовых соков и т. п.

Далее приведены результаты выполненного нами исследования по разделению компонентов щелока методом ультрафильтрации.

В качестве растительного сырья использовали механически измельченную воздушно сухую древесину ели. Для опытов отбирали фракцию крупных опилок, прошедших через сито с размером отверстий 5 мм и оставшихся на сите с отверстиями 3 мм.

Пероксидные варки выполняли в стеклянных стаканах, помещенных в кипящую водяную баню. Древесину варили порциями по 200 г с водным раствором пероксида водорода в присутствии комбинированного вольфраматно-молибдатного катализатора (вольфрамат и молибдат натрия, серная кислота). Условия варок: начальная концентрация пероксида водорода 15,8%; концентрация катализатора 0,095 моль/дм³; мольные доли Na₂WO₄, Na₂MoO₄ и H₂SO₄ в составе катализатора соответственно 0,3:0,3:0,4; гидромодуль 5; продолжительность 2 ч. По окончании варки отработанный щелок отделяли от целлюлозы на воронке Бюхнера с полотняным фильтром, целлюлозу промывали на той же воронке водой до примерно двукратного разбавления щелока. Щелок и промывные воды объединяли, дополнительно пропускали через бумажный фильтр для удаления грубодисперсных частиц и использовали в качестве объекта исследования при разделении на ультрафильтрационной установке.

Концентрацию сухих веществ в щелоках определяли выпариванием пробы, высушиванием и взвешиванием остатка, концентрацию пероксида водорода – титрованием раствором перманганата калия.

Для анализа на содержание вольфрамата и молибдата натрия пробы сухого остатка щелока озоляли и прокаливали в муфельной печи при температуре 600 °С. Количество W и Mo в полученных препаратах определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе «Спектроскан» производства НПО «Спектрон».

Для ультрафильтрационного разделения компонентов щелока использовали опытную установку УПЛ-0,6 с фильтрационным аппаратом АР-0,1 и полупроницаемой мембраной из полых волокон ВПУ-5. Условия разделения: давление жидкости в рабочем контуре 50 кПа; температура 18 °С. Результаты определений приведены в таблице.

Показатели фракций щелока

Показатели	Фракции щелока		
	исходный щелок*	концентрат	фильтрат
Количество жидкости, мл	600	200	400
Концентрация сухих веществ, г/дм ³	40,2	61,6	29,5
Количество сухих веществ, г	24,1	12,3	11,8
Концентрация пероксида водорода, г/дм ³	31,4	20,4	20,4
Количество пероксида водорода, г	18,84	4,08	8,16
Концентрация, г/дм ³ :			
вольфрамата натрия	8,82	8,82	8,82
молибдата натрия	6,18	6,18	6,18
Количество, г:			
вольфрамата натрия	5,28	1,76	3,52
молибдата натрия	3,72	1,24	2,48

* исходный щелок = отжатый щелок + промывные воды

Основные выводы.

1. Органическая часть отработанного щелока пероксидной варки может быть разделена на фракции ультрафильтрацией: половина органических веществ (высокомолекулярная фракция) остается в меньшем по объему количестве концентрата, вторая половина (низкомолекулярная фракция) переходит в большее количество фильтрата.

2. Пероксид водорода, вольфраматы и молибдаты натрия не задерживаются полупроницаемой мембраной, в результате чего их концентрация в концентрате и фильтрате щелока оказывается одинаковой.

3. Из п.1 и 2 следует принципиальная возможность вывода части органических продуктов реакций из технологического потока и возврата части реагентов (пероксида водорода и катализаторов) для приготовления варочного раствора.

4. Часть пероксида водорода теряется при ультрафильтрационном разделении щелока, вероятно, в результате его разложения на воду и кислород. В публикациях встречаются указания на возможность проявления каталитических эффектов в отношении химических реакций при прохождении растворов реагентов через поры фильтрующих мембран. В обсуждаемом эксперименте потери пероксида водорода составили около 35% от его количества в исходном щелоке.

5. Лабораторные исследования выполнены на опытной фильтрационной установке периодического действия с максимальным объемом загружаемой жидкости 600 мл и минимальным объемом концентрата 200 мл, что ограничивало возможность концентрирования раствора. Вполне вероятно, что промышленные фильтрационные установки непрерывного действия позволят более полно отбирать фильтрат и получать концентрат с более высокой концентрацией органических веществ.

Литература

1. Патент 2206654 РФ. Способ получения целлюлозы / Р.З.Пен, А.В.Бывшев, И.Л.Шапиро, И.В.Мирошниченко // БИ. 2003. №17.
2. Полюттов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Новые целлюлозные полуфабрикаты. Красноярск, 2004. 236 с.
3. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотамв (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
4. Каретникова Н.В. и др. Делигнификация древесины пероксидом водорода с рециклом щелока // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. С. 40–43.

КАТАЛИЗ ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

М.О. Леонова, Р.З. Пен, А.В. Бывшев

*Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: 2507rz@mail.ru*

Лабораторные исследования делигнификации древесины пероксидом водорода с целью получения технической целлюлозы в целом оказались успешными [1, 2], однако на пути промышленного освоения этой технологии стоит ряд трудностей, к числу которых относится высокая стоимость гомогенных катализаторов – вольфрамата и молибдата натрия.

Авторами изобретений и публикаций [3–6] (см. также обзор [2]) сообщалось о возможности использования более дешевого гетерогенного катализатора диоксида титана при делигнификации измельченной древесины в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода». По-

лученные нами результаты, приведенные в докладе, продемонстрировали эффективность диоксида титана как катализатора делигнификации древесины водным раствором пероксида водорода.

Древесину ели в виде опилок размером 2 мм подвергали двухступенчатому пероксидному варкам.

Первая (окислительная) ступень включала обработку древесины раствором пероксида водорода в присутствии катализаторов при постоянной температуре. Условия обработки: начальная концентрация пероксида водорода 16%, гидромодуль 5, суммарная концентрация катализаторов 0,1 моль/дм³, температура 80 °С, продолжительность 3,5 ч.

После промывки твердого остатка водой проводили вторую ступень – щелочную экстракцию при следующих условиях: гидромодуль 4, начальная концентрация NaOH 4%, температура 80 °С, продолжительность 2 ч.

В качестве катализаторов процесса использовали вольфрамат и молибдат натрия, диоксид титана, серную кислоту и их смеси в различных соотношениях. Мольные доли этих компонентов варьировали согласно симплекс-центроидному плану эксперимента (15 вариантов состава) [7] при условии неизменной их суммарной концентрации 0,1 моль/дм³. Все опыты повторяли дважды (с рандомизацией).

Результаты варок оценивали следующими выходными параметрами: Y_1 – степень конверсии пероксида водорода (доля израсходованного на реакции пероксида водорода от его начального количества); Y_2 – выход твердого остатка после второй ступени в процентах от исходной древесины; Y_3 – массовая доля лигнина в твердом остатке после второй ступени, %; Y_4 – степень конверсии лигнина (доля растворившегося лигнина от его начального количества); Y_5 – селективность процесса делигнификации (отношение количества растворившегося лигнина к количеству перешедшего в раствор древесного вещества). Часть результатов (три варианта из 15) приведена в таблице.

Зависимость каждого из выходных параметров $Y_1 \dots Y_5$ от мольных долей компонентов катализатора аппроксимировали уравнениями регрессии специального вида, включающими, кроме главных эффектов, также эффекты взаимодействия первого и второго порядка. После дисперсионного анализа из уравнений исключали члены, для которых доверительная вероятность оказалась менее 95%.

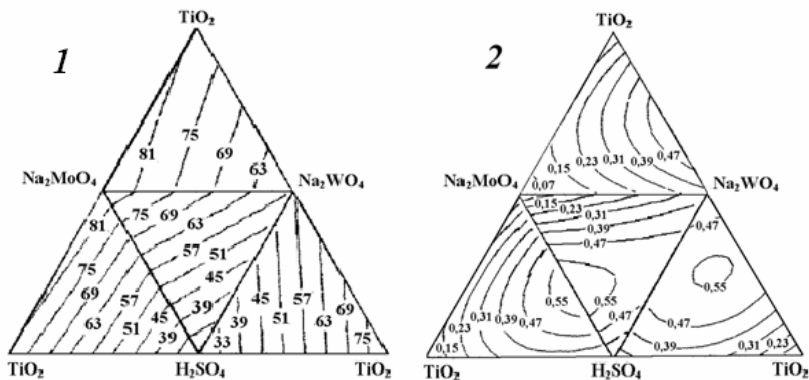
Полученные таким путем математические модели, прошедшие проверку по критериям эффективности и адекватности, использовали для построения изолиний выходных параметров на диаграммах «состав–свойство». Часть диаграмм (две из пяти) показана на рисунке.

Зависимость выхода твердого остатка от состава катализатора оказалась аддитивной (диаграмма 1 на рисунке). Диоксид титана не очень активен как катализатор делигнификации, на это указывает высокий выход твердого остатка и низкая селективность удаления лигнина (диаграмма 2 на рисунке) при использовании TiO_2 в качестве основного компонента смешанного катализатора. Вольфрамат натрия не только обладает наиболее высокой каталитической активностью в отношении делигнификации, но и промотирует активность диоксида титана, однако он же в наибольшей степени способствует разложению пероксида водорода. Серная кислота интенсивно катализирует как делигнификацию, так и гидролитическую деструкцию полисахаридов, в результате чего резко падает выход продукта и селективность процесса. С другой стороны, присутствие серной кислоты в субстрате обеспечивает стабильность пероксида водорода, что было установлено ранее [1, 2] и подтверждено в обсуждаемом исследовании. Наилучшие результаты варки обеспечиваются использованием смешанного катализатора, содержащего серную кислоту в качестве одного из компонентов.

Обращает на себя внимание симметричность расположения изолиний в треугольниках $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--TiO}_2$. Это означает, что каталитическая эффективность молибдата натрия и диоксида титана в отношении выхода твердого остатка практически одинакова.

Условия и результаты эксперимента (средние значения из двух реализаций)

№	Состав катализатора				Результаты варок				
	H_2SO_4	Na_2WO_4	Na_2MoO_4	TiO_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
1	1/3	1/3	1/3	0	0,576	50,0	6,59	0,777	0,459
2	1/3	1/3	0	1/3	0,681	53,1	6,61	0,776	0,489
3	1/4	1/4	1/4	1/4	0,479	58,6	3,49	0,882	0,630



Зависимость выхода твердого остатка Y_1 (1) и селективности делигнификации Y_4 (2) от состава катализатора

Из сравнения результатов, приведенных в таблице (номера вариантов 1 и 2), видно, что при замене молибдата натрия на эквивалентное количество диоксида титана в составе катализатора результаты варок оказываются близкими или даже лучшими: при одинаковой степени конверсии лигнина увеличилась селективность делигнификации, вследствие чего получен продукт с более высоким выходом. При этом TiO_2 обладает явно выраженным стабилизирующим эффектом по отношению к пероксиду водорода.

Абсолютно лучший результат варки среди 15 исследованных вариантов получен при использовании смешанного катализатора, включающего все четыре компонента в равных мольных долях (вариант 3 в таблице). Высокий выход продукта при низком содержании остаточного лигнина позволяет говорить о перспективности обсуждаемого способа получения технической целлюлозы.

Литература

1. Патент 2206654 РФ. Способ получения целлюлозы / Р.З. Пен, А.В. Бывшев, И.Л. Шапиро, И.В. Мирошникенко // БИ 2003. №17.
2. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
3. Пат. 2181807 РФ. Способ получения целлюлозного полуфабриката / В.Г. Данилов, Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, О.В. Яценкова // БИ. 2002. №12.

4. Пат. 2203995 РФ. Способ получения микрокристаллической целлюлозы / В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов // БИ. 2003. №13.
5. Пат. 2217537 РФ. Способ получения целлюлозного полуфабриката / Б.Н. Кузнецов, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, С.А. Кузнецова // БИ. 2003. №33.
6. Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Уксуснокислотная делигнификация древесины пихты в присутствии пероксида водорода и TiO_2 // Химико-лесной комплекс – проблемы и решения. Красноярск, 2003. С. 79–84.
7. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 246 с.

ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Г.А. Пазухина, Ю.В. Шабанов

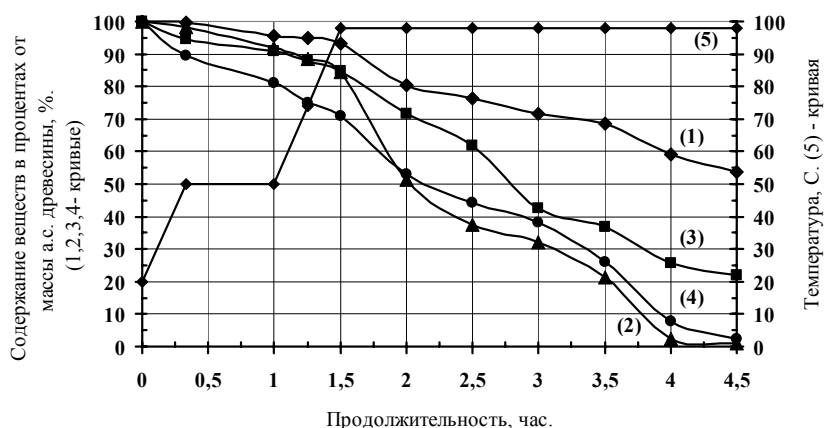
*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая
академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-
Петербург, 194156 (Россия) E-mail: Gamide@yandex.ru*

Применяемые в производственной практике с целью выделения целлюлозы из древесины сульфатный и сульфитный способы варки имеют более чем столетнюю историю и, несмотря на постоянное совершенствование, сохранили свойственные им недостатки. Это прежде всего невысокий выход целлюлозы при низкой белизне, высокая энергоемкость процесса, большие затраты на очистку сточных вод и газовых выбросов, высокая потребность в разнообразных минеральных ресурсах.

Альтернативой данным способам может послужить окислительная делигнификация древесины в среде органических растворителей. В качестве перспективных окислителей различными исследователями рассматриваются кислород, пероксид водорода, пероксикислоты, а в качестве органических растворителей – спирты и органические кислоты. Однако наибольший интерес представляет применение пероксида водорода и уксусной кислоты, которая является многотоннажным и относительно дешевым продуктом лесохимии или синтеза.

В данной работе изучалось изменение компонентного состава древесины ели в процессе делигнификации в системе уксусная кислота – пероксид водорода. Используемая в исследовании древесина ели имела следующий компонентный состав (%): содержание целлюлозы Кюршнера-Хоффера – 49; лигнина – 26,9; пентозанов – 9,4; веществ, растворимых в этиловом спирте – 2,1; в горячей воде – 1,9 от массы абсолютно сухой древесины.

Разрабатываемый на кафедре целлюлозно-бумажного производства Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии способ варки древесины в системе пероксид водорода – уксусная кислота включает предварительную низкотемпературную пропитку древесной щепы смесью концентрированных растворов пероксида водорода и уксусной кислоты, отбор части этого раствора после пропитки и последующую варку с пониженным жидкостным модулем при температуре до 100 °С без избыточного давления. На рисунке показано изменение выхода древесного остатка и содержания основных компонентов древесины ели в процессе ее делигнификации в системе пероксид водорода – уксусная кислота. Как видно из рисунка, процесс делигнификации можно условно разделить на четыре стадии.



Изменение выхода древесного остатка (1), содержание лигнина (2), содержание пентозанов (3) и смолистых веществ (4) в % от их содержания в древесине в процессе варки древесины ели в системе пероксид водорода – уксусная кислота. (5) – температурный график варки

Первая стадия, включающая пропитку щепы делигнифицирующим раствором, отбор избыточного раствора и подъем температуры до конечной, отличается медленной скоростью прохождения химических реакций. На этой стадии общий выход древесного остатка понижается до 92%, и при этом в раствор переходит 15% лигнина, такое же количество пентозанов и около 25% смолистых веществ древесины.

На второй стадии – первые 30 мин выдержки на конечной температуре – процесс растворения остальных компонентов древесины существенно ускоряется. Общий выход древесного остатка уменьшился на 18%, содержание в нем лигнина на 33%, пентозанов на 14,5%, смолистых веществ – на 16%.

Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки на конечной температуре варки до 2 ч 30 мин – третья стадия – заметно замедляет делигнификацию: каждые 30 мин, примерно с постоянной скоростью, в раствор переходит 12,5% лигнина, 10% пентозанов и 11% смолистых веществ, а общий выход древесного остатка понижается на 2,5%. По завершении третьей стадии делигнификации была получена целлюлоза с выходом 58% и содержанием в ней лигнина 2,5%, пентозанов 25,6% и смолистых веществ 7,7% от их содержания в древесине. Целлюлоза отличалась высокой белизной (88%) и имела перманганатную жесткость 9 единиц.

Последующее продолжение выдержки на конечной температуре в течение 30 мин – четвертая стадия – сопровождалось существенным падением выхода целлюлозы с 58,0 до 53,6% при потерях лигнина 1,5% от массы лигнина древесины и потерях пентозанов 3,5% от массы пентозанов в древесине. Это косвенно свидетельствует о том, что на данной стадии делигнификации в раствор активно переходит глюкоманнан, а возможно и целлюлоза, то есть резко нарушается избирательность процесса делигнификации.

Проведенное исследование позволяет заключить, что разработанный способ делигнификации древесины ели в системе пероксид водорода – уксусная кислота обеспечивает получение практически беленой целлюлозы с высоким выходом.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РИСОВОЙ СОЛОМЫ ИРИ И СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМОЙ ИЗ НЕЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Монсеф Шокри Р.¹, А.К. Хрипунов², Ю.Г. Баклагина²,
И.В. Гофман², Э.П. Астапенко², Р.Ю. Смыслов², Г.А. Пазухина¹**

¹*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: ltacbr@mail.ru*

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург (Россия)*

Глобальные биосферные экологические проблемы требуют использования любых источников для получения дефицитной химически чистой целлюлозы [1]. По этой причине в последние годы все больше внимания уделяется получению химически чистой целлюлозы из однолетних растений, в частности из рисовой соломы, являющейся много-тоннажным сельскохозяйственным отходом. Рисовая солома является перспективным сырьем для целлюлозно-бумажной промышленности Исламской Республики Иран. Основные районы по выращиванию риса расположены на севере страны вдоль южной части Каспийского моря. В этих районах культивируется рис сорта *cadoss*, вывезенный из Филиппин. Высота стеблей риса достигает 115 см. Общая площадь, занятая под посевами, составляет 650000 га. С этой площади собирается около 3,5 млн. т зерна и примерно столько же соломы.

Отличительной особенностью рисовой соломы от соломы других злаков является высокое содержание золы (до 20%), которая на 80% состоит из кремниевых соединений. Эти соединения существенно осложняют технологию получения целлюлозы. В то же время рисовая солома и рисовая шелуха являются важным источником получения полезного для ряда применений аморфного SiO₂ [2]. В представленной работе исследовали компонентный состав соломы риса сорта *cadoss*, произрастающего в ИРИ, и свойства целлюлозы из этого вида соломы, полученной в условиях низкотемпературной натронной варки [3].

Как видно из таблицы, исследованный образец соломы риса отличался высоким содержанием золы, которая в значительных количествах

сохранялась в выделенной целлюлозе Кюршнера-Хоффера и лигнине, а также высоким содержанием веществ, экстрагируемых горячей водой. Качественный анализ сахаров, содержащихся в легкогидролизуемых полисахаридах, методом бумажной хроматографии показал присутствие ксилозы, арабинозы, галактозы и глюкозы.

Методом низкотемпературной натронной варки из рисовой соломы была получена целлюлоза с выходом 57,7% от массы абс. сухой соломы с содержанием 15,2% пентозанов, 3,7% лигнина и 3,5% золы. Проведен рентгеноструктурный анализ рисовой соломы и полученной целлюлозы. Степень полимеризации по характеристической вязкости в медно-аммиачном растворе оказалась равной 1200. Характеристическая вязкость определенная по достижении молекулярно-дисперсного состояния в трифторуксусной кислоте, составила 3,9 дл/г ($M=52000D$).

Получены пленки из растворов в трифторуксусной кислоте непосредственно из рисовой соломы, из целлюлозы после варки и после варки с отбелкой. Механические характеристики пленки (после варки без отбелки) оказались следующими: модуль упругости $E=4,07\pm 0,14$ ГПа; прочность при растяжении $\sigma_p=75\pm 2$ МПа; предел пластичности $\sigma_{\pi}=74\pm 2$ МПа; предельная деформация до разрушения $\epsilon_p=(5,5\pm 0,5)\%$. Диаграмма растяжения пленки имеет вид, указывающий на высокую степень распрямленности макроцепей целлюлозы. Методом смешанных ангидридов (через ангидрид трифторуксусной кислоты) на образцах беленой и небеленой целлюлозы получены пиваленаты целлюлозы.

Компонентный состав рисовой соломы

Компоненты	Содержание в % от а.с.соломы
Целлюлоза Кюршнера-Хоффера	
без поправки на золу	47,5
с поправкой на золу	38,5
Пентозаны	21,0
Легкогидролизуемые полисахариды	20,9
Лигнин	
без поправки на золу	26,9
с поправкой на золу	16,8
Зола	18,0
Вещества, экстрагируемые горячей водой	19,0
Вещества, экстрагируемые диэтиловым эфиром	1,1

Литература

1. Осипов В.И. // Вестник РАН. 2004. Т. 74. №11. С. 998–1005.
2. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 2. С. 324–328.
3. Монсеф Шокри Р., Пазухина Г.А. Особенности делигнификации рисовой соломы в условиях низкотемпературной натронной варки // Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции. Сыктывкар, 25–30 июня 2006 г., 428 с.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЩЕЛОКАХ СУЛЬФИТНЫХ ВАРОК

В.А. Вешняков, Ю.Г.Хабаров

*Архангельский государственный технический университет,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163007 (Россия)
E-mail: khabarov@agtu.ru*

Показатель общего содержания редуцирующих веществ – общее РВ – характеризует содержание сахаристых веществ в технологических жидкостях и продуктах химической переработки древесины. Определение этого показателя проводят, главным образом, для оценки качества щелоков перед их биохимической переработкой.

Для определения углеводов разработано огромное число химических и физико-химических методов. Среди них значительное место занимают методы спектрофотометрического анализа [1–3]. Состав сульфитных щелоков является сложным, в них содержатся как неорганические, так и органические соединения различной природы. Определение индивидуальных соединений в щелоках является сложной задачей, требующей использования предварительного разделения определяемых компонентов на группы родственных веществ.

Индивидуальные сахаристые вещества в щелоках определяют редко, для технологических целей удобным является показатель РВ.

Основным способом определения содержания моносахаридов в щелоках является эбулиостатический метод определения РВ [4], который основан на окислении карбонильных групп моносахаридов катионами меди (II) в щелочной среде.

Недостатками эбулиостатического метода являются необходимость проведения ориентировочного определения и зависимость результатов от скорости титрования. Кроме того, прямое определение эбулиостатическим методом позволяет определить содержание только моносахаридов. Поэтому перед определением величины общего РВ в щелоках обычно проводят трехчасовой гидролиз в кислой среде, в ходе которого гликозидные связи расщепляются и олигосахариды распадаются до моносахаридов.

Таким образом, определение общего РВ с предварительным кислотным гидролизом является многостадийным и длительным процессом, результат определения величины РВ сильно зависит от точности соблюдения условий титрования и требует повышенного внимания, необходимости в проведении ориентировочного определения.

Альтернативный способ определения общего содержания РВ щелоков сульфитных варок предполагает проведение 30-минутного кислотного гидролиза в присутствии ацетата ртути (II) и определение содержания моносахаридов по оптической плотности при 238 нм с учетом поглощения неуглеводных компонентов.

Определение общего РВ по предлагаемому методу проводили следующим образом. Первоначально были приготовлены 2 раствора: раствор 1 – раствор ацетата ртути (II) с концентрацией 19,4 г/л $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ и добавкой ледяной уксусной кислоты для подавления гидролиза в расчете 15 мл на 1 л раствора, раствор 2 – разбавленный (1:20) раствор сульфитного щелока.

В мерную колбу на 50 мл вносили 10 мл раствора 1 и заданный объем раствора 2, затем объем раствора доводили до метки дистиллированной водой (раствор 3). Далее в пробирке смешивали 1,0 мл раствора 3 и 1,4 мл концентрированной серной кислоты (95 %). Пробирку с реакционной смесью нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин, по истечении которых реакционную смесь количественно переносили в мерную колбу на 100 мл. Объем раствора в мерной колбе доводили до метки дистиллированной водой (рабочий раствор). Параллельно проводили холостое определение, при котором нагревание реакционной смеси не производили: 1,0 мл раствора 3 вносили в мерную

колбу на 100 мл, добавляли примерно 80 мл дистиллированной воды, затем вносили 1,4 мл концентрированной серной кислоты и объем раствора доводили до метки дистиллированной водой (холостой раствор).

Затем проводили измерение оптической плотности полученных двух растворов на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 238 нм относительно дистиллированной воды в кварцевых кюветах с толщиной рабочего слоя 1 см. На основании результатов определения была вычислена условная концентрация сахаров в расчете на глюкозу, мг/мл:

$$C = 277 \cdot (D - D_0) / V,$$

где 277 – пересчетный коэффициент; D – оптическая плотность при 238 нм рабочего раствора; D₀ – оптическая плотность при 238 нм холостого раствора; V – объем раствора 2 мл.

Результаты определения условной концентрации сахаров в расчете на глюкозу для различных щелоков ряда сульфит-целлюлозных заводов РФ сведены в таблице 1.

По результатам определений была построена зависимость между величиной РВ, определяемой известным методом, и условной концентрацией сахаров. Зависимость является линейной (уравнение РВ = 0,6998С + 1,8625, коэффициент парной корреляции R² = 0,976). На основании этой зависимости произведен пересчет условной концентрации сахаров на величину РВ.

Результаты определений сведены в таблице 2, из которой видно, что результаты, получаемые по известному и предлагаемому методу, хорошо совпадают друг с другом.

Таблица 1. Результаты определения условной концентрации сахаров

Щелок	V, мл	D ₀	D	C, мг/мл
Сульфитный №1	5,0	0,268	1,434	64,6
Сульфитный №2	5,0	0,288	1,514	68,0
Сульфитный №3	5,0	0,268	1,392	62,3
Сульфитный №4	10	0,577	1,511	25,9
Бисульфитный №1	3,0	0,283	1,495	112
Бисульфитный №2	10	0,548	1,523	27,0
Бисульфитный №3	10	0,314	1,475	32,2
Бисульфитный №4	10	0,390	1,555	32,3
Нейтрально-сульфитный	10	0,208	1,139	25,8

Таблица 2. Результаты определения общего РВ в щелоках сульфитных варок

Щелок	Величина РВ, мг/мл, оп- ределенная		Точность определения РВ, % от результатов, полученных по извест- ному методу
	известным методом	предлагаемым методом	
Сульфитный №1	47,1	47,1	99,9
Сульфитный №2	51,6	49,4	95,8
Сульфитный №3	49,2	45,5	92,4
Сульфитный №4	22,8	20,0	87,5
Бисульфитный №1	78,0	80,2	97,2
Бисульфитный №2	24,1	20,8	86,3
Бисульфитный №3	18,9	24,4	71,2
Бисульфитный №4	22,8	24,5	92,8
Нейтрально-сульфитный	17,1	19,9	83,6

Таким образом, предлагаемый метод позволяет определять величину общего РВ с хорошей точностью за меньшее время и с меньшими трудозатратами.

Литература

1. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1975. 360 с.
2. Zaitoun M.A. A kinetic spectrophotometric method for the determination of glucose in solutions // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. №10. С. 1094–1098.
3. Хабаров Ю.Г. Камакина Н.Д., Гусаков Л.В., Вешняков В.А. Новый метод спектрофотометрического определения фурфурола и пентоз // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. Вып. 1. С. 105–108.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОРИДАМИ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА

С.И. Цыганова, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов, И.В. Королькова

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: imn@icct.ru*

Древесина березы является традиционным сырьем для производства углеродных сорбентов. Промышленные технологии получения активного углерода включают стадии карбонизации древесины и последующей активации угля-сырца водяным паром или диоксидом углерода. С учетом низкого выхода активного углерода (5–12% от массы исходного сырья), актуальным являются задачи повышения его выхода и расширения сырьевой базы производства сорбентов за счет использования древесных отходов.

Известно, что модификация растительных полимеров различными химическими реагентами позволяет регулировать выход углеродного продукта (УП) и его текстурные характеристики, а также сократить число технологических стадий за счет одновременно происходящих процессов карбонизации и химической активации [1–3].

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния модифицирующих добавок хлорида цинка и хлорида железа (III) на карбонизацию древесины и свойств полученных углеродных продуктов.

В качестве объекта исследования были использованы опилки древесины березы фракции 0,25–0,50 мм. Химическую модификацию древесных опилок проводили пропиткой водными растворами хлорида цинка и хлорида железа и дальнейшей сушкой до постоянного веса при 105 °С. Содержание $ZnCl_2$ и $FeCl_3$ составляло 0,035 и 0,070 молей на 100 г древесины.

Карбонизацию образцов проводили в токе аргона в интервале температур от 200 до 800 °С, со скоростью 10 °С/мин и тридцатиминутной выдержкой при конечной температуре.

Данные о выходе УП, полученных при различных температурах карбонизации, приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, при нагревании до 200 °С выход УП из исходной древесины заметно выше, чем из модифицированных образцов. Однако, при температурах выше 400 °С наблюдается обратная зависимость, при этом наибольший выход УП наблюдался для образцов модифицированных хлоридом железа. Дальнейшее повышение температуры приводит к пропорциональному уменьшению выхода для каждого образца.

Таблица 1. Выходы углеродного продукта при карбонизации исходной древесины березы (ДБ) и модифицированной $3,5 \times 10^{-4}$ ZnCl_2 моль/г (ДБ- ZnCl_2 -1), $7,0 \times 10^{-4}$ моль/г ZnCl_2 (ДБ- ZnCl_2 -2), $3,5 \times 10^{-4}$ моль/г FeCl_3 (ДБ- FeCl_3 -1) и $7,0 \times 10^{-4}$ моль/г FeCl_3 (ДБ- FeCl_3 -2)

Температура карбонизации, °С	Выход углеродного продукта, мас%				
	ДБ	ДБ- ZnCl_2 -1	ДБ- ZnCl_2 -2	ДБ- FeCl_3 -1	ДБ- FeCl_3 -2
200	93,4	69,2	76,5	75,6	78,3
300	58,5	41,4	41,9	51,1	58,3
400	27,7	37,5	43,4	47,5	52,9
500	22,3	34,8	37,1	39,1	45,6
600	21,9	31,0	33,5	34,7	40,7
700	20,6	30,0	32,4	33,1	37,7
800	19,8	28,6	29,1	32,9	33,3

В таблице 2 представлены данные о величине удельной поверхности образцов, полученных при различных температурах. Удельные поверхности всех УП полученных при температурах карбонизации до 400 °С практически одинаковы и находятся в диапазоне 1,8–6,0 м²/г. При более высоких температурах, наблюдалось существенное увеличение удельной поверхности УП из модифицированной древесины, в то время как удельная поверхность УП из немодифицированной древесины березы с ростом температуры повышается незначительно – от 0,6 м²/г при 200 °С до 27,0 м²/г при 800 °С. В интервале температур 600–800 °С удельная поверхность УП из модифицированной древесины более чем на порядок выше по сравнению с УП, полученными из исходной древесины. Таким образом, химическая модификация древесины березы хлоридами цинка и железа способствует увеличению выхода и удельной поверхности УП в процессе карбонизации. При этом, с повышением содержания модифицирующих добавок выход УП практически не изменяется, а величина удельной поверхности возрастает в 1,5–2 раза. Максимальные величины удельной поверхности для УП полученных из древесины березы модифицированной хлоридом цинка составляют 670 м²/г и для УП из древесины модифицированной хлоридом железа 520 м²/г.

Результаты термогравиметрического анализа показали, что в присутствии хлоридов металлов заметно снижается начальная температура и скорость процессов термохимических превращений древесины березы. Наиболее интенсивные процессы термохимических превращений немодифицированной древесины наблюдаются при 330 °С, а в случае образцов, модифицированных ZnCl_2 – при 290 °С (ДБ- ZnCl_2 -1) и 235 °С (ДБ- ZnCl_2 -2).

Таблица 2. Удельная поверхность карбонизованных продуктов, полученных при различных температурах карбонизации: исходной древесины березы (ДБ) и модифицированной $3,5 \times 10^{-4}$ ZnCl_2 моль/г (ДБ- ZnCl_2 -1), $7,0 \times 10^{-4}$ моль/г ZnCl_2 (ДБ- ZnCl_2 -2), $3,5 \times 10^{-4}$ моль/г FeCl_3 (ДБ- FeCl_3 -1) и $7,0 \times 10^{-4}$ моль/г FeCl_3 (ДБ- FeCl_3 -2)

Т, °С	Удельная поверхность углеродного продукта, м ² /г				
	ДБ	ДБ- ZnCl_2 -1	ДБ- ZnCl_2 -2	ДБ- FeCl_3 -1	ДБ- FeCl_3 -2
200	0,6±0,1	1,5±0,3	0,7±0,1	0,74±0,1	0,9±0,1
300	1,9±0,5	1,9±0,1	1,1±0,1	2,66±0,13	1,9±0,2
400	6,0±0,2	3,2±0,2	1,8±0,1	3,2±0,1	2,6±0,1
500	10,9±0,4	25,8±1,0	281,5±9,2	327,2±1,0	26,1±0,5
600	30,7±2,2	208,2±34,0	418,6±30,1	518,0±61,7	375,1±5,2
700	16,2±2,0	268,8±41,0	667,8±21,2	361,4±2,8	519,0±3,0
800	27,3±0,9	296,1±53,7	474,2±33,4	283,1±1,6	454,5±4,0

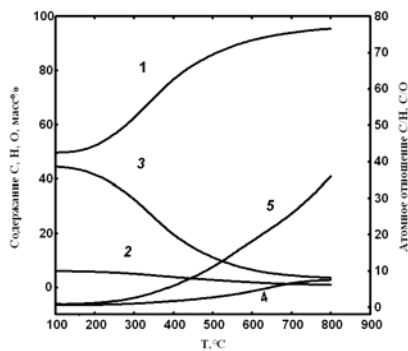
Согласно данным элементного анализа, с ростом температуры обработки повышается содержание углерода и уменьшается содержание водорода и кислорода в углеродных продуктах из модифицированной и немодифицированной древесины (рис.).

При температурах карбонизации выше 500 °С величины отношений С/О и С/Н заметно возрастают, особенно, в случае модифицированных образцов (рис. б, в). Так, при температуре 800 °С для исходной древесины и модифицированной ZnCl_2 , FeCl_3 эти отношения составляют С/Н – 7,3, 27,3, 50,2 и С/О – 36,1, 55,9, 72,6 соответственно. По-видимому, в присутствии хлоридов металлов в образце интенсифицируются процессы декарбоксилирования, декарбонилирования и ароматизации при температурах выше 500 °С. При этом происходит формирование развитой пористой структуры углеродного продукта.

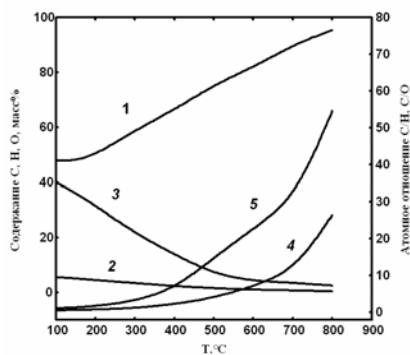
Причем, для модифицированных FeCl_3 образцов, отношения С/О и С/Н имеют наибольшие значения, что может свидетельствовать о достижении более высоких степеней карбонизации в присутствии данного модификатора. Об этом свидетельствуют также данные ИК-спектроскопического исследования, которые показали, что добавка хлоридов металлов приводит к заметному изменению состава древесины.

Таким образом, модифицирование древесины березы ZnCl_2 и FeCl_3 приводит к повышению выхода углеродного продукта и к увеличению его удельной поверхности в 10–20 раз. Показано, что хлориды этих металлов смещают начало протекания интенсивных термохимических превращений древесины в низкотемпературную область.

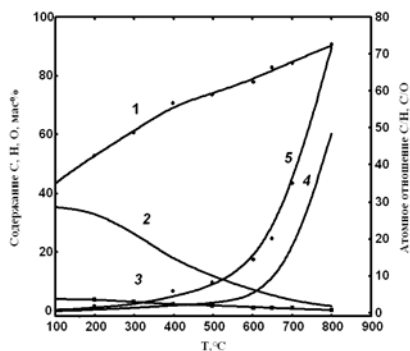
а)



б)



в)



Изменение содержания С (1), Н (2), О (3) и атомных отношений С/Н (4), С/О (5) в процессе карбонизации березовых опилок: а) исходных и б) с $7,0 \times 10^{-4}$ моль/г ZnCl_2 , в) с $7,0 \times 10^{-4}$ моль/г FeCl_3

Литература

1. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск, 2002. 414 с.
2. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск, 1990. 302 с.
3. Ahmadpour A., Do D.D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation // Carbon. 1997. Vol.35. P. 1723–1732.

К ВОПРОСУ О КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ О-АЛКИЛИРОВАНИЯ И О-АЦИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

М.Ю. Чепрасова, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chem.asu.ru*

Получение из древесины О-алкилированных и О-ацилированных производных является перспективным направлением. Свойства продуктов модифицирования в значительной степени зависят от условий проведения процесса и определяются, прежде всего, его топочимией. Прогнозирование свойств производных, исходя из знания топочимии процесса, имеет как теоретическое, так и практическое значение. Целью нашей работы является описание топочимии процессов ацилирования и карбоксиметилирования древесины осины в суспензионной среде. На первом этапе исследований нами предпринята попытка математического описания процессов с помощью известных уравнений формальной и полихронной кинетики, уравнением Ерофеева-Колмогорова-Авраами.

Критерием применимости той или иной модели для описания кинетических данных является, с одной стороны, степень адекватности модели, с другой – физическое соответствие предлагаемой модели и изучаемого явления. Уравнение первого порядка нашло свое применение для описания процессов делигнификации древесины [1], изучения кинетики водного гидролиза древесины [2], а также при исследовании кинетики получения сложных эфиров целлюлозы [3] и карбоксиметилцеллюлозы [4]. Уравнение Ерофеева-Колмогорова-Авраами адекватно описывает процессы делигнификации древесины [5], а также ацетилирования целлюлозы [6].

Для изучаемых процессов строили кинетические кривые в координатах уравнения первого порядка и топочимического уравнения Ерофеева-Колмогорова-Авраами, отражающих зависимости степени превращения от времени. Степень превращения (рассчитана по содержанию карбоксиметильных и ацильных групп в продуктах реакции) с повышением температуры реакции увеличивается (рис. 1, 2).

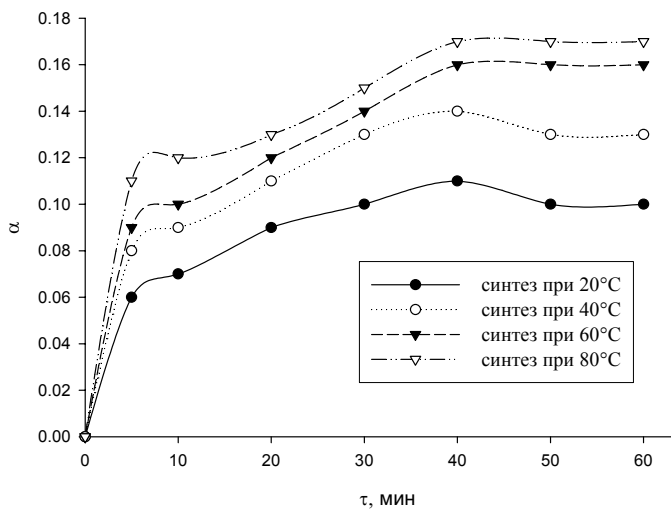


Рис. 1. Зависимость степени превращения (α) от температуры и продолжительности карбоксиметилирования (τ) (предварительная активация древесины гидроксидом натрия при 60 °С в течение 2 ч

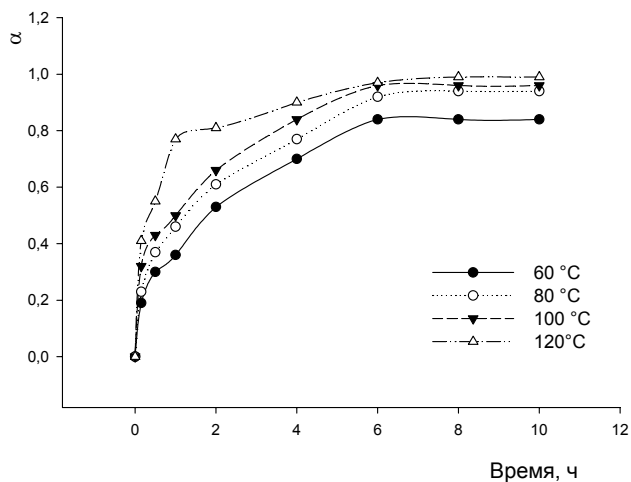


Рис. 2. Зависимость степени превращения (α) от температуры и продолжительности ацилирования. (Размол 15 мин на шаровой мельнице в присутствии 10% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)

Анализ кинетических кривых карбоксиметилирования и ацилирования древесины в координатах вышеупомянутых уравнений показал, что процессы практически не описываются уравнениями формальной кинетики и имеют, скорее всего, полихронный характер. В координатах уравнения первого порядка появляются изломы на кинетических кривых, причем для карбоксиметилирования они более четко выражены, чем для процесса ацилирования. Уравнение Ерофеева-Колмогорова-Авраами адекватно описывает процесс ацилирования древесины. Спрямление точек на полулогарифмических анаморфозах кинетических кривых для карбоксиметилирования происходит в меньшей степени, чем для этерификации (рис. 3, 4).

Предлагаемые модели, скорее всего, не описывают изучаемые явления в полной мере.

Основные химические превращения древесины могут быть адекватно описаны математическими моделями в виде систем дифференциальных уравнений, составленных на основе законов химической кинетики и термодинамики. Аппарат полихронной кинетики предполагает наличие так называемой кинетической остановки: в изотермических условиях скорость реакции резко падает уже при небольших глубинах превращения вещества и возобновляется лишь с повышением температуры. Остановка не связана с протеканием обратных реакций и установлением равновесия [7], обусловлена неоднородностью физических и химических свойств системы в различных областях древесной стенки. Это явление характерно для процессов карбоксиметилирования и ацилирования (рис. 1, 2), что указывает на полихронность процесса.

Согласно алгоритму расчета, при горизонтальном рассечении семейства кинетических анаморфоз, получаем температурную зависимость, из которой находим спектр значений энергии активации (табл. 1, 2).

Значения эффективной энергии активации карбоксиметилирования древесины распределяется в весьма широкой области (37,4–96 кДж/моль). Полученные эффективные энергии активации количественно отражают совокупность химических и физических факторов, играющих роль в процессе, и характеризуют неоднородность структуры, которую формируют основные компоненты (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы) в клеточной стенке древесины. При небольшой степени превращения ($\alpha \leq 0,1$) скорость процесса, по-видимому, лимитируется диффузией. При увеличении степени превращения скорость процесса резко убывает, эффективная энергия активации возрастает, что может быть обусловлено уменьшением доступности реакционных центров.

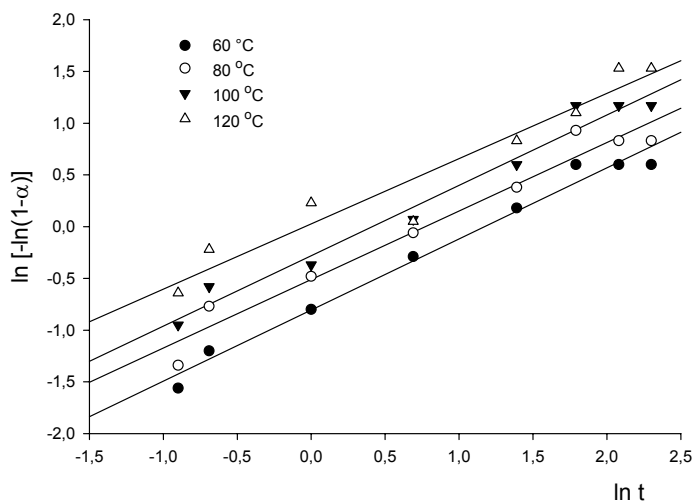


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования древесины в координатах уравнения Ерофеева-Колмогорова-Авраами

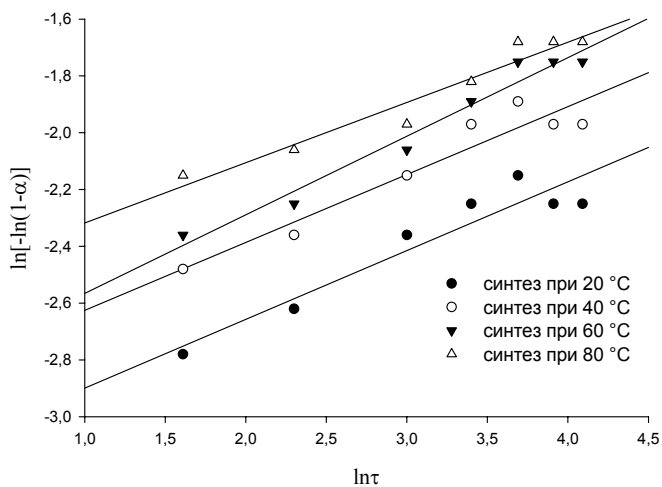


Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых карбоксиметилирования древесины в координатах уравнения Ерофеева-Колмогорова-Авраами

Таблица 1. Кинетические параметры (эффективная энергия активации $E_{\text{акт}}(\text{эф})$, предэкспоненциальный множитель $K_0(\text{эф})$) процесса карбоксиметилирования древесины осины в суспензионной среде

Q, %	$K_0(\text{эф}), \text{с}^{-1}$				$E_{\text{акт}}(\text{эф}),$ кДж/моль
	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С	
10	$3,8 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	37,4
20	$9,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	44,9
30	$2,3 \cdot 10^9$	$4,3 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	51,1
40	$4,8 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^9$	59,0
50	$1,3 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	66,1
60	$3,2 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{15}$	$3,1 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	73,1
70	$7,0 \cdot 10^{18}$	$5,4 \cdot 10^{17}$	$4,1 \cdot 10^{16}$	$2,1 \cdot 10^{16}$	80,2
80	$1,7 \cdot 10^{21}$	$9,8 \cdot 10^{19}$	$5,6 \cdot 10^{18}$	$2,9 \cdot 10^{18}$	88,9
90	$3,4 \cdot 10^{23}$	$1,6 \cdot 10^{22}$	$7,3 \cdot 10^{20}$	$3,4 \cdot 10^{20}$	96,0

Таблица 2. Кинетические параметры (эффективная энергия активации $E_{\text{акт}}(\text{эф})$, предэкспоненциальный множитель $K_0(\text{эф})$, процесса этерификации древесины осины

Ψ, %	60 °С	80 °С	100 °С	120 °С	$E_{\text{акт}}(\text{эф}),$ кДж/моль
	$K_0(\text{эф}), \text{с}^{-1}$	$K_0(\text{эф}), \text{с}^{-1}$	$K_0(\text{эф}), \text{с}^{-1}$	$K_0(\text{эф}), \text{с}^{-1}$	
10	$7,2 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^2$	34,7
20	$12,8 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	35,6
30	$20,3 \cdot 10^3$	$11,0 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	32,6
40	$34,8 \cdot 10^3$	$19,9 \cdot 10^3$	$11,4 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$	32,3
50	$54,3 \cdot 10^3$	$32,7 \cdot 10^3$	$18,7 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^3$	29,1
60	$97,7 \cdot 10^3$	$61,8 \cdot 10^3$	$35,5 \cdot 10^3$	$11,8 \cdot 10^3$	30,2
70	$14,0 \cdot 10^4$	$88,3 \cdot 10^3$	$53,3 \cdot 10^3$	$32,2 \cdot 10^3$	24,9
80	$20,0 \cdot 10^4$	$13,4 \cdot 10^4$	$81,3 \cdot 10^3$	$54,2 \cdot 10^3$	20,8
90	$29,0 \cdot 10^4$	$19,4 \cdot 10^4$	$11,7 \cdot 10^4$	$90,9 \cdot 10^3$	17,3

Значения эффективной энергии активации процесса ацилирования древесины имеют близкие значения, что позволяет нам охарактеризовать процесс одним значением эффективной энергии активации.

Найденные значения предэкспоненциального множителя лежат в интервале $7 \cdot 10^2 - 29 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Предэкспоненциальный множитель процесса ацилирования древесины осины имеет сравнительно низкие значения. Так для химических реакций значения предэкспоненциального множителя находятся в пределах $10^9 - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [8]. Для диффузионного выхода частиц предэкспоненциальные множители могут иметь низкие значения. Процесс ацилирования древесины осины характеризуется широким спектром значений предэкспоненциального множителя K_0 и прак-

тически постоянным значением энергии активации. Таким образом, можно полагать, что уравнения полихронной кинетики адекватно описывают процессы ацилирования и карбоксиметилирования древесины осины в суспензионной среде.

Литература

1. Резников В.М., Лапицкая С.А. Исследование кинетики сульфитной варки изолированного лигнина // Химия древесины. 1975. №5. С. 66–74.
2. Бейнарт И.И., Кириллова В.В. Кинетика гидролиза выделенного глюкуронооксиана березы серной кислотой средних концентраций // Химия древесины. 1976. №5. С. 32–35.
3. Емельянов Ю.Г., Гриншпан Д.Д., Капуцкий Ф.Н. Гомогенный синтез сложных эфиров целлюлозы в ее неводных растворах // Химия древесины. 1987. №1. С. 36–40.
4. Olaru Niculae, Olaru Liliana, Stoleriu Aurel, Timpu Danil Carboksymethylcellulose syntesis in orqanik media containing ethanol and/or acetone // J. Appi. Polum. Sci. 1998. V. 67. №3. P. 481–486.
5. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты // Химия древесины. 1987. №6. С. 28–34.
6. Батенский В.Я., Кузнецова Е.П., Кленкова Н.И. Изучение гетерогенного процесса ацетилирования целлюлозы // Журнал прикладной химии. 1966. Т. 39. №1. С. 185–193.
7. Михайлов А.И., Баркалов И.М., Гольдманский В.И. Явление кинетической остановки бимолекулярных реакций в твердых полимерных системах // Препринт ИХФ АН СССР. 1972. 18 с.
8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1969. 438 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ФОСФИТА ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

**Е.В. Лагуткина¹, К.Е. Житков¹, М.Н. Манзюк¹,
А.Д. Насонов², Ю.А. Ольхов³**

¹*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: lagutkina@chem.asu.ru*

²*Барнаульский государственный педагогический университет,
Барнаул (Россия)*

³*Институт химической физики РАН, п.Черноголовка
Московской обл. (Россия) E-mail: olkhov@icp.ac.ru*

Одним из заслуживающих внимания следует признать направление модифицирования природных полимеров, имеющих неограниченную сырьевую базу. Вследствие того, что лигнин является самым распространенным после целлюлозы и гемицеллюлоз природным полимером, содержащим значительное количество функциональных групп, он может явиться сырьем для получения фосфорсодержащих материалов с полезными свойствами.

Актуальность исследований в области химии лигнина, синтеза новых классов его производных, специфические свойства которых позволяют выявить новые возможности практического использования, обусловлена необходимостью решения существующих экологической и экономической проблем, связанных с миллионами тонн лигнинсодержащих отходов химической переработки древесины.

Фосфорилированием лигнинов получен ряд соединений, обладающих ионообменными, инсектицидными и фунгицидными свойствами.

Целью настоящей работы является выяснение изменений в физико-химических характеристиках макромолекулы гидролизного лигнина при взаимодействии с трихлоридом фосфора.

Наиболее полно нами были изучены свойства образца фосфита лигнина, содержащего 7,04% фосфора, полученного в следующих условиях: температура 70 °С, время синтеза 5 ч, соотношение $m(\text{лигнин}) : m(\text{PCl}_3) = 1 : 5$.

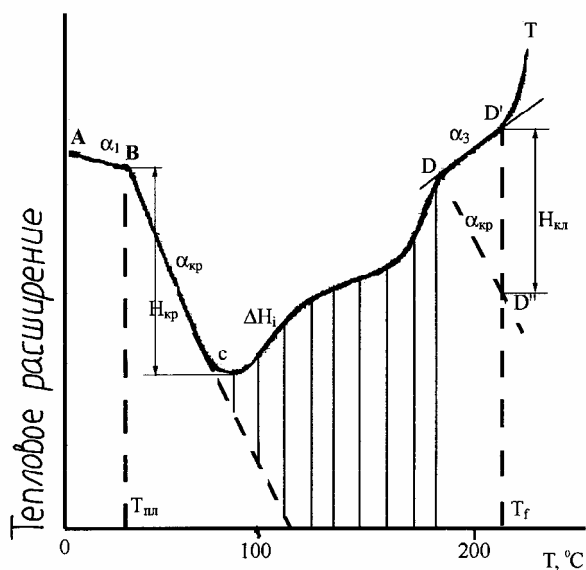
По сравнению с ИК-спектрами исходного гидролизного лигнина в ИК-спектрах фосфорилированного образца уменьшилась интенсивность валентных колебаний гидроксильных групп в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Прослеживается уменьшение интенсивности полос в области 1660 и 1700 см^{-1} , ответственных за валентные колебания карбонильной группы. Появился ряд новых полос: 1200 см^{-1} , обусловлена колебанием связи $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}_{\text{аром.}}$, 1000 см^{-1} – $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}_{\text{алиф.}}$, 530 см^{-1} – связи $\text{P}\text{--}\text{C1}$, полоса при $1200\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям группы $\text{P}\text{=}\text{O}$.

На основании исследования диэлектрических свойств лигнинов по положению экстремумов второй температурной производной диэлектрической проницаемости были определены границы области перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Для исходного гидролизного лигнина фазовый переход наблюдается в интервале температур $155\text{--}246\text{ }^{\circ}\text{C}$, для фосфита гидролизного лигнина – $55\text{--}61\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Значение температуры стеклования T_g определялись по положению максимума первой производной диэлектрической проницаемости по температуре. Для гидролизного лигнина $T_g=191\text{ }^{\circ}\text{C}$, для фосфита гидролизного лигнина $T_g=59\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Столь значительное изменение температуры стеклования полимера, безусловно связано как с качественным, так и с количественным изменением полярных групп, за счет которых образцы испытывают в электрическом поле дипольно-радикальную поляризацию, связанную со смещением полярных радикалов относительно неподвижных частей макромолекул и показывает, что внедрение в структуру макромолекулы лигнина фосфорсодержащих группировок повышает сегментальную подвижность макромолекулы полимера, а следовательно его эластичность.

Для изучения изменений в топологическом строении гидролизного лигнина в процессе фосфорилирования к образцам исходного и фосфорилированного лигнинов был применен метод термомеханической спектроскопии, основанный на использовании некоторых свойств макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле (режим термомеханического анализа). В качестве модели, позволяющей адекватно описать температурную зависимость деформации полимера в области перехода от стеклования к течению, используется представление о сетке физических узлов или связей.



Термомеханическая кривая гидролизного лигнина

Термомеханическая кривая (ТМК) лигнина, снятая в температурном интервале от -50 до 250 °C приведена на рисунке. Ее характер свидетельствует об аморфно-кристаллической топологической структуре полимера. В температурном диапазоне от -50 до 28 °C он находится в кристалло-стеклообразном состоянии (прямая АВ), расширения которого в этой области температур происходит с постоянной скоростью.

При температуре 28 °C начинается процесс значительного расширения полимера, которое в стационарном режиме после 32 °C (точка В) происходит с постоянной скоростью, что позволяет отнести этот релаксационный переход при 28 °C к температуре начала плавления кристаллической фазы гидролизного лигнина.

При температуре в точке С (65 °C) начинается термомеханическое деформирование псевдосетчатой структуры лигнина за счет перехода в состояние течения его самого низкомолекулярного расплавленного гомолога с $Lg M_{\min}=5.03$, $M_{\min}\approx 100000$.

Дальнейшее повышение температуры приводит к непрерывному снижению модуля физической сетки гидролизного лигнина за

счет перехода в состояние течения все более высокомолекулярных гомологов. Огибающая деформационных скачков ΔH_i формирует переходную область ТМК (кривая ВСД) – псевдоинтегральную кривую ММР расплавленных межузловых гомологов гидролизного лигнина.

При температуре в точке Д ($T_c=186^\circ\text{C}$) заканчивается плавление самого высокомолекулярного гомолога ($LgM=6,25$) и полимер выходит в область плато высокоэластического деформирования за счет релаксации кластерных аморфизированных «узлов» разветвления. Аномальный характер процесса «расширения» ($\alpha_3=-38,31\times 10^5 \text{ град}^{-1}$) свидетельствует о том, что кроме релаксации кластерных узлов псевдосетки происходит релаксация топологических (переплетения цепей) «узлов» разветвления.

Молекулярное течение начинается при 213°C .

Процесс фосфорилирования гидролизного лигнина практически не изменяет его топологического строения. Его ТМК практически идентична аналогичной кривой для гидролизного лигнина.

Данный факт очевидно связан с тем, что метод термомеханической спектроскопии в большей степени применим для полимеров с выраженной кристаллической структурой, а фосфит гидролизного лигнина является аморфным полимером с $\phi_{кр}=0,91$.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что в результате проведения реакции фосфорилирования фосфит гидролизного лигнина получает отличные от исходного гидролизного лигнина физико-химические характеристики, расширяя тем самым пути использования данного отхода гидролизной промышленности.

Литература

1. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. М., 1971.
2. Форостян Ю.Н. Модификация лигнина фосфорилированием и аминированием // ХПС. 1977. №4. С. 570–572.
3. Тельшева Г.М. Взаимодействие лигнина с галоидосодержащими соединениями: автореф. дис. ... канд.хим.наук. Рига, 1976.
4. Тарабанько В.Е., Ильина И.И., Петухов Д.В., Первышина Е.В. О механизме окислительного расщепления углерод-углеродной связи лигнинов в щелочной среде // Химия растительного сырья. 1997. №3. С. 51–58.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АМИДОФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ МЕТОДОМ ДТА

Е.В. Лагуткина, Е.В. Веряскина, Н.Е. Стручева

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: lagutkina@chem.asu.ru*

Известно, что производные кислот трехвалентного фосфора обладают более высокой химической активностью, получаются в более мягких условиях и с лучшими выходами, и взаимодействие с ними протекает в более мягких условиях по сравнению с соответствующими эфирами кислот пятивалентного фосфора, поэтому в качестве фосфорилирующего агента нами был выбран гексаэтилтриамид фосфористой кислоты.

Ранее были определены оптимальные условия процесса амидофосфорилирования древесины сосны [1]. Исходя из полученных данных, фосфорилирование осуществлялось следующим образом: в токе азота с отгонкой образующихся низкомолекулярных продуктов при соотношении древесина : гексаэтилтриамид фосфористой кислоты как 1 : 6 по массе.

С целью определения возможных областей применения проведен термический анализ исходной и амидофосфорилированной древесины сосны и изучено влияние содержания фосфора (%) на термостабильность древесины и ее основных компонентов (табл.).

Свойства исходной древесины и амидофосфорилированных образцов

Образец	Содержание Р, % ($\pm 0,02$)	Потеря m, %
Исходная древесина	-	53,04
Амидофосфорилированная древесина	5,30	13,92
Амидофосфорилированный лигнин*	1,47	19,35
Амидофосфорилированная целлюлоза*	0,87	12,85

*Выделены из амидофосфорилированной древесины сосны

Анализ кривых ДТА и ТГ исходной древесины показал, что эндотермические процессы протекают при температуре около 100 °С; их приписывают испарению прочно адсорбированной воды [2]. Экзотер-

мические процессы, протекающие до 180 °С, свидетельствуют о первичных конденсационных процессах, появляющихся после удаления влаги и проявляющиеся в образовании новых связей и уплотнении макромолекул. Термические реакции целлюлозы проявляются в области 310–320 и 370–380 °С. Процесс распада лигнина сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом 340 °С. Области температур 430, 465 °С связаны с конденсационными деструктурирующими реакциями.

На кривых ДТА и ТГ амидофосфорилированной древесины также как в исходной древесине наблюдаются эндотермические процессы с максимумом 80 °С и экзотермические процессы, протекающие до 180 °С. Экзотермические пики в интервалах температур 280–320 °С, обусловленные деструкцией компонентов древесины.

В области температуры 75 °С испаряется прочно адсорбируемая вода. Разрушение структуры целлюлозы начинается при 300 °С. При 300–350 °С наблюдается быстрая потеря веса образца, причем максимальная скорость выделения летучих продуктов соответствует температуре 320 °С.

Дериватографические кривые лигнина показали, что в области 80 °С проявляются первичные процессы уплотнения за счет удаления капиллярной влаги. При 210 °С начинается дальнейшее уплотнение макромолекулы. Экзотермические конденсационные процессы проявляются при 330 °С.

Основные экзотермические пики амидофосфорилированной древесины и выделенных из нее компонентов смещаются в сторону более низких температур вследствие содержания в древесине фосфора (по сравнению с исходной), то есть введение фосфорсодержащих группировок увеличивает термостабильность древесины.

Увеличение термостабильности амидофосфорилированной древесины можно объяснить и тем, что наряду со связями $-C-O-P-$ образуются связи $-C-P-$.

Литература

1. Лагуткина Е.В., Васильченко Ю.А., Першина Л.А., Белов В.М. Оптимизация процесса амидофосфорилирования древесины сосны // Наука – городу Барнаулу: тез. докл. Барнаул, 1999. С. 54–55.
2. Домбург Г.Э., Сергеева В.Н., Кошик М.Ф. Термические эффекты компонентов клеточной стенки и их проявление на термографической кривой древесины березы // Химия древесины. 1969. №4. С. 123–131.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ

С.А. Аутлов¹, Н.А. Мамлеева², Н.Г. Базарнова¹, В.В. Лунин²

¹*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: chimic1@yandex.ru*

²*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва (Россия)*

Задача поиска эффективного и экологически безопасного делигнифицирующего агента для древесины актуальна в настоящее время. Таким реагентом может являться озон, используемый на стадиях удаления остаточного лигнина в производстве целлюлозы для бумаги. Исследования по применению в этом качестве озона многочисленны, и направлены в первую очередь на поиск условий, в которых происходит наименьшее изменение углеводной части древесины. Непосредственное изучение делигнифицирующей способности озона на растительные материалы не проводилось.

Нами изучен процесс взаимодействия древесины с озоном в реакторе с проходным слоем. Показана возможность получения целлюлозо-содержащих материалов непосредственно из древесины методом озонирования, содержащих 1–3% остаточного лигнина. Установлено, что решающим фактором, влияющим на степень делигнификации, является содержание воды в реакционной смеси.

Предложено уравнение для расчета количества поглощенного озона из кинетических кривых изменения концентрации озона на выходе из реактора. Уравнение отражает роль воды в процессе озонирования, которая сводится в первую очередь к изменению физической структуры древесного вещества – его набуханию, а следовательно к увеличению доступности лигнина к взаимодействию с озоном. В уравнении также учитывается особенность протекания реакции в проточных системах. Кроме того, установлено, что вода является необходимым сорентом в реакции озона с компонентами древесины.

С увеличением влажности исходной древесины до ~60% количество лигнина в продуктах делигнификации уменьшается. При повышении содержания воды в исходной древесине скорость процесса умень-

шается вследствие растворения озона в воде и, соответственно, уменьшения доли участия газообразного озона в химических реакциях.

Изучен качественный и количественный состав продуктов озонирования лигнина непосредственно в древесине. Содержание лигнина в ходе реакции в продуктах озонирования древесины определяли химическим методом. Качественный состав продуктов озонирования лигнина оценивали методом производной УФ-спектроскопии. Установлено, что на первых стадиях реакции основными продуктами окисления лигнина являются ароматические альдегиды и кетоны, а также димеры различного строения. В дальнейшем, при увеличении количества поглощенного озона наблюдается упрощение спектра и преобладание в качестве продуктов неперелых карбоновых кислот. Эти результаты были подтверждены данными ИК-спектроскопии. Кроме того, методом ИК-спектроскопии установлено, что на начальных этапах озонирования в лигнине протекают процессы конденсации. В конечных продуктах озонирования обнаружены полосы, соответствующие низкомолекулярным карбоновым кислотам – конечным продуктам озонирования ароматической составляющей древесины.

Проведено исследование углеводной компоненты в реакции озонирования древесины. Показано что в ИК-спектрах продуктов озонирования древесины отсутствуют полосы поглощения ароматических соединений. Установлено, что при увеличении количества поглощенного озона увеличивается степень кристалличности целлюлозы, что, по-видимому, связано с деструкцией аморфных областей.

Возможность использования озона в качестве делигнифицирующего агента ограничена диффузионным характером протекающего процесса, что требует дальнейших исследований.

ПРЕВРАЩЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОСТРЫ ЛНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А.Н. Хардыкайнен, Ю.С. Беспалова, И.Б. Катраков

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: katrakov@chem.asu.ru*

Костра льна является крупнотоннажным отходом сельского хозяйства. Она составляет примерно 70% от массы выращиваемого льна. С одного гектара посевных площадей получают 1,5 т льна-волокна и 3,5 т костры. Для Алтайского края проблема утилизации костры льна актуальна и в настоящее время решается простым сжиганием на полях, что может повлечь за собой возгорание лесных массивов, или вывозом в отвал.

Промышленным производством, позволяющим использовать весь комплекс биологического сырья, является производство ДВП и ДСтП. В последнее время интенсивно развивается направление поиска альтернативных путей переработки древесины в плитные материалы. Наиболее полная химическая модификация всех компонентов древесины осуществима при условиях, обеспечивающих разрушение клеточной структуры древесины, но без разрушения основных компонентов до низкомолекулярных веществ. Одним из таких методов является гидротермическая обработка (ГТО), которая легко встраивается практически во все технологические процессы получения плитных материалов путем горячего формования.

В данной работе нами было изучено влияние гидротермической обработки на компонентный состав костры льна.

Условия гидротермической обработки сырья были следующими: температура 160 °С, давление 6 МПа, продолжительность 1–4 ч. Обработку проводили с гидромодулем так, чтобы по ее окончании все моно- и олигосахариды, образованные при гидролизе, адсорбировались на поверхности обработанной костры льна, а после обработки не оставалось сточных вод. По окончании гидротермической обработки костру льна высушивали до воздушно-сухого состояния и определяли содержание основных структурных компонентов.

В ходе работы установили, что легкогидролизуемые полисахариды наиболее подвержены гидролизу в результате гидротермической обработки. Их содержание в костре льна с увеличением времени обработки уменьшается от 18,5 до 5,0%. Катализирующее действие на про-

цесс гидролиза оказывает уксусная кислота, образующаяся в результате отщепления ацетильных групп от гемицеллюлоз.

Содержание целлюлозы в костре льна после гидротермической обработки вначале незначительно увеличивается, что, скорее всего, связано с гидролизом гемицеллюлоз. В дальнейшем после 2 ч проведения ГТО содержание целлюлозы в костре льна остается практически неизменным, можно предположить, что за это время устанавливаются равновесные процессы деструкции и рекомбинации лигнина с осколочными фрагментами гемицеллюлоз.

Степень полимеризации целлюлозы уменьшается с увеличением времени обработки с 560 до 260. Аналогичная зависимость происходит и с содержанием трудногидролизуемых полисахаридов в костре льна после гидротермической обработки.

Методом ИК-спектроскопии оценены изменения в структуре костры льна. В результате гидротермической обработки происходит перераспределение системы водородных связей, уменьшается количество сложноэфирных связей в костре льна (отщепление ацетильных групп урановых кислот, гидролиз лигноуглеводной матрицы).

При сравнении данных термического анализа выделенной целлюлозы костры льна и целлюлозы костры льна, подвергнутой гидротермической обработке продолжительностью 1 ч, установлено, что термостабильность целлюлозы снижается, и в препарате уменьшаются кристаллические области.

Аморфизация структуры целлюлозы в результате гидротермической обработки также доказана с помощью рентгеноструктурного анализа.

Содержание лигнина в костре льна после ГТО увеличилось с 30,3 до 42,0%. Сопоставляя данные содержания легкогидролизуемых гемицеллюлоз и лигнина в зависимости от продолжительности ГТО, можно подтвердить их совместную конденсацию. Как показал анализ функциональных групп диоксанлигнина, с увеличением продолжительности обработки число гидроксильных групп (как фенольных с 1,1 до 0,7%, так и алифатических с 10,3 до 8,3%) снижается. Данный факт подтверждает усиление реакций конденсаций лигнина при увеличении времени ГТО, в которых участвуют гидроксильные группы.

Установлено, что содержание гидроксильных групп уменьшается – кислые гидроксильные с, первичные алифатические с 2,2 до 0,7% и вторичные гидроксильные с 8,1 до 7,6 %, что подтверждает их участие в реакциях конденсации лигнина костры льна.

Таким образом, костра льна может использоваться наряду с другими источниками растительных полимеров в качестве сырья для получения плитных материалов.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ

М.В. Ефанов¹, А.И. Галочкин², В.А. Новоженев¹

¹*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Россия, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: efanov@chem.asu.ru*

²*Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628012 (Россия) E-mail: a_galochkin@mail.ru*

Для получения азотсодержащих удобрений из древесной коры предложен процесс обработки растительного сырья кислородом в водном растворе аммиака (окислительный аммонолиз) [1–3]. Основными недостатками этого способа являются: повышенная температура (75–200 °С), давление кислорода до 8 МПа и сравнительно низкое содержание азота в полученном удобрении (1,0–3,5%).

При окислении лигноуглеводных материалов персульфатом аммония в среде аммиака в мягких условиях получены ценные азотсодержащие производные, которые могут быть использованы в качестве азотсодержащих органических удобрений и ионообменных материалов [4]. Практическое применение данного способа сдерживается высокой стоимостью персульфата аммония и значительным расходом последнего.

Перспективным способом предварительной активации древесины для повышения ее реакционной способности в процессах химического модифицирования является кавитационная обработка в водной среде в роторных кавитационных диспергаторах [5]. Древесина, подвергнутая кавитационной обработке в различных средах, изменяет свой химический состав, что приводит к частичному разрушению ее надмолекулярной структуры. Кавитационная обработка способствует быстрой пропитке лигноуглеводных материалов раствором химических реагентов – модификаторов, а также приводит к гидролизу полисахаридов древесины и окислению лигнина.

Однако в литературе отсутствуют работы по окислению растительного сырья персульфатом аммония в водно-аммиачной среде в условиях кавитационной обработки. Целью настоящей работы является изучение влияния условий процесса окисления персульфатом аммония

в водно-аммиачной среде на выход и свойства азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов полученных методом окислительного аммонолиза кавитационным способом [5].

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 1 мм) древесины сосны. Исходное сырье анализировали на содержание азота по Кьельдалю, карбоксильных групп и лигнина по Комарову по методикам, описанным в руководствах [6–8]. Данные приведены в таблице 1. Целевым продуктом окислительного аммонолиза являлся твердый остаток, не растворимый в реакционной среде и содержащий азот и карбоксильные группы. Процесс проводили следующим образом. Навеску опилок растительного сырья массой 350 г помещали в термостатируемый реактор емкостью 50 л, соединенным с роторным кавитационным аппаратом с частотой вращения ротора 3000 об/мин и обрабатывали персульфатом аммония (в расчете 0,2–0,8 г/г древесины) в среде 0,5–2,0%-ного водного раствора аммиака в водной суспензии при температуре 60 °С в течение 15–60 мин.

Затем твердый остаток отфильтровывали, промывали до отрицательной реакции на ион аммония с реактивом Несслера, высушивали на воздухе до постоянной массы и определяли выход, в % от массы исходного сырья. В составе продуктов определяли содержание связанного азота по Кьельдалю [7] и лигнина по Комарову [6], содержание карбоксильных групп методом обратного кондуктометрического титрования по методике, описанной в руководстве [8]. Агрохимические испытания полученных продуктов в качестве азотсодержащих органических удобрений под яровую пшеницу проводили методом вегетационных опытов, определяя в качестве показателя роста высоту растений, массу сухого вещества, согласно [9]. Изучено влияние продолжительности кавитационной обработки при 60 °С на состав азотсодержащих производных древесины сосны (табл. 1).

Как показывают результаты проведенных экспериментов, при увеличении продолжительности кавитационной обработки древесины при 60 °С в присутствии персульфата аммония в среде водного аммиака, происходит закономерное увеличение содержания связанного азота и карбоксильных групп, то есть окислительное связывание азота. За 60 мин окислительно-кавитационной обработки в состав древесины вводится до 4,1% связанного азота. При увеличении продолжительности процесса уменьшается выход полученных продуктов, вероятно, за

счет усиления окислительно-щелочной деструкции древесины в водно-аммиачной среде.

Для исследования прочности связанного азота образцы окисленных продуктов подвергали гидролизу, нагревая с 1 н раствором серной кислоты при 100 °С в течение 1 ч (табл. 2). Отщепление азота от продуктов оксиаммонолиза древесины в виде ионов аммония интенсивно происходит при таком кислотном гидролизе. Установлено, что пропорционально уменьшается содержание азота в гидролизированных образцах.

Таблица 1. Влияние продолжительности кавитационной обработки при 60 °С на содержание азота и карбоксильных групп в составе азотсодержащих производных древесины сосны (количество $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 0,2 г/г сырья, концентрация раствора NH_3 – 0,5%)

Образец	Продолжительность, мин	Выход продукта, %	Содержание, %		Содержание лигнина, %
			N	COOH	
Исходная древесина	–	–	0,5	2,4	27,6
1	15	98	1,2	2,9	26,1
2	30	95	2,5	3,5	24,8
3	45	92	3,7	4,2	23,2
4	60	90	4,1	4,9	22,1

Таблица 2. Действие гидролизующего реагента на продукты оксиаммонолиза древесины сосны

Продолжительность кавитационной обработки, мин	Способ гидролиза	Выход твердого остатка, %	Содержание азота, %	Отщепилось азота, %	Содержание COOH, %	Прирост COOH, %
15	–	–	1,2	–	2,9	–
	1 н H_2SO_4 , 100 °С, 1 ч	72,5	0,9	25	3,7	27
60	–	–	4,1	–	4,9	–
	1 н H_2SO_4 , 100 °С, 1 ч	70,8	3,4	17	5,7	18

Следовательно, азотсодержащие производные древесины сосны содержат 17–25% легкогидролизуемых форм связанного азота, остальное количество азота (75–83%) является прочно связанным. Причем с увеличением процесса оксиаммонолиза в продуктах окисления древесины накапливается прочносвязанный азот, а количество легкоотщепляемого азота несколько уменьшается.

Изучено влияние концентрации аммиака и окислителя (персульфат аммония) на свойства азотсодержащих производных древесины сосны. Установлено, что при увеличении концентрации аммиака и персульфата аммония в водной суспензии также происходит некоторое снижение выхода азотсодержащих производных древесины, вероятно, за счет деструкции (аммонолиза). Увеличение содержания аммиака и персульфата аммония приводит к закономерному увеличению содержания связанного азота и карбоксильных групп в составе продуктов окислительного аммонолиза древесины сосны.

Для изучения превращений лигнина древесины в процессе ее окисления персульфатом аммония в водно-аммиачной среде из продуктов оксиаммонолиза древесины сосны был выделен лигнин по методу Комарова. В таблице 1 приведены данные по влиянию продолжительности кавитационной обработки при 60 °С на содержание лигнина в продуктах оксиаммонолиза древесины сосны. Как видно из данных этой таблицы, содержание лигнина в продуктах уменьшается, следовательно, можно сделать вывод, что в процессе оксиаммонолиза древесины сосны происходит окислительно-гидролитическая деструкция лигнина, что согласуется с характером подобного процесса как делигнификации. Показано, что при увеличении количества окислителя (персульфат аммония) и аммиака происходит уменьшение содержания лигнина в продуктах окислительного аммонолиза древесины на 1–7 и 1–3,5% соответственно.

Для выяснения эффекта возможной стимуляции или ингибирования роста при использовании полученных азотсодержащих продуктов в качестве удобрений под различные сельскохозяйственные культуры, проводился посев 30-дневных проростков пшеницы сорта «Алтайская - 50». Установлено, что с повышением содержания азота в составе продуктов оксиаммонолиза древесины сосны увеличивается их влияние на высоту растений в зависимости от дозы удобрения. Найдено, что прибавки общей биомассы на одно растение (абсолютно сухой вес) составляют 21–37%.

Таким образом, продукты, полученные оксиаммонолизом древесных опилок в условиях кавитационной обработки, могут быть использованы в качестве эффективных азотсодержащих органических удобрений под зернобобовые культуры.

Литература

1. Дейнеко И.П., Дейнеко И.В., Корнилова Л.И. // ЖПХ. 2002. Т. 75. №3. С. 502–505.
2. Ефанов М.В., Дудкин Д.В., Галочкин А.И. // ЖПХ. 2002. Т. 75. №10. С. 1745–1746.
3. Патент РФ 2127714. Органическое удобрение и способ его получения / Фишер К., Катцур Й./ БИ. 1999. №8.
4. Патент РФ 2185394. Способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов / Першина Л.А., Ефанов М.В. и др./ Б.И. 2002. №20.
5. Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. // Тез. докл. 3 Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ». Саратов. 2004. С. 313–314.
6. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. 221 с.
8. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 287 с.
9. Доспехов Б.А. Методика вегетационного опыта. М., 1985. 200 с.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ СШИВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

**П.В. Колосов, О.В. Харина, Е.Н. Комарова, Н.Г. Базарнова,
В.И. Маркин**

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: petro_kolosov@list.ru*

В настоящее время широко изучаются химическое модифицирование древесины с целью получения из нее высокомолекулярных композиций, которые по своим свойствам не будут уступать используемым в промышленности производным целлюлозы и другим полимерам.

Много работ посвящено в научной литературе реакциям карбоксиметилирования в присутствии сшивающих реагентов [1, 2].

В последние годы на кафедре органической химии АлтГУ проводятся работы по изучению реакции карбоксиметилирования растительного сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты. Показано, что при карбоксиметилировании в реакцию вступают гидроксильные группы всех основных компонентов растительного сырья (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы). Предложены основные сферы применения полученных полимерных композиций – реагент для приготовления промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, а также использование их в качестве сорбентов тяжелых металлов. Однако некоторые показатели полученных продуктов требуют дальнейшего улучшения [3, 4].

В качестве сшивающих реагентов использовали формальдегид, тетраборат натрия, фталевый и малеиновый ангидриды. Сшивание возможно как до, так и после реакции карбоксиметилирования.

В случае формальдегида предварительная сшивка оказывает более благоприятное воздействие на конечные продукты (табл. 1). При взаимодействии формальдегида с компонентами клеточной стенки происходит разрушение их надмолекулярной структуры, вследствие чего увеличивается доступность гидроксильных групп всех основных компонентов в реакции карбоксиметилирования. Для всех образцов карбоксиметилированной сосны наблюдается увеличение удельной поверхности по сравнению с исходной древесиной сосны (для образцов карбоксиметилированной сосны удельная поверхность 1315–2524, а для исходного образца – 236).

Таблица 1. Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно сшитой формальдегидом

Соотношение $V_{CH_2O} : V_{OH^-}$	КМГ, %	Растворимость, %	Выход		η	удельная поверхность, м ² /кг
			после сшивки	после карбоксиметилирования		
1 : 30	21,9±0,6	30±1	1,12±0,01	1,25±0,01	1,06±0,01	2524
1 : 10	28,6±0,5	34±0,8	1,18±0,01	1,27±0,01	1,08±0,02	1317
1 : 1	26,4±0,6	31±0,9	1,23±0,01	1,31±0,01	1,17±0,02	1339
5 : 1	21,4±0,5	33±1	1,26±0,01	1,25±0,01	1,18±0,01	1315

Нами проведены реакции карбоксиметилирования древесины сосны, и полученные продукты были сшиты тетраборатом натрия в различных мольных соотношениях сшивающего реагента и субстрата. Карбоксиметилирование проводили суспензионным способом в среде изопропилового спирта при температуре 60 °С. Сшивающий реагент добавляли в реакционный сосуд по окончании реакции карбоксиметилирования. Карбоксиметилированную древесину сосны сшивали тетраборатом натрия в мольном соотношении сшивающего реагента и субстрата 1 : 30, 1 : 10, 1 : 1 и 1,5 : 1. Полученные образцы карбоксиметилированной древесины сосны до и после сшивания исследовали на содержание карбоксиметильных групп, относительную вязкость, растворимость в воде, растворимость в щелочи и определяли удельную поверхность исследуемых образцов. Для сравнения нами было проведено аналогичное модифицирование целлюлозы и исследованы ее свойства до и после сшивания.

Как для карбоксиметилированной сосны, так и для карбоксиметилированной целлюлозы, наблюдается повышение содержания кислых групп после сшивания, причем с увеличением количества сшивающего реагента количество кислых групп возрастает. Удельная поверхность образцов карбоксиметилированной древесины сосны, сшитой тетраборатом натрия в мольном соотношении сшивающего реагента и субстрата 1 : 1 и 1,5 : 1, значительно выше удельной поверхности несшитых образцов КМД, что связано с разрыхлением надмолекулярной структуры вследствие избыточных количеств тетрабората натрия. Удельная поверхность сшитых образцов КМЦ выше несшитого вследствие разрыхления надмолекулярной структуры под действием сшивающего реагента, причем с увеличением количества тетрабората натрия удельная поверхность данных образцов уменьшается. Заметим, что высокие значения удельной поверхности образцов карбоксиметилированной древесины сосны, сшитой тетраборатом натрия в мольном соотношении сшивающего реагента и субстрата 1 : 1 и 1,5 : 1, указывают на потенциальную возможность их использования в качестве сорбентов.

Выяснили, что образцы карбоксиметилированной древесины сосны и КМЦ, сшитые тетраборатом натрия при мольном соотношении 1 : 1 и 1,5 : 1, обладают достаточно высокой вязкостью.

Нами была изучена возможность сшивания карбоксиметилированной древесины сосны фталевым и малеиновым ангидридом (табл. 2). Карбоксиметилирование проводили суспензионным способом в среде изопропилового спирта. Карбоксиметилированную древесину сосны переводили в Н-форму и сшивали выбранными реагентами в

ацетоне в течение трех часов при температуре кипения растворителя (56 °С). Малеиновый и фталевый ангидрид брали в мольном соотношении субстрата и сшивающего реагента 1 : 2. Затем полученные образцы подвергали термической фиксации в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение часа.

Для определения количества связанной кислоты образцы карбоксиметилированной древесины сосны, обработанные малеиновым либо фталевым ангидридом, исследовали на содержание карбоксильных групп. Для этого исследуемые образцы подвергали гидролизу в течение 1–6 ч при нагревании, после чего проводили кондуктометрическое титрование. Количество связанной кислоты рассчитывали по разности общего количества карбоксильных групп в сшитых образцах и количества карбоксильных групп в образцах карбоксиметилированной древесины сосны, не подвергнутых действию сшивающих реагентов. Полученные результаты приведены в таблице 2 для малеинового ангидрида.

Таблица 2. Свойства продуктов сшивания карбоксиметилированной древесины сосны малеиновым ангидридом

Объект исследования	Продолжительность гидролиза	КМГ (56 °С), %	Количество связанной кислоты, %	КМГ (1 ч 20 °С), %	Количество связанной кислоты, участвовавшей в сшивке, %	Степень сшивки
Н-форма	–	13,4	–	–	–	–
	1	17,8	5,7		3,4	0,60
Сшитый образец	2	18,2	6,2	15,1	4,0	0,65
	4	22,9	12,3		10,0	0,81
	6	26,8	17,4		15,1	0,87

Литература

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988. 298 с.
2. Тураев А.С. и др. Химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1990. №5. С. 14–18.
3. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом: дис. ...канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 159 с.
4. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации: дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ МЕХАНООБРАБОТКЕ, В СОСТАВЕ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ

И.В. Микушина¹, Н.Г. Базарнова¹, Ю.А. Ольхов¹

¹*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: mikuschinv@mail.ru*

²*Институт химической физики РАН, п.Черноголовка
Московской обл. (Россия) E-mail: olkhov@icp.ac.ru*

Воздействие интенсивных механических полей на вещество является источником различных превращений, связанных как с образованием и деформацией валентных связей, так и с изменением межмолекулярных взаимодействий, что может сопровождаться изменением кристаллической структуры, конформационными превращениями, полиморфными переходами.

Несмотря на то, что первые исследования механохимических воздействий связаны с превращениями высокомолекулярных соединений, до настоящего времени нет однозначных ответов на ряд вопросов о влиянии внешних механических полей на структуру, свойства и химическую активность полимеров.

Нами в ряде работ [1–4] предпринята попытка охарактеризовать структурные и химические превращения древесины и ее компонентов в реакции механохимического карбоксиметилирования. Настоящая работа посвящена исследованию структурных превращений целлюлозы при ее механообработке в составе клеточной стенки древесины.

В настоящее время общепризнанным является представление о древесине как о многокомпонентной, гетерогенной неравновесной системе [5], и любое физическое или химическое воздействие способствует нарушению вынужденной совместимости биополимеров клеточной стенки. Как показано нами в работе [6], механохимическая обработка древесины способствует формированию новой надмолекулярной структуры, изменению ее фазового состава и температур фазовых переходов. В связи с

этим особый интерес представляют структурные изменения целлюлозы, происходящие при механообработке растительного сырья.

Методом термомеханической спектроскопии нами изучена структура и фазовый состав образцов древесной целлюлозы и целлюлозы, выделенной из древесины, подвергнутой интенсивной механохимической обработке в виброцентробежной мельнице. Характеристики молекулярно-топологической структуры этих образцов представлены в таблице.

Как следует из представленных результатов, исследованные образцы имеют полиблочную молекулярно-топологическую структуру. Целлюлоза необработанной древесины представлена низко- и высокотемпературными аморфными и одним кристаллическим блоками, причем значительная часть целлюлозы (72%) имеет кристаллическую структуру. Целлюлоза, выделенная из древесины после механохимической обработки, представлена аморфным, кластерным и кристаллическим блоками. При этом механообработка способствует, с одной стороны, снижению температуры стеклования низкотемпературного аморфного блока и увеличению его массовой доли, с другой стороны, повышению температуры плавления кристаллической фазы, а ее доля при увеличении продолжительности механохимической обработки значительно уменьшается. В то же время аморфный высокотемпературный блок необработанной целлюлозы трансформируется после механохимической обработки в более упорядоченный кластерный блок, температура перехода для которого ниже температуры стеклования исходной целлюлозы, его массовая доля увеличивается с ростом продолжительности механохимической обработки. Таким образом, температуры, при которых наблюдаются температурные переходы, способствующие увеличению химической активности функциональных групп целлюлозы [6], в общем понижаются.

Несмотря на то, что доля кристаллического блока снижается после механообработки, можно считать, что упорядоченность структуры значительно не изменяется, поскольку образуется высокоупорядоченный кластерный блок. Таким образом, можно предполагать, что при механохимической обработке целлюлозы в составе клеточной стенки древесины происходят процессы трансформации целлюлозы, аналогичные полиморфным превращениям, которые способствуют дальнейшему химическому модифицированию по функциональным группам.

Характеристика молекулярно-топологической структуры образцов целлюлозы

Характеристика структуры	Древесная целлюлоза	Целлюлоза, выделенная из механохимически обработанной древесины (10 мин)	Целлюлоза, выделенная из механохимически обработанной древесины (20 мин)
Аморфный блок			
$T_c, ^\circ\text{C}$	-27	-45	-34
$\alpha_1 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$	5,60	10,6	9,50
$\alpha_2 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$	29,41	62,8	30,8
V_f	0,176	0,357	0,153
$M_{cn} 10^{-3}$	0,53	84,8	23,9
$M_{cw} 10^{-3}$	0,71	119,9	33,7
K	1,34	1,41	1,41
$T_{\square}, ^\circ\text{C}$		35	38
Φ	0,13	0,41	0,24
Аморфный блок 2		Кластерный блок	
$T_c, ^\circ\text{C}$	181	74	57
$\alpha_1 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$	20,0		
$\alpha_2 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$	46,51		
$M_{cn} 10^{-3}$	1469,5	75,4	185,2
$M_{cw} 10^{-3}$	1862,5	113,3	258,8
K	1,27	1,56	1,40
Φ	0,15	0,28	0,71
$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	254	240	194
Кристаллический блок			
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	11	35	38
$T_m, ^\circ\text{C}$	42		
$\alpha_3 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$	113,2	714,3	69,9
M_{cn}	39,8	3,2	3,2
M_{cw}	39,8		
K	1		
Φ_1	0,72	0,31	0,05

Литература

1. Микушина И.В., Троицкая И.Б., Душкин А.В., Базарнова Н.Г. Изменение химического состава древесины при механохимической обработке // Химия в интересах устойчивого развития. Т. 10. 2002. С. 443–447.
2. Микушина И.В., Троицкая И.Б., Душкин А.В., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Превращения структуры древесины при механохимической обработке // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. №2. С. 365–373.
3. Микушина И.В., Троицкая И.Б., Душкин А.В., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Изменения в структуре древесины и ее компонентов в зависи-

- мости от условий твердофазного карбоксиметилирования // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 19–26.
4. Микушина И.В. Структурные и химические превращения древесины в реакции механохимического карбоксиметилирования: дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2004. 155 с.
 5. Боголицын К.Г. Разработка научных основ экологически безопасных технологий комплексной химической переработки древесного сырья // Лесной журнал. 1998. №2–3. С. 40–51.
 6. Микушина И.В., Базарнова Н.Г. Физико-химические аспекты механохимического модифицирования сложного вещества (на примере древесины): Материалы II Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул, 2005. С. 130–136.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

А.М. Михаилиди, В.И. Маркин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chem.asu.ru*

Карбоксиметилцеллюлоза – один из наиболее распространенных эфиров целлюлозы, который широко применяется в промышленности. На кафедре органической химии АлтГУ в последние годы проводятся работы по изучению реакции карбоксиметилирования растительного сырья. Получены и исследованы карбоксиметилпроизводные из различных видов древесины и однолетних растений. В качестве предварительной обработки использовались различные химические и физико-химические методы.

В настоящей работе в качестве способа предварительной обработки предлагается применять СВЧ-излучение. СВЧ-обработку ранее предложено использовать для сушки древесины и в качестве средства активации при различном химическом модифицировании целлюлозы.

Цель работы – изучить влияние СВЧ-обработки на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны и костры льна.

СВЧ-обработка проводилась в специальном СВЧ-излучателе с частотой электромагнитного поля – 2,45 ГГц. Мощность генератора микроволнового излучения изменяется от 200 до 800 Вт. Продолжительность

однократной обработки в электромагнитном поле составляет 20–30 сек. Проводилась как предварительная обработка древесины, так и во время химического модифицирования монохлорацетатом натрия.

Карбоксиметилирование проводилось в среде пропанола-2 и в водной среде. Установлено, что в водной среде получают более высокие значения КМГ и растворимости продуктов реакции карбоксиметилирования. В качестве примера в таблице приведены данные по карбоксиметилированию древесины сосны в водной среде в зависимости от продолжительности и мощности СВЧ-обработки при одновременной загрузке древесины, гидроксида натрия и монохлорацетат натрия.

При СВЧ-обработке в течение 20 с содержание КМГ изменяется незначительно при изменении мощности СВЧ-излучения. При обработке в течение 30 с содержание КМГ выше и меняется более резко при изменении мощности СВЧ-излучения. Следует отметить, что растворимость в воде полученных образцов невысокая. Она гораздо ниже, чем у образцов, полученных в суспензионной среде. Однако для достижения сопоставимого значения КМГ суспензионным способом требуется проведение двухстадийной реакции в течение 3–4 ч.

Таким образом, СВЧ-обработка при проведении реакции карбоксиметилирования является весьма перспективным и требует дальнейшего исследования.

Характеристики продуктов реакции карбоксиметилирования в водной среде по методу одновременной загрузки в зависимости от времени и мощности обработки СВЧ-волнами

Время обработки СВЧ-волнами, с	Мощность излучения, Вт	Содержание КМГ, %	Растворимость в воде, %
20 с	700	15,2	20
	560	13,9	19
	350	14,1	18
30 с	700	22,2	29
	560	19,4	13
	350	17,6	17

АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ – ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ

Н.В. Коропачинская, В.Е. Тарабанько

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: veta@icct.ru*

Несмотря на большое количество материала, накопленного в области окисления лигнина, интерес к этой проблеме сохраняется. Лигнин – природный полимер, который является основным отходом химической переработки древесины. Обладая фенольной природой, лигнин может служить неисчерпаемым источником для получения ароматических оксиальдегидов – ванилина и сиреневого альдегида [1]. Ароматические альдегиды (ванилин и сиреневый альдегид) – ценное сырье для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности [2]. Наличие в ванилине реакционноспособных функциональных групп обеспечивает возможность получения из него производных, обладающих биологической активностью и антисептическими, бактерицидными, антиоксидантными свойствами [3]. Сиреневый альдегид, в свою очередь, может быть использован для производства триметоприма, бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов [4].

Проблема переработки древесины и лигнинсодержащих растительных отходов имеет практически вековую историю. Однако изменение структуры целлюлозно-бумажного производства (переход от сульфитного к сульфатному способу получения целлюлозы) ставит задачу расширения сырьевых источников лигнина, пригодных для получения ароматических альдегидов.

Одно из новых направлений в создании безопасного для окружающей среды процесса переработки древесины связано с использованием в качестве делигнифицирующих агентов грибов и их ферментов. Окисление древесины, глубоко пораженной грибами бурой гнили в естественных условиях, кислородом представляет не только теоретический, но и практический интерес. Во-первых, аналогичный субстрат – лигнин ферментативного гидролиза древесины – является отходом перспективного метода переработки древесины ферментативным гидроли-

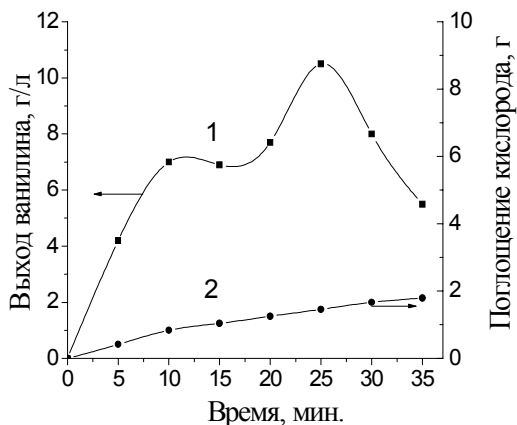
зом [5], во-вторых, количество гниющей древесины достаточно велико. И, наконец, лигнины ферментативной конверсии древесины достаточно близки по структуре к нативным и, следовательно, могут дать высокие выходы ванилина и сиреневого альдегида в процессе окисления [5].

В настоящей работе рассмотрены возможности получения малотоннажных органических продуктов (оксиароматических альдегидов) из нетрадиционного сырья – древесины сосны и березы, пораженных грибами бурых гнилей.

Нитробензольное окисление еловой древесины с аналогичными повреждениями дает ванилина 13,9 масс. % в расчете на лигнин [6], что предельно близко к теоретически возможному с точки зрения структуры лигнина [1].

Был проведен ряд экспериментов по каталитическому окислению кислородом древесины сосны, глубоко пораженной грибами бурой гнили. Динамика накопления альдегидов и поглощения кислорода в процессе окисления такой древесины представлены на рисунке. Зависимость накопления альдегидов имеет плечо и максимум. Такой характер зависимости устойчиво воспроизводится, и его можно объяснить наличием двух форм лигнина, обладающих различной активностью в процессе окисления. Наличие плеча может быть связано с расходом более активной формы лигнина, после чего проявляется менее активный лигнин. Полученные результаты показывают, что бимодальные функции распределения лигнина описывают экспериментальные данные более адекватно, чем мономодальные.

Поглощение кислорода носит монотонный характер и не проявляет особенностей, характерных для бимодальных зависимостей накопления ванилина. Такие различия могут быть обусловлены тем, что молекулярный кислород в основном расходуется не на целевой маршрут образования ванилина. Стехиометрия этого процесса, согласно данным по строению лигнина и механизму образования ванилина, требует не более одного атома кислорода на молекулу продукта. На побочные реакции окисления расходуется порядка 15 атомов кислорода в пересчете на моль образующегося ванилина.



Зависимость концентрации ванилина (1) и объема поглощенного кислорода (2) от времени в процессе каталитического окисления сосновой гнили

Кинетическая неоднородность лигнина отмечается многими авторами [7, 8]. Для описания этого явления в настоящее время часто используется аппарат полихронной кинетики. Недавно показана возможность объяснения наблюдаемых бимодальных зависимостей активности лигнина особенностями структуры сшитого полимера, вследствие которых бимодальное распределение осколков расщепления лигнина проявляется при разрушении вполне однородной сетки [7]. Полученные результаты показывают, что бимодальные функции распределения лигнина по кинетическим параметрам описывают экспериментальные данные более адекватно, чем мономодальные. Бимодальность распределения лигнина по кинетическим параметрам проявляется в процессах получения ванилина в виде плеча и максимума зависимости его накопления (рис.).

Время появления плеча и максимума возрастает с увеличением загрузки сосновой гнили. Это связано с увеличением вязкости среды и, как следствие, с диффузионными ограничениями скорости окисления. Максимальный выход ванилина зарегистрирован на двадцатой минуте с начала процесса окисления при загрузке субстрата 91 г/л реакционной массы. Он составил 19,8 масс. % в расчете на лигнин. Увеличение количества загруженного субстрата до 141 г/л реакционной массы снижает выход ванилина до 10 масс. % в расчете на лигнин.

Зависимость выхода ванилина от загрузки медного катализатора имеет максимум при загрузке около 4 г/л гидроксида меди. В присутствии $\text{Cu}(\text{OH})_2$ выход ванилина возрастает вдвое (до 20 масс. %) по сравнению с некаталитическим процессом (9 масс. %).

Выходы ванилина при окислении лигнина сосновой гнили и неповрежденной древесины сосны различаются не принципиально – на 15%. Близость этих величин (19,8 масс. % в расчете на лигнин для пораженной древесины и 23,1 масс. % в расчете на лигнин для цельной древесины) позволяет сделать вывод о том, что нативный лигнин древесины и лигнин бурой гнили близки по строению и одинаково эффективны для получения ванилина.

Для сравнения эффективности окисления лигнина сосновой гнили было изучено окисление других субстратов. При некаталитическом окислении березовой бурой гнили выделен сиреневый альдегид в качестве основного продукта. Суммарный выход альдегидов составил 11,2 масс. % в расчете на субстрат и 14,9 масс.% в расчете на загруженный лигнин. Отношение «ванилин : сиреневый альдегид» составило 1 : 3 соответственно. Аналогичный состав продуктов получен при окислении нитробензолом березовой древесины и окислении этанол-лигнина березы кислородом без катализатора [9].

Необходимо отметить, что при окислении в ванилин таких традиционных субстратов, как лигносульфонаты, общий расход дорогостоящей чистой щелочи составляет 15,9 кг NaOH на 1 кг продукта. В то же время для получения 1 кг ванилина из сгнившей древесины необходимо 10,2 кг NaOH. Сравнение же выходов ванилина в расчете на субстрат для лигносульфонатов (7,5 масс. %, [10]) и данных по окислению пораженной древесины (13,2 масс. %) показывает, что использование древесины, глубоко пораженной грибами бурой гнили, более эффективно в процессах получения ванилина.

Литература

1. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 154 с.
2. Гоготов А.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2. Вып. 2–3. С. 597–604.
3. MacRae W.D. // Phytochemistry. 1984. V. 23. P. 1207–1220.
4. Ерофеев Ю.В. // Химико-фармацевтический журнал. 1990. Вып. 7. С. 50–56.

5. Калунянц К.А. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология пищевых продуктов. М., 1988. №3. 185 с.
6. Leopold B. // Svensk Kem. Tidskr. 1951. V. 63. P. 260–271.
7. Пен В.Р. // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 107–113.
8. Пен Р.З. // Красноярск, 1998. 198 с.
9. Leopold B. // Acta Chem.Scand. 1952. V. 6. №1. P. 49–54.
10. Taraban'ko V.E. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 55. №1. P. 161–170.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНИЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ФОРМЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА

В.Е. Тарабанько, Ю.В. Челбина, К.Л. Кайгородов

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: veta@icct.ru*

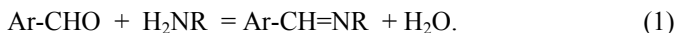
В процессах получения ванилина окислением лигносульфонатов важнейшей стадией является его экстракционное извлечение из рабочих растворов, содержащих около 10 г/л целевого продукта и на порядок больше различных примесей. В промышленности используют два основных способа экстракции ванилина: бензолом или толуолом из кислых растворов и низшими алифатическими спиртами из щелочных [1]. Недостатками первого метода является токсичность бензола, длительность процесса экстракции (30 ч) и низкая селективность извлечения ванилина (50–60 %). Достоинства последнего способа, наоборот, заключаются в отсутствии осадка лигнокислот и связанных с ним осложнений процесса экстракции, а недостаток состоит в малых значениях коэффициентов распределения ванилата натрия, не превышающих единицы [3].

Имеющиеся литературные данные для различных экстрагентов показывают, что содержание ванилина в экстракте и коэффициент распределения (k) ванилина связаны таким образом, что селективность извлечения ванилина убывает, а коэффициент распределения возрастает в ряду экстрагентов: гексан [2] – толуол [1] – бензол [4]– дихлорэтан – хлороформ [5]. По этой причине индивидуальный экстрагент, соче-

тающий высокую селективность и эффективность экстракции, подобрать не удается.

Рассмотренные подходы объединяются одним общим признаком: в процессе экстракции ванилина образуются экстракционные комплексы ванилин – экстрагент преимущественно взаимодействием последнего с фенольной группой ванилина [6]. Существенное содержание гидроксильных групп и незначительное карбонильных в продуктах окисления лигнинов обуславливает низкую селективность процессов экстракции ванилина. Использование экстрагентов, обладающих сродством к карбонильной группе ванилина, очевидно, позволит повысить селективность его экстракции [5].

Целью настоящей работы является изучение возможности экстракции ванилина монооктиламином. Кроме очевидного образования в экстрагируемом комплексе связей $\text{Ar-OH} \cdots \text{NH}_2\text{R}$, в этом случае возможно образование оснований Шиффа с карбонильной группой ванилина (1), а экстракционные процессы такого типа практически не исследованы.



Экстракцию ванилина проводили из водного раствора с концентрацией 10 г/л. Значение pH раствора поддерживали ацетатным буфером. В качестве экстрагента использовали растворы октиламина в гептане с заданными концентрациями. Содержание ванилина в водной фазе измеряли спектрофотометрическим методом, а в органической – рассчитывали по разности исходной и конечной концентрации ванилина в водной фазе. В качестве раствора сравнения использовали воду. Спектры протонного магнитного резонанса органической и водной фаз экстракционной системы регистрировали в CDCl_3 и D_2O на спектрометре «Bruker DPX-200W» Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН.

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициента распределения ванилина от pH водной фазы при различных концентрациях октиламина в гептане. Зависимости имеют экстремальный характер с максимумом в области pH 8–10, а максимальные значения коэффициентов распределения достигают значений вплоть до 600 и более. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации октиламина близка к линейной и имеет тангенс угла наклона, равный $1,62 \pm 0,14$ (рис. 2). Это означает, что в состав экстрагируемых комплексов входят одна – две молекулы октиламина.

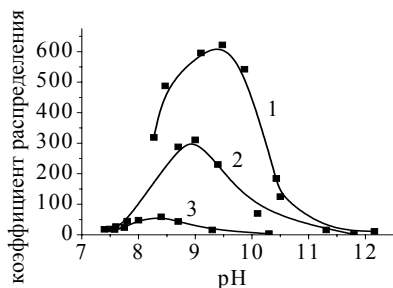


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ванилина от pH среды в системе вода – гептан с концентрацией октиламина, моль/л: 1–7,75; 2–2,41; 3–0,36

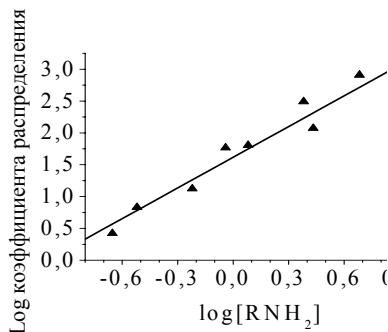


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации октиламина в системе гептан – вода в логарифмических координатах

Методом протонного магнитного резонанса (ПМР) изучена природа экстрагируемого комплекса. На рисунке 3 представлен спектр ПМР органической фазы экстракционной системы ванилин – октиламин в дейтерированном хлороформе – CDCl_3 . Спектр ПМР основания Шиффа в растворе, полученного взаимодействием ванилина с октиламином и спектр основания Шиффа после его подкисления показаны на рисунке 4. Ванилин взаимодействует с монооктиламином, образуя основания Шиффа (1): в спектре (а) имеется сигнал протона карбонильной группы ванилина 9,78 м.д., сигнал 8,13 м.д. соответствует протону $-\text{HC}=\text{N}-$ группы основания Шиффа. Сигналы протонов ароматического кольца ванилина и основания Шиффа находятся в области 6,6–7,5 м.д.

Подобный спектр наблюдается после экстракции ванилина раствором октиламина в гептане (рис. 3). Интегрирование спектра подтверждает стехиометрию основания Шиффа: отношение интенсивностей сигнала протонов $-\text{HC}=\text{N}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$, $=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-$ групп и ароматического кольца соответствуют 1 : 3 : 2 : 3. Следовательно, ванилин в органической фазе находится в форме основания Шиффа. После подкисления основания Шиффа вместо сигнала 8,13 м.д. появляются новые линии 8,02 м.д. и 8,36 м.д., и сигнал ванилина, который соответствует 9,78 м.д. увеличивается (спектр (б)). Известно, что основания Шиффа устойчивы и существуют как гидрохлорид кетимина и альдимина [7].

Рис. 3. ПМР-спектр раствора органической фазы после экстракции ванилина октиламином в гептане (в CDCl_3)

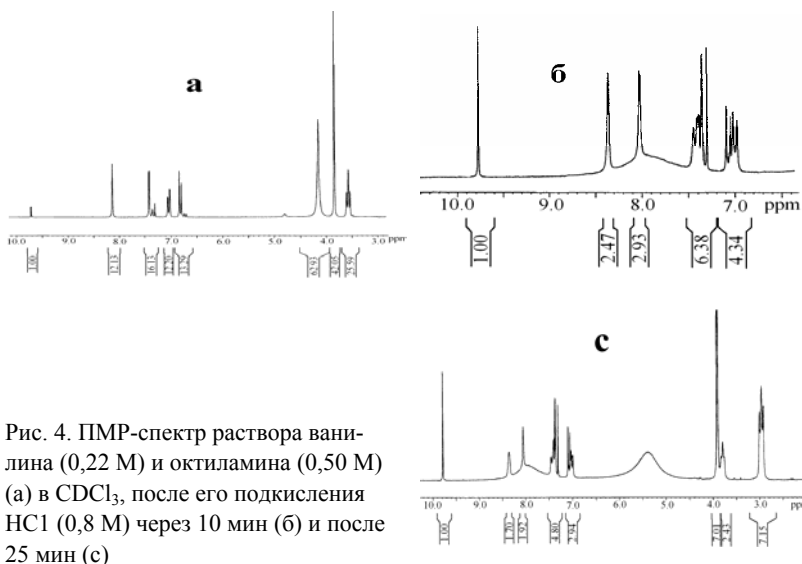
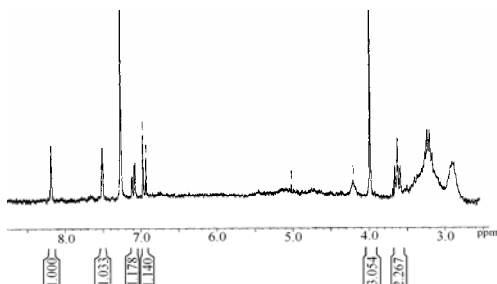
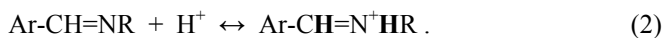


Рис. 4. ПМР-спектр раствора ванилина (0,22 М) и октиламина (0,50 М) (а) в CDCl_3 , после его подкисления HCl (0,8 М) через 10 мин (б) и после 25 мин (с)



Очевидно, что эти два протона с сигналами 8,02 и 8,36 м.д. в спектре (с) подвижны. Сигналы протонов H-C=N- группы после протонирования сдвинуты со значения 8,18–8,44 м.д. в область низкого поля на величину 0,2–0,4 для различных оснований Шиффа. Интенсивность обоих этих сигналов пропорционально уменьшается при увеличении времени контакта в кислой среде (рис. 4, б, с), и этот эффект доказывает, что эти сигналы принадлежат одному соединению, а не двум. Необ-

ходимо также отметить, что спектры (б) и (с) содержат сигналы ароматических и метоксильных протонов (3,88–3,91 м.д.) только двух соединений, ванилина и его аминопроизводного. И наконец, спектр содержит только два сигнала α -метиленовой группы октиламина (2,96 м.д.) и производного октиламина (3,79 м.д.).

Экстремальную зависимость коэффициента распределения ванилина от pH можно объяснить несколькими причинами. Уменьшение коэффициента распределения при pH более 9 объясняется кислотной диссоциацией фенольной группы ванилина (pK_a 8,2), что препятствует взаимодействию амина с фенольной и карбонильной группами. Уменьшение коэффициента распределения при pH меньше 7 может быть объяснено двумя причинами – протонирование аминогруппы (pK_b 3–4) в неактивную в реакциях (1), (2) форму или протонирование ацетат иона и конкурирующая экстракция уксусной кислоты.

Таким образом, способность монооктиламина реагировать с молекулой ванилина как по карбонильной, так и по фенольной группе обеспечивает уникально высокие коэффициенты распределения, а при использовании умеренных концентраций и высоких значений pH могут быть достигнуты высокие селективности при экстракции ванилина из продуктов окисления лигнинов. Окисление лигносульфонатов в ванилин в промышленности проводится в сильнощелочной среде, однако, вследствие повышения кислотности в процессе реакция масса может иметь pH 9 – 10, что вполне подходит для экстракции монооктиламином.

Литература

1. Encyclopedia of Chemical Technology; 2nd Ed., H.V. Mark, ed.; Interscience Publ., J.W. & Sons: N. Y. London; 1972; Vol. 21. P. 180–196.
2. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений Воронеж, 1992. 336 с.
3. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Кудряшев А.В., Гульбис Г.Р. // ЖПХ. Т. 69. №4. С. 580–582.
4. Камалдина О.Д., Массов Я.А. Получение ванилина из лигносульфонатов. М., 1959. 38 с.
5. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 154 с.
6. Смольская Е.Л., Стоянов Е.С., Егуткин Н.Л. // Известия АН ССР. Сер. Химия. 1991. Вып. 3. С. 593–599.
7. Culbertson, J.B. Factors affecting the rate of hydrolysis of ketimines // J. Am. Chem. Soc. 1951. P. 4818–4823.

ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

Н.А. Катровская, А.Ф. Гоготов

*Иркутский государственный технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия)*

E-mail: gendin@istu.edu

Гидролизный лигнин (ГЛ) по своим запасам в Иркутской области (по некоторым оценкам до 20 млн т) вполне сопоставим с другими видами отходов механической переработки древесины – корой, опилками и т.д. и отличается от них большей концентрированностью вблизи заводов-производителей и, как это не странно звучит, большей однородностью. С одной стороны, это позволяет сэкономить на транспортных перевозках к местам его переработки, а с другой стороны, в условиях практически полного отсутствия его утилизации, создает проблемы его хранения. В то же время ГЛ качественно и количественно по своему составу отличается от тех же опилок, содержащих по различным данным, до 20% минеральных примесей самого различного происхождения, например, пыли. Поэтому и методы его переработки и направления утилизации совершенно отличны от методов переработки других древесных отходов.

Многолетняя практика работы гидролизных заводов показала, что дилетантский путь его использования, т.е. применение без предварительной подготовки или «подработки» под конкретные цели, уже не имеет никакой перспективы. Простая дозировка и термическая обработка в присутствии инертных теплоносителей, например, битумов, показывает, что приемлемый результат достижим только при минимальной дозировке ГЛ – не более 10%. Применение «по аналогии» с древесными отходами также наталкивается на ряд специфических свойств гидролизного лигнина. Необходимо отметить две характерные особенности ГЛ:

1. Относительно высокое содержание неорганического гидролизующего агента, чаще всего серной кислоты (до 1,5% масс.);
2. Повышенное содержание ароматической компоненты в данной смеси природных полимеров.

Наличие серной кислоты существенно ограничивает сферы использования ГЛ, поскольку при термической переработке лигнина сера в виде ангидрида попадает в газовые выбросы производства и будучи производным сильной кислоты является агрессивным корродирующим агентом. С другой стороны, присутствующая в ГЛ серная кислота является эффективным консервантом и препятствует его биохимической трансформации при хранении в почве и на открытом воздухе. Наличие серы в виде сульфат-иона значительно осложняет перспективы утилизации ГЛ, например, как восстановителя в металлургии или компонента топливных смесей и композиций. Прямая отмывка кислоты требует весьма высокого расхода воды. Методы эффективной отмывки ГЛ от серо- и/или фосфорсодержащих примесей пока не обрели черты экономически целесообразной технологии. В то же время ГЛ, как органический материал, имеет большие перспективы для использования в качестве наполнителя различных полимерных композиций, а также как активный компонент различных пресс-композиций. В связи переходом к инновационным технологиям глубокой переработки древесины и резким расширением в ближайшие годы строительного бума и связанного с этим строительства предприятий по производству древесных плит различного назначения, возможности многотоннажного использования ГЛ существенно возрастают. Отсутствие вредных выделений из гидролизного лигнина после его проклейки и термического прессования открывают возможности его широкого применения в мебельном производстве. Возможности широкомасштабного использования ГЛ для получения разнообразных вспомогательных веществ как для сельского хозяйства, так и для буровой промышленности и производства самых разнообразных строительных материалов и смесей показаны в монографии М.И. Чудакова (последнее издание 1983 г.), однако за этот почти четвертьвековой период многие описанные технологии либо устарели морально и технически и не могут сейчас быть воспроизведены чаще всего по экологическим показателям. С другой стороны, заводы, на которых были созданы различные опытные производства, закрылись и/или распроданы в связи с «экономической реформой», либо эти производства оказались за пределами России. Одновременно, несмотря на существенный спад в последнее десятилетие объемов научных исследований в обсуждаемом направлении, связанный со значительной нерентабельностью гидролизного производства и закрытием в в обозре-

ваемый период многих гидролизных заводов в России, в литературе появились сообщения о новых путях использования ГЛ.

Во-первых, можно отметить, что подход к использованию данного продукта как бы глобализовался, т.е. исходной посылкой для разработки новых технологий является значительные запасы ГЛ как сырья;

во-вторых, предполагается, что скопившиеся запасы этого продукта необходимо утилизировать в короткий промежуток времени (3–10 лет);

в-третьих, методы переработки ГЛ в те или иные целевые продукты, должны соответствовать ужесточившимся экологическим требованиям, что на практике может означать значительное сужение ассортимента методов и технологий.

Сегодня можно с уверенностью обозначить те технологии, применение которых к утилизации ГЛ в современных условиях является малопродуктивным. Это, например, прямое нитрование азотной кислотой высокой концентрации, либо попытки получения активных углей путем пиролиза ГЛ, либо простое прессование ГЛ для получения топливных элементов. Вполне возможно, что без предварительной обработки применение ГЛ малоперспективно даже в таком направлении, как дорожное строительство, несмотря на огромную материалоемкость этой отрасли. В последние годы опубликованы данные о возможной перспективе применения ГЛ для выделения экстрактивных веществ, таких как канифоль, жирные кислоты, поскольку технический гидролизный лигнин содержит от 12 до 20% масс. этих веществ. Однако на пути данного процесса лежат сложности, связанные с конструкцией реактора-экстрактора, но эти сложности преодолимы, поскольку помимо экстрактивных веществ будет получаться порошкообразный продукт, который есть возможность размолоть до необходимой степени помола без комкования и слипания, свойственного исходному ГЛ. В связи с предстоящей широкой газификацией страны вновь может возникнуть потребность в получении одорирующих метилсернистых соединений, который ранее производились деметилированием технических лигнинов, в том числе и ГЛ. Некоторые модификации этого процесса позволят получать ценные мономеры для получения суперадгезивов, ингибиторов полимеризации, ионообменников и других ценных продуктов. Относительно высокая реакционная способность гидролизного лигнина в сравнении с опилками древесины, связана, конечно, с фенольной природой лигнина и позволяет рекомендовать ГЛ как перспективный и, главное, дешевый сорбент и комплексообразователь для изолирования

токсичных ионов тяжелых металлов из сточных вод и других технологических потоков различных производств, например, ртути, кадмия, хрома. Широкая сырьевая база позволит использовать ГЛ в указанном направлении однократно, без регенерации и утилизировать отработанный сорбент путем сжигания. Широко известны высокие сорбционные свойства ГЛ в отношении различной органики и болезнетворной микрофлоры, а также токсичных газов и промышленных отходов, например, хлорорганики. Широкое применение «Полифепана» – очищенного по сравнительно простой технологии ГЛ – позволит направить конкурирующий с ним продукт – активированный древесный уголь – для применения в других областях, например, в металлургию, производство кремния и т.д. В направлении производства «Полифепана» существуют большие перспективы, поскольку санитарное состояние большинства водоемов пресной воды и качество питьевой воды, исключая Байкал, как в России, так и во многих развивающихся странах ухудшается с каждым годом. И в этом направлении участие различных иркутских фирм предпочтительно, поскольку именно в Иркутске разработана оригинальная технология тонкой очистки ГЛ, пока не освоенная в других регионах страны и тем более за рубежом.

Вновь возрождается перспектива широкого применения процесса гидролиза растительного сырья, включая древесину, для получения сравнительно дешевого этилового спирта и, возможно, его производных – простых и сложных этиловых эфиров и т.п. – для повышения качества моторного топлива. Применение топливных композиций, содержащих продукты гидролиза углеводной составляющей растительного комплекса позволяет вовлечь в целевую переработку помимо древесных отходов и различные сельскохозяйственные отходы (солому, мелкие кустарники, кукурузную кочерыжку и т.д.) вместо повсеместно распространенного сжигания на полях. Применение мягкого гидролиза для утилизации сельхозотходов характерно для гидролизной промышленности Южной и Центральной Америки, США, Южной Европы и Китая и обеспечивает их относительную рентабельность.

Сульфатный способ производства целлюлозы является в настоящее время доминирующим не только в Иркутской области и России в целом. В связи с предстоящим резким сокращением в ближайшее десятилетие альтернативного сульфитного производства целлюлозы по экологическим требованиям, заметно сократится объем производства таких ценных для строительства, буровой промышленности и других

отраслей продуктов как лигносульфонаты. Их молекулярно-массовый и функциональный состав и, как следствие, реологические, поверхностно-активные и вяжущие свойства предопределяли их широкое применение в указанных выше отраслях. Поэтому актуальной задачей ближайших лет является переработка ГЛ в продукты, аналогичные по свойствам лигносульфонатам. Такие методики в научно-технической литературе уже существуют и необходима просто целевая привязка методик и технологий к тем или иным промышленным образцам ГЛ.

Таким образом, назрела необходимость в разработке и промышленной реализации экологически целесообразной комплексной программы переработки ГЛ с целью вовлечения данного продукта в промышленный оборот, что позволит главный экологический недостаток лесоперерабатывающих областей Сибири – громадные запасы ГЛ – превратить в очевидное сырьевое преимущество перед другими регионами и создать предпосылки для реанимации гидролизного производства и повышению его экономической целесообразности не только в Иркутской области – Бирюсинске, Тулуне и Усть-Илимске, но и по Сибирскому федеральному округу и России в целом.

ВЛИЯНИЕ ММР ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ВЫХОД ВАНИЛИНА ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ОКСИГИДРОЛИЗЕ

Г.П. Александрова, Н.А. Гизетдинова, А.Ф. Гоготов

Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск (Россия)

E-mail: alexa@irioch.irk.ru

ОАО «СибНИИ ЦБП» (Россия) E-mail: sibniicbp@blpk.ru

*Иркутский государственный технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия)*

E-mail: gendin@istu.edu

Получение низкомолекулярных соединений путем целенаправленной переработки лигнинов древесины – наиболее рациональный и перспективный путь утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности. Несмотря на принципиальную возможность получения

ванилина, сиреневого и протокатехового альдегидов и соответствующих ароматических оксикислот, эвгенола, изоэвгенола, ароматических оксикетонов, а также диметилсульфида, в промышленности к настоящему моменту реализованы только технологии получения ванилина и диметилсульфида. Ароматические альдегиды в принципе могут быть получены из любого лигнинсодержащего сырья, но наиболее оптимальным и экономически приемлемым сырьем для получения ванилина в промышленных условиях являются лигносульфонаты (Лсф), поскольку технология переработки исходной древесины в ароматические альдегиды существенно сложнее из-за отсутствия экономически целесообразных путей переработки углеводной составляющей. Существующее промышленное производство ванилина в мире основано на использовании в качестве сырья именно лигносульфонатов.

При переработке лигносульфонатов обращено внимание на зависимость выхода целевого продукта от степени сульфонирования лигнина. Этот вывод вполне объясним с позиций механизма расщепления Лсф, когда окислению боковой цепочки до альдегидной группы предшествует процесс десульфуризации с образованием свободных спиртовых групп, что является одним из факторов, благоприятствующих повышению выхода ванилина. Другим фактором, влияющим на выход ванилина при щелочном оксигидролизе является степень полимеризации исходного Лсф. Теоретически вполне очевидно, что более низкая молекулярная масса исходного лигнина должна обеспечить более высокий выход целевого продукта оксигидролиза. О влиянии молекулярной массы Лсф на выход ванилина нельзя сделать окончательного вывода, установлено лишь, что на выход ванилина отрицательно влияет резкое ее повышение. В работе различных сульфит-целлюлозных предприятий вполне естественны различия в технологии сульфитной делигнификации, определяемые как различной сырьевой базой каждого предприятия, видом основания варочного щелока, так и другими объективными и субъективными причинами, поэтому молекулярные массы лигносульфонатов различных комбинатов должны значительно различаться. Целью настоящей работы является сравнительный анализ молекулярных масс Лсф Котласского, Соликамского и Сясьского ЦБК методами вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии.

В работе использованы технические лигносульфонаты (концентраты бардяные жидкие, КБЖ) Соликамского, Сясьского и Котласского ЦБК с содержанием сухих веществ 43,6; 50,6 и 44,0% соответственно.

Для определения молекулярной массы Лсф методом вискозиметрии [5] использовали капиллярный стеклянный вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм, постоянная вискозиметра $K=0,009196$. Концентрация растворов для измерений 1–5%, температура 20 °С, растворитель – дистиллированная вода.

Гель-проникающую хроматографию Лсф выполняли на колонках с гелями ЛН-20 и сефадексом G-75 в диметилсульфоксиде. Для определения молекулярно-массового распределения Лсф использовали смесь сефадексов G-200, G-100 и G-75 в соотношении 50 : 25 : 25. Диаметр колонки 20 мм, высота столба геля 40 см. Для подавления полиэлектролитного эффекта при элюировании применяли буфер с pH 6,2 следующего состава: 1,0 М NaCl+0,00546 М NaH_2PO_4 +0,018 М NaOH [6]. Детектирование Лсф осуществляли путем измерения поглощения фракций при 280 нм. Для калибровки колонки использовали декстран-блау (ММ 2 000 000) и ванилин (ММ 152), с их помощью был определен исключенный объем $V_0=26,0$ мл и внутренний объем геля $V_u = 96,2$ мл. Объем удерживания вещества V_e определяли по максимуму дифференциальной кривой на хроматограмме.

Щелочной оксигидролиз лигносульфонатов проводили в автоклаве емкостью 250 мл, изготовленном из нержавеющей стали, снабженном манометром и игольчатым вентилем для регулировки расхода подаваемого на варку кислорода. Объем реакционной смеси составлял 50 мл, количество лигносульфонатов в пересчете а.с. вещество 13,5 г, щелочи 4,5 г (соотношение едкого натра и лигносульфонатов 1 : 3). Условия оксигидролиза: температура 150 °С, время – 3,0 ч, избыточное давление кислорода 8 атм. Выделение ванилина из реакционной смеси и его количественное определение проводили по известным методикам. При изучении влияния молекулярной массы Лсф на выход ванилина, Е. Ханс установил, что при окислении сульфитных щелоков воздухом в присутствии сульфата меди высокомолекулярные фракции с ММ более 65000 дают выход ванилина (11,9%) меньший, чем низкомолекулярные с ММ менее 6000 (13,3%). Использование средних фракций с ММ 6000–65000 позволило получить еще более высокий выход ванилина – 14,9%. С.А. Сапотницкий предположил, что снижение молекулярной массы Лсф положительно влияет на выход ванилина: с уменьшением молекулярной массы Лсф уменьшается и степень полимеризации продуктов оксигидролиза, а значит, и количество кислотонерастворимых смол, способных необратимо сорбировать ванилин, что приводит к дополнительному повышению выхода ванилина.

Выбирать сырье с требуемой степенью полимеризации можно, руководствуясь его предысторией, учитывая параметры варки целлюлозы, в ходе которой они были получены, например, употребляя щелока от варки мягкой целлюлозы, в которых степень полимеризации Лсф будет ниже, а также используя параметры упаривания концентратов, предотвращающие избыточную конденсацию лигносульфонатов. По результатам вискозиметрического анализа наиболее подходящими из исследованных для получения ванилина являются концентраты Сясьского комбината со средневязкостной молекулярной массой M_v 108400Д, более высокомолекулярные Лсф Соликамского завода (M_v 331900Д) потребуют более жестких условий оксигидролиза. При использовании геля ЛН-20, позволяющего зафиксировать наличие высоко- и низкомолекулярных фракций, установлено, что все концентраты являются преимущественно высокомолекулярными, для них была определена доля полимерной части концентратов, которая составила для Котласского 99,3%, для Сясьского 94,3%, Соликамского 87,1%. Результаты, представленные в табл.1, показывают, что исследованные образцы технических Лсф имеют очень высокие значения молекулярных масс, что хорошо согласуется с данными Дж.Турунена. Среднемассовые и среднечисловые молекулярные массы исследованных Лсф варьировали в интервалах 221700–242600Д и 131500–77000 Д соответственно. Все препараты полидисперсны, поскольку степень полидисперсности препаратов, оцененная как отношение M_w / M_n варьировала от 1,69 до 3,15, причем наиболее широкое распределение ММ имел образец Соликамского Лсф. Степень полидисперсности хорошо коррелирует с данными ГПХ на геле ЛН-20 по определению доли полимера в концентратах. При анализе интегральных кривых ММР установлено, что доля полимера, имеющего молекулярную массу более 200 кД варьируется в интервале 41,4–53,8%, доля полимера с ММ более 300кД составляет 22,8–33,5% (табл. 2). Сопоставление результатов двух независимых методов определения молекулярных масс показывает, что наиболее высокомолекулярным и в то же время более полидисперсным является Лсф Соликамского комбината, остальные Лсф имели более низкую молекулярную массу и меньшую полидисперсность. Исследованные образцы Лсф были подвергнуты щелочному оксигидролизу в условиях, моделировавших промышленный процесс на Сясьском комбинате. Анализ результатов по выходу ванилина из лигносульфонатов с различными молекулярно-массовыми характеристиками показал, что в одинаковых условиях наибольшее количество ванилина получено из

Лсф Сясьского комбината, имеющего наименьшую средневязкостную и среднемассовую молекулярные массы – 12,4%. Для Лсф Котласского ЦБК выход составил 11,4%, для Лсф Соликамского ЦБК – 9,8%.

Таким образом, установлено, что для оптимизации процесса получения ванилина необходимо выбирать сырье с учетом анализа молекулярно-массового распределения. В случае использования для получения ванилина Лсф с более высокой степенью полимеризации условия щелочного гидролиза должны быть изменены в сторону либо ужесточения режима варки и должно быть подано значительно большее количество окислителя, либо необходимо применение катализаторов. Из сырья с меньшим значением степени полимеризации можно ожидать более высокого выхода ванилина. Степень полимеризации сырья можно регулировать, используя щелока от варки мягкой целлюлозы, в которых СП Лсф будет ниже, а также параметрами упаривания концентратов, предотвращая избыточную конденсацию лигносульфонатов. Наиболее подходящими для получения ванилина являются концентраты Сясьского комбината, более высокомолекулярные Лсф Соликамского завода потребуют более жестких условий оксигидролиза или применения катализаторов.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики лигносульфонатов различного происхождения

Показатель	Соликамский	Сясьский	Котласский
Вязкость характеристическая	0,14	0,08	0,10
Средневязкостная молекулярная масса	331900	108400	169400
Степень полимеризации	1843	602	941
Доля полимера (по LH-20)	87,1	94,3	99,3
Среднемассовая молекулярная масса	242600	220500	221700
Среднечисловая молекулярная масса	77000	108100	131500
Степень полидисперсности	3,15	2,02	1,69
Выход ванилина, %	6,7	8,5	7,6

Таблица 2. Молекулярно-массовое распределение лигносульфонатов

Образец	Доля полимера с массой, %				
	>50 кД	>100 кД	100–200 кД	200–300 кД	>300 кД
Соликамский	16,9	29,8	21,8	19,4	29,0
Сясьский	13,2	23,3	22,9	20,3	33,5
Котласский	8,5	20,0	38,6	18,6	22,8

ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ МОНОМЕРНЫХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

**К.Г. Боголицыц, А.Н. Шкаев, Н.Л. Иванченко, Е.Ф. Потапова,
Н.В. Шкаева**

*Архангельский государственный технический университет,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)
Email: shkaev@agtu.ru; shkaev@atknnet.ru*

Для исследования процессов сольватации в настоящее время используется большое число методов. Часть из них позволяет определить состав сольватной оболочки, например, по спектральным или калориметрическим данным. Другие основаны на изучении подвижности сольватированных частиц. К ним можно отнести кондуктометрию, метод меченых атомов и вольтамперометрию [1]. Естественно, что ни один из методов не обладает универсальностью, чтобы дать полное описание такого сложного процесса, как сольватация. Тем не менее вольтамперометрия, с нашей точки зрения, обладает рядом преимуществ, по сравнению с остальными методами. Достаточная простота в конструкции аппаратуры и высокая точность измерения экспериментально определяемых величин: силы тока и потенциала, делают этот метод одним из самых надежных и точных для определения коэффициентов диффузии различных частиц в растворах. К тому же, в отличие от кондуктометрии, вольтамперометрия может быть использована для исследования неионизированных частиц. Такими частицами в кислой среде являются молекулы модельных соединений структурного звена лигнина. На основании полученных значений коэффициентов диффузии, можно оценить объем сольватированных частиц и толщину сольватной оболочки в различных растворителях. Эти данные могут дать полезную информацию для более полного представления о механизме и кинетике процессов протекающих в смешанных растворителях, которые находят широкое применение, в том числе, и как делигнифицирующие агенты.

Применение вращающегося электрода позволяет значительно увеличить чувствительность вольтамперометрического метода за счет

уменьшения толщины диффузионного слоя и увеличения диффузионного потока деполяризатора к электроду. Кривые ток-напряжение при постоянной скорости вращения для неосложненного быстрого переноса заряда похожи на полярограмму. Максимумы, характерные для вольт-амперных кривых, снятых на стационарных электродах, исчезают на вращающихся электродах. Это объясняется тем, что поверхность электрода в форме диска, вращающегося в жидкости, является равнодоступной в диффузионном отношении. Кроме того, уменьшается диффузионный слой, а сила тока на вращающемся электроде быстро стабилизируется, что способствует установлению равновесия между скоростью диффузии и скоростью электрохимической реакции.

Целью работы явилось определение коэффициентов диффузии гваякола, ванилина, ацетованилона и α -гваяцилпропанола в водно-этанольной среде (0–90% об.) для оценки величины сольватации во всем диапазоне смешанного растворителя.

Вольтамперметрические кривые были сняты на анализаторе «Экотест-ВА» в трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом – стеклоуглеродная ячейка, рабочим электродом – платиновый дисковый электрод с площадью поверхности $0,95 \text{ мм}^2$. Влияние материала электрода, скорости развертки потенциала и скорости вращения рабочего электрода на потенциал полувольтны окисления рассмотрено в работах [2, 3], где установлено, что значения потенциала полувольтны зависят от материала электрода, вследствие, адсорбционных процессов и отличия в механизме электроокисления на поверхности электрода, и скорости развертки потенциала. В качестве фоновой электролита использовали хлорид тетраметиламмония с концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$. Концентрация гваякола во всех измерениях была постоянной и составляла $0,001 \text{ моль/л}$. Исследуемые растворы подкисляли соляной кислотой до $\text{pH}=2$. Измерения проводили при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Требования соблюдения ламинарности и отсутствия естественной конвекции необходимые условия [4], так как все уравнения для вращающегося дискового электрода справедливы только для ламинарного потока жидкости, который должен поддерживаться при числе Рейнольдса $\text{Re} \approx 10 \div 10^4$, нами был выбран диапазон скоростей вращения электрода от 65 до 212 рад/с, который удовлетворяет условиям ламинарности потока жидкости и находится в диапазоне $\text{Re} \approx 600 \div 5300$.

В случае, когда ток контролируется исключительно скоростью массопереноса к электроду, применимо уравнение:

$$I_{пред} = 0,62 \cdot n \cdot A \cdot F \cdot c_o \cdot D^{2/3} \cdot \nu_k^{-1/6} \cdot \omega^{1/2},$$

где A – площадь вращающегося дискового электрода, $см^2$; c_o – концентрация субстрата в объеме раствора, $моль/см^3$; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; D – коэффициент диффузии, $см^2/с$; ν_k – кинематическая вязкость, $см^2/с$; ω – угловая скорость вращения, $рад/с$.

Из уравнения следует, что измерения на вращающемся дисковом электроде могут дать информацию о числе электронов, участвующих в электрохимической реакции на электроде, коэффициентах диффузии, концентрации растворенного вещества и кинематической вязкости раствора, если известны остальные параметры [4]. Для определения коэффициентов диффузии определяли $I_{пред}$ непосредственно из вольтамперной кривой для каждой скорости вращения электрода; кинематическую вязкость раствора принимали равной вязкости смешанного растворителя по литературным данным [5].

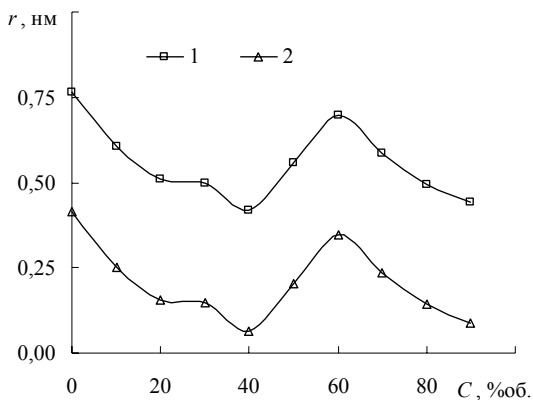
Предельный ток в сильной степени зависит от скорости вращения электрода [4], но полученные значения коэффициентов диффузии не должны зависеть от скорости вращения электрода. Однако, полученные экспериментальные значения коэффициентов диффузии как для гваякола, так и для других модельных соединений лигнина, заметно снижаются с увеличением скорости вращения электрода в диапазоне скоростей до 167 рад/с. Из полученных зависимостей следует, что коэффициенты диффузии, по нашему мнению, достаточно точно можно определять при скоростях вращения, больших 167 рад/с, так как в этой области коэффициенты диффузии практически не зависят от скорости вращения электрода.

По полученным данным построены зависимости коэффициентов диффузии модельных соединений лигнина от концентрации этанола в растворе при электрохимическом окислении на вращающемся платиновом электроде при разных скоростях вращения электрода. На кривой зависимости коэффициента диффузии гваякола от состава смешанного растворителя в области концентрации 40% об. этилового спирта наблюдается максимум, а в области концентрации 30 и 60% об. этилового

спирта минимумы. Данное явление, вероятно, можно объяснить перестройкой сольватной оболочки, которая происходит при переходе от водных растворов к более концентрированным спиртовым растворам. Аналогичная картина наблюдается и для других соединений, но происходит сдвиг максимумов и минимумов на кривой.

По уравнению Стокса–Эйнштейна были получены теоретические значения коэффициентов диффузии гваякола, ванилина, ацетованилона и α -гваяцилпропанола в исследуемых растворах. Рассчитанные по уравнению Стокса–Эйнштейна коэффициенты диффузии для молекулы гваякола превышают значения, вычисленные из экспериментальных данных для всех скоростей вращения дискового электрода. По нашему мнению, разница между этими значениями вызвана образованием сольватной оболочки. Так, например, в водном растворе молекулы гваякола сильно сольватированы, по мере увеличения объемной доли этилового спирта в водном растворе степень сольватации ослабевает и при достижении критического значения около 40% об., становится минимальной. Происходящая перестройка сольватной оболочки приводит к увеличению радиуса сольватированных частиц и при 60% об. достигает максимума, затем снова происходит понижение радиуса сольватированных частиц. Подобные зависимости наблюдаются так же для ванилина, ацетованилона и α -гваяцилпропанола, с той лишь разницей, что минимальная степень сольватации наблюдается в интервале от 50 до 60 % об.

Влияние концентрации этилового спирта на радиус сольватной оболочки на примере молекулы гваякола (коэффициенты диффузии определялись при скорости вращения электрода 167 рад/с) : 1 – экспериментальное значение радиуса сольватированной частицы; 2 – величина сольватной оболочки



Литература

1. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л., 1973. 376 с.
2. Bogolitsyn K.G., Ivanchenko N.L., Shkaev A.N. Voltammetry of lignin model compounds // 8th European Workshop on Lignocellulose and Pulp. 2004. August 22–25 (Riga/Latvia). P. 219–220.
3. Боголицын, К.Г., Иванченко Н.Л., Потапова Е.Ф., Шкаев А.Н. Исследование влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 11–14.
4. Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1 / под ред. М. Байзера и Х. Лунда. М., 1988. 470 с.
5. Справочник химика. Т. 1. М.–Л., 1965. 1008 с.

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ЛИГНИНАХ И ЛИГНОСУЛЬФОНАТАХ

Н.В. Мелех, Л.А. Алешина, И.С. Гелес

*Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия (Россия)
E-mail: natalie_melekh@mail.ru*

В работе исследовались образцы гидролизного лигнина, диоксанлигнина и лигносульфоната. Рентгенографирование образцов производилось на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-4 с использованием Cu и Fe K_α излучений.

Кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исследованными образцами показаны на рисунке 1.

Как видно из рисунка, дифракционные картины гидролизного лигнина и лигносульфоната подобны друг другу и характеризуют полностью аморфный материал. На рентгенограмме лигносульфоната имеется небольшой перегиб в области малых углов рассеяния. На рентгенограмме диоксанлигнина максимум более узкий, и присутствуют слабые отражения от кристаллической фазы.

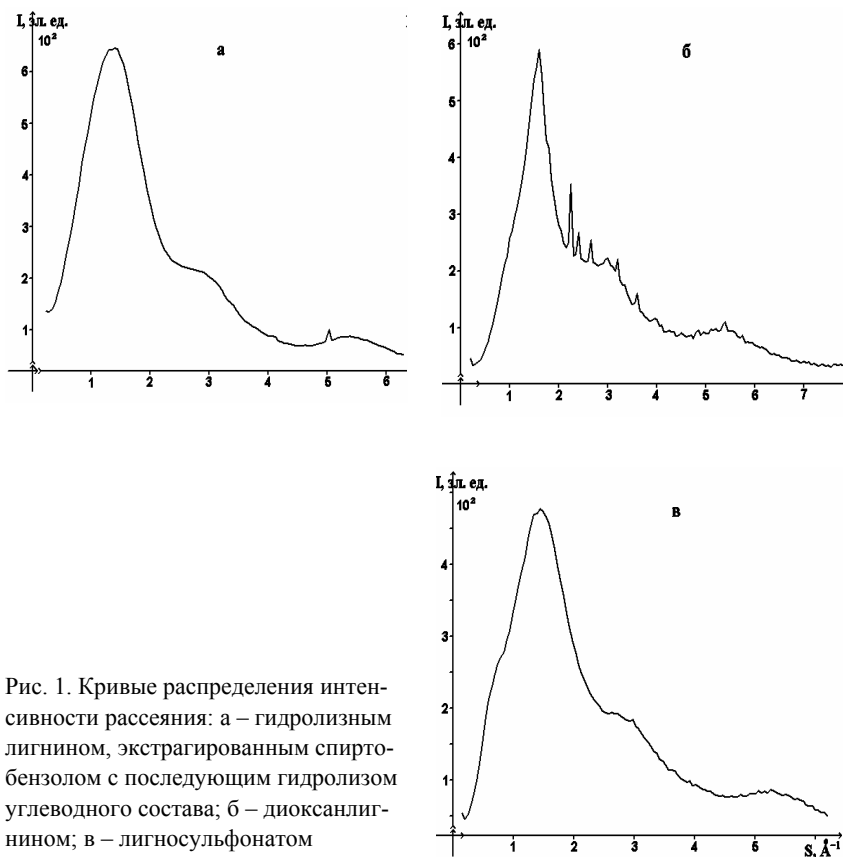


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния: а – гидролизным лигнином, экстрагированным спирто-бензолом с последующим гидролизом углеводного состава; б – диоксанлигнином; в – лигносульфонатом

Исследуемые образцы имеют изотропные дифракционные картины. Для них был произведен расчет кривых распределения парных функций $D(r)$, характеризующих распределение электронной плотности материала (рис. 2). При расчете использовались данные о составе изучаемого материала, приведенные в таблице 1. Здесь же указаны полученные значения электронной плотности ρ_e .

Таблица. 1. Состав исследуемых образцов в атомных долях и электронная плотность исследованных материалов ρ_e (число электронов на $\text{\AA}^3$)

Образец	ρ_e (эл/ $\text{\AA}^3$)	C	O	H	S	Na
Гидролизный лигнин, экстрагированный спирто-бензолом с последующим гидролизом углеводного состава	0,31	6,0	2,008	6,46	—	—
Диоксанлигнин	0,5	6,0	1,99	7,01	—	—
Лигносультфонат	0,57	6,0	2,82	3,88	0,47	0,47

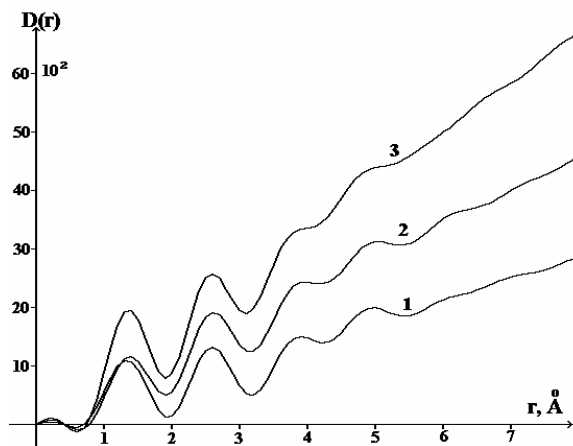


Рис. 2. Кривые распределения парных функций для гидролизного лигнина, экстрагированного спирто-бензолом с последующим гидролизом углеводного состава (1), диоксанлигнина (2) и лигносультфоната (3)

На всех трех кривых $D(r)$ положения максимумов совпадают. Различие в наклоне кривых связано с различием как состава, так и электронной плотности образцов. Наибольшую электронную плотность имеет лигносультфонат, наименьшую — гидролизный лигнин.

Из экспериментальных кривых парного взаимодействия атомов для образцов гидролизного лигнина и диоксанлигнина методом Уоррена-Финбака был произведен расчет характеристик ближнего порядка: радиусов координационных сфер, их дисперсий и координационных чисел. Указанные характеристики сравнивались с аналогичными данными, рассчитанными для моделей соединения фенилпропановых единиц, предпо-

ложительно входящих в состав макромолекулы лигнина и показанных на рисунке 3. Кратчайшее расстояние С-С в моделях было положено равным 1,39 Å, С-О – 1,43 Å. Рассматривались плоские конфигурации.

Из таблицы 2 можно сделать следующие выводы. Уменьшение радиуса первой координационной сферы С-С₁ и завышение числа атомов на этой сфере в обоих образцах можно объяснить тем, что, кроме пар С-С, нужно учитывать еще и вклад пар атомов С-Н и О-Н, что не было сделано при проведении теоретических расчетов. Радиус первой сферы С-О₁ для обоих образцов несколько выше, чем для моделей (особенно для диоксанлигнина). Координационные числа совпадают с данными для модели диарилпропандиола (1). Однако радиус сферы С-С₂ для гидролизного лигнина практически равен таковому для модели пинорезинола (3), а число атомов на ней близко к среднему значению между обеими моделями. В диоксанлигнине радиус сферы С-С₂ практически совпадает с аналогичным расстоянием в модели (1), но координационное число резко завышено. Расстояние С-О₂ для обоих образцов несколько выше, чем теоретическое. Координационное число Nc-о₂ у гидролизного лигнина совпадает с таковым, рассчитанным для модели 3, а у диоксанлигнина – с рассчитанным для модели 1. Завышение координационных чисел на последующих сферах можно объяснить тем, что при проведении теоретических расчетов рассматривались лишь отдельные димерные структуры без учета их упаковки в макромолекуле лигнина. Проведенный анализ рентгенографических данных подтверждает предположение о том, что в лигнине присутствуют различным образом связанные фенилпропановые единицы.

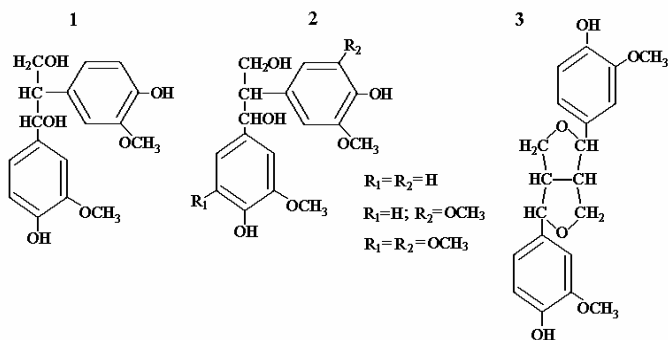


Рис. 3. Схемы строения отдельных структурных единиц в макромолекуле лигнина: 1, 2 – диарилпропандиолы, 3 – пинорезинол

Таблица 2. Характеристики ближнего порядка для образцов гидролизного лигнина и диоксанлигнина в сравнении с таковыми для моделей соединения фенилпропановых единиц в макромолекуле лигнина

Расчет на основе эксперимента							Теоретические модели					
тип связи	гидролизный лигнин			диоксанлигнин			рис. 3 (1)			рис. 3 (3)		
	$r_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	$r_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$\sigma_{ij}, \text{\AA}$	тип связи	$r_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	тип связи	$r_{ij}, \text{\AA}$	$N_{ij}, \text{ат.}$
C-C ₁	1,26	1,58	0,17	1,25	1,48	0,06	C-C ₁	1,39	0,71	C-C	1,39	0,6
							C-O	1,43	0,47	C-O	1,42	0,1
							C-O			C-O	1,43	0,5
							C-O			C-O	1,47	0,1
							C-C	1,54	0,24	C-C	1,54	0,35
C-O ₁	1,49	0,55	0,38	1,53	0,61	0,25	C-O ₁	1,46	0,65	C-O	1,46	0,96
							C-O	2,10	0,18			
							C-C	2,18	0,12	C-O	2,37	0,2
							C-O	2,23	0,06	C-C	2,41	0,7
							C-C	2,24	0,12			
C-C ₂	2,36	0,86	0,09	2,10	2,30	0,0	C-C ₂	2,16	0,56	C-C	2,40	0,97
							C-C	2,41	0,71	C-O	2,44	0,4
							C-O	2,44	0,47	C-C	2,48	0,2
C-O ₂	2,48	0,55	0,09	2,52	1,10	0,12	C-O ₂	2,42	1,0	C-O	2,45	0,55
							C-C	2,54	0,24	C-C	2,54	0,3
							C-C	2,75	0,06	C-C	2,78	0,3
							C-C	2,78	0,35			
C-C ₃	2,66	2,69	0,28	2,65	4,33	0,34	C-C ₃	2,69	0,65	C-C	2,66	0,6
							O-O	2,83	0,33	C-O	2,81	0,1
							C-C	2,86	0,12	O-O	2,83	0,33
							C-C	2,89	0,06	C-C	2,85	0,1
							O-O	3,05	0,17	C-C	2,86	0,1
							C-C	3,08	0,12	C-O	2,86	0,1
							C-C	3,2	0,06	C-C	2,95	0,1
										C-C	3,05	0,1
C-C ₄	2,97	3,66	0,49	2,96	3,77	0,08	C-C ₄	2,93	1,25	C-C	2,86	1,26

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН, ВЫЗЫВАЮЩИХ ОШИБКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КИСЛЫХ ГРУПП ЛИГНИНА МЕТОДАМИ КОНДУКТОМЕТРИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Н.В. Шкаева, К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев

*Архангельский государственный технический университет,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)*

Email: shkaev@agtu.ru; shkaev@atknet.ru

В последнее время значение кондуктометрических измерений и кондуктометрического титрования как методов электрохимического анализа постоянно снижается, так как величина электропроводности является неселективной характеристикой состава раствора, объединяющей электропроводящие свойства всех присутствующих в растворе ионов [1]. Тем не менее для анализа кислых функциональных групп лигнина часто применяется метод кислотно-основной кондуктометрии [2]. Недостатком обычной кондуктометрии является необходимость использования концентрированных растворов титрантов, чтобы уменьшить влияние разбавления на электропроводность. Нами было исследовано методом обратной кондуктометрии с гладкими платиновыми электродами и потенциометрии определение кислых групп у ванилина, как одного из модельных соединений структурного звена лигнина. Был обнаружен ряд особенностей, а именно: метод кондуктометрии в зависимости от взятого на анализ количества ванилина дает некоторую систематическую погрешность в определении кислых групп (10–20%) [3]. Методика кондуктометрического титрования кислых групп аналогична, используемой авторами [2], отличие заключается, в применении кондуктометра с погружаемыми электродами и одновременной регистрацией значения pH раствора. Для получения раствора навеску модельного соединения, переносили в электролитическую ячейку и растворяли в 0,1 н растворе NaOH, и титровали 0,8 М HCl. Результаты представлены на рисунках 1 и 2. Погрешность 1%, которая характерна для методов кондуктометрии и потенциометрии, согласно авторам [2], наблюдается лишь в случае холостого титрования раствора NaOH сильной кислотой. Например, если взято на титрование 0,0763 г ванилина, то по данным титрования получилось 0,0876 г, что на 15% больше. При этом точки эквивалентности на кривых по-

тенциометрического и кондуктометрического титрования совпадают. Каталитическое влияние поверхности платинового электрода в данном процессе исключено, это доказывается тем, что потенциометрическое титрование, проведенное с таким же количеством ванилина, без платинового электрода дает точно, такую же кривую титрования, т.е. ту же самую ошибку в 15%. Хроматографический анализ раствора после титрования показал, что в растворе находится только ванилин, в том же самом количестве, в каком он был взят для титрования, что указывает на то, что на результаты титрования не сказываются процессы окисления, которые в случае ванилина должны были бы дать либо ванилиновую кислоту либо диванилин. Использовали хроматограф «Стайер» с спектрофотометрическим детектором НПКФ «Аквилон», состав элюента для хроматографирования в объемных %: ацетонитрил – 25; уксусной кислоты – 1; остальное вода [4]. Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 1–2) показал, что в процессе обратного титрования щелочного раствора ванилина, оттитровывается большее количество кислых групп, чем должно быть.

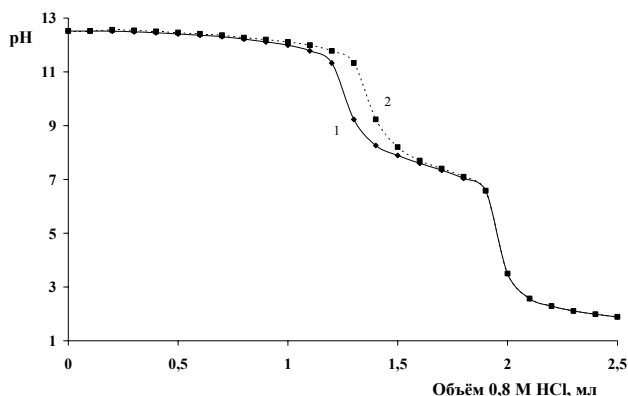


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования щелочного водного раствора ванилина (1 – экспериментальная; 2 – теоретически рассчитанная)

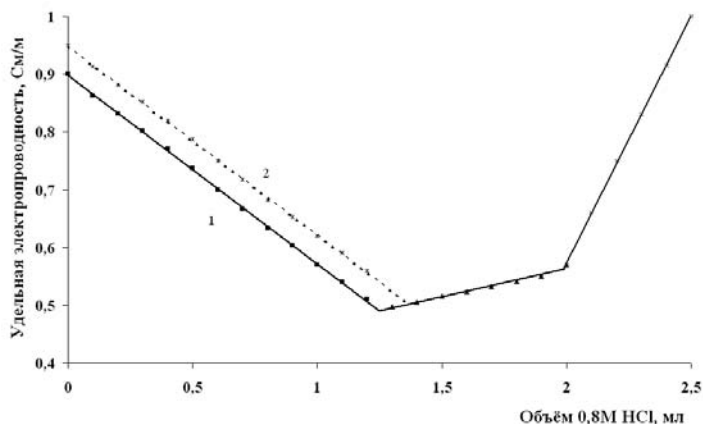


Рис. 2. Кривая кондуктометрического титрования щелочного водного раствора ванилина (1 – экспериментальная; 2 – теоретически рассчитанная)

Данное явление не связано с процессами окисления, из чего можно сделать вывод о том, что это связано с равновесными процессами, например, енолизацией. При ознакомлении с ранними работами, при титровании модельных соединений лигнина в щелочных водно-ацетоновых средах было установлено, что в присутствии ацетона всегда выделяется больше титруемых групп, чем в водной среде, и тем больше, чем больше в растворе ацетона. Закисом [2] было отмечено, что при титровании ванилина в водной щелочи расходуется теоретически необходимое количество кислоты, в то время как при титровании в 50-%-ном ацетоне результат получается явно завышенным. Этот факт объяснялся тем, что ацетон взаимодействует с разбавленной щелочью (LiOH), что можно объяснить его способностью к кето-енольной таутомерии. Было установлено, что при обратном титровании фенольных и кислотных групп лигнинов в присутствии ацетона результаты всегда будут завышенными. Абсолютная ошибка зависит как от концентрации ацетона в данном объеме, так и от его абсолютного количества, т.е. от объема титровальной ячейки. Необходимо также иметь в виду влияющие на степень енолизации ацетона изменения концентрации свободной щелочи во время титрования.

Авторы [2], также приводят кривые высокочастотной кондуктометрии, как пример надежного метода определения кислых групп различной кислотности. Это доказывается на примере исследования большого количества модельных соединений, при этом особо указывается на то, что при обратном титровании этих соединений (ванилин, ванилиновый спирт, ацетованилон, бензойная кислота, оксибензойная кислота и др.) расходуется теоретически необходимое количество кислоты. Однако авторы не указывают, при каком начальном значении pH проводились их исследования. Нами было установлено, что при начальном значении pH выше 12 в случае с ванилином и с некоторыми другими модельными соединениями структурного звена лигнина всегда будет наблюдаться завышенное количество оттитрованных кислых групп [3], при этом, чем выше начальное значение pH, тем больше величина относительной ошибки. Более высокое начальное значение pH может получаться не только при дополнительном введении щелочи, но и при взятии меньшего количества ванилина на титрование. Таким образом, на определение кислых групп лигнина методом обратного титрования может влиять начальное значение pH раствора. Если pH больше 12, то будет определяться большее количество кислых групп. Данный процесс, вероятно, связан с енолизацией карбонильных групп, о чем косвенно могут свидетельствовать опыты с модельными соединениями структурного звена лигнина.

Литература

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М., 2003. 592 с.
2. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 230 с.
3. Боголицын К.Г., Шкаева Н.В., Шкаев А.Н. Особенности определения кислых групп модельных соединений лигнина в водной среде методом кондуктометрии // Физикохимия лигнина: материалы международной конференции. Архангельск, 2005. С. 267–268.
4. Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Почтовалова А.С., Шкаев А.Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография фенольных компонентов сточных вод ЦБП / ИВУЗ // Лесной журнал. 2003. №4. С. 116–122.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С НИТРИТОМ НАТРИЯ

Л.А. Песьякова, Ю.Г. Хабаров

*Архангельский государственный технический университет,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)
Email: khabarov@agtu.ru*

Нитриты и азотистая кислота являются реагентами, которые очень широко используются в органической химии при синтезе соединений различных классов [1, 2], а также в качестве аналитического реагента при определении как органических, так и неорганических соединений [3].

Вопросы использования нитритов в химии древесины отражены в ряде публикаций [4]. Нитрозированный лигнин оказывает благоприятное воздействие на процесс гипохлоритной отбелики целлюлозы [5]. Известны предложения использовать нитритные обработки в схемах отбелики целлюлозы [6], окисления гидролизного лигнина [7], при синтезе комплексонов лигносульфоновых кислот (ЛСК) с катионами биогенных металлов [8, 9]. Аналитические возможности азотистой кислоты используются при анализе лигнинов как в лигноцеллюлозных материалах, так и в жидких средах [10, 11].

Реакция нитрозирования обычно протекает в кислой среде и сопровождается появлением в молекуле органического соединения нитрозогрупп, которые и отвечают за фотометрический эффект, применяемый в аналитической химии. Нитрит-нитратные обработки лигносульфонатов с целью их модификации проводятся при повышенных температурах.

Нами установлено, при проведении электрохимической обработки раствора лигносульфонатов в присутствии нитрита натрия происходит образование сильно окрашенных продуктов (рис. 1). Спектры 2 и 3 записаны после электрохимической реакции при напряжении 11 В и продолжительности 15 мин.

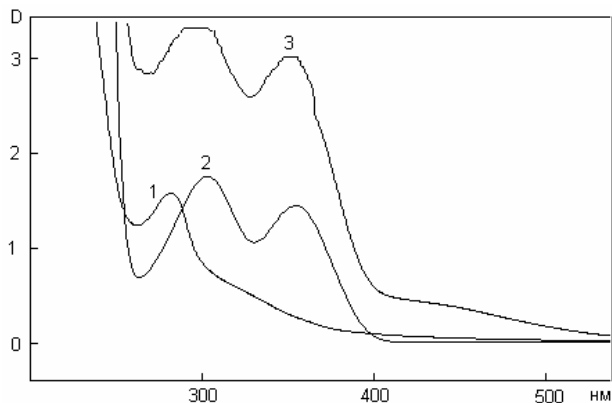


Рис. 1. Электронные спектры растворов исходных лигносульфонатов (1), нитрита натрия (2) и смеси лигносульфонатов и нитрита натрия (3)

Интенсивность окраски зависит от ряда факторов (напряжения, расхода нитрита натрия, продолжительности электрохимической обработки), влияние которых на фотометрический эффект изучено с помощью планированного эксперимента, при реализации которого был выполнен ротатабельный композиционный план 2-го порядка.

При его осуществлении в качестве переменных факторов были выбраны: напряжение (X_1), концентрация раствора нитрита натрия (X_2). Напряжение изменяли в интервале от 5 до 13 В, а концентрацию раствора нитрита натрия – от 1 до 7%. Электрохимическую обработку проводили с использованием платиновых электродов в бездиафрагменной ячейке. Продолжительность обработки составляла 5, 10 и 15 мин. Выходным параметром была выбрана оптическая плотность при 430 нм. По истечении заданной продолжительности реакции определяли оптическую плотность раствора при 430 нм.

На основе полученных данных с помощью метода наименьших квадратов были вычислены коэффициенты полиномов 2-го порядка:

$$D_5 = 0,375 + 0,0533 X_1 + 0,0285 X_2 - 0,0155 X_1^2 - 0,0177 X_2^2 + 0,0025 X_1 X_2;$$

$$D_{10} = 0,434 + 0,0322 X_1 + 0,0133 X_2 - 0,0185 X_1^2 - 0,0122 X_2^2 - 0,008 X_1 X_2;$$

$$D_{15} = 0,439 + 0,0045 X_1 + 0,0019 X_2 - 0,0194 X_1^2 - 0,0069 X_2^2 - 0,0116 X_1 X_2.$$

Средняя относительная погрешность аппроксимации оптической плотности составила 4,4; 3,5 и 2,5% (для продолжительности реакции 5, 10 и 15 мин, соответственно). На рисунке 2 представлены поверхности отклика – зависимости оптических плотностей от переменных факторов при различных продолжительностях проведения реакции.

С увеличением продолжительности реакции характер зависимости меняется. При 5 мин проведения реакции с возрастанием концентрации нитрита натрия и увеличением напряжения происходит рост оптической плотности, а на поверхностях отклика полученных при 10 и 15 мин имеются максимумы, местоположение которых и интенсивность слабо зависят от продолжительности реакции.

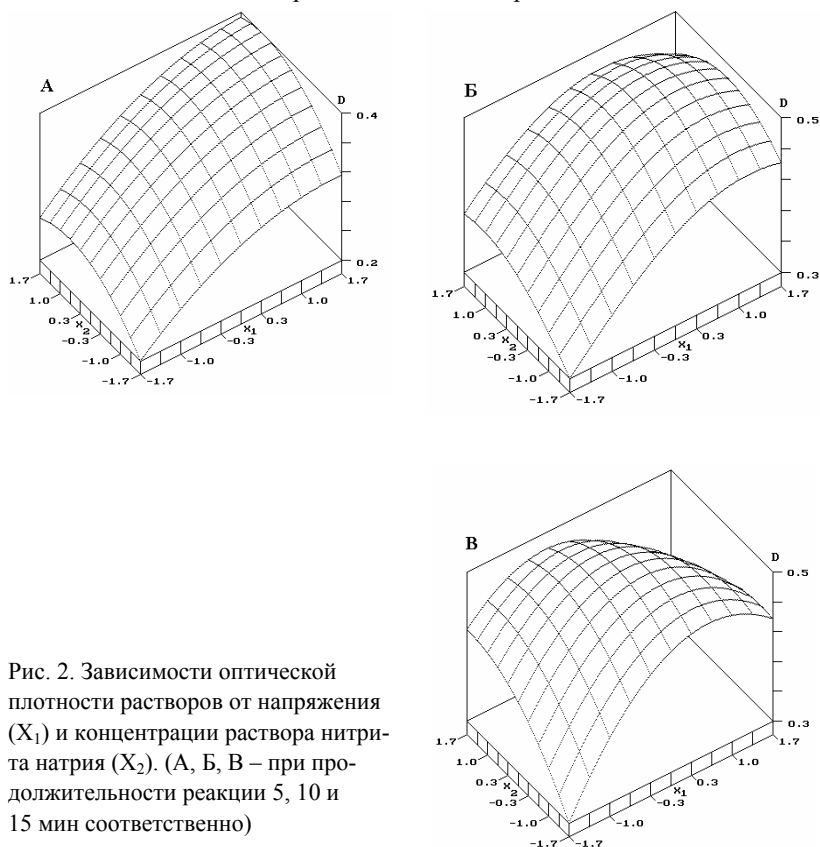


Рис. 2. Зависимости оптической плотности растворов от напряжения (X_1) и концентрации раствора нитрита натрия (X_2). (А, Б, В – при продолжительности реакции 5, 10 и 15 мин соответственно)

Таким образом, фотометрическую реакцию в условиях электрохимической обработки необходимо проводить при напряжении 11 В и концентрации раствора нитрита натрия 6 %.

Литература

1. Химия нитро- и нитрозогрупп / под ред. Г.Фойера; пер. с англ. под ред. С.С. Новикова. Т. 1. М., 1972. 536 с.
2. Химия нитро- и нитрозогрупп / под ред. Г.Фойера; пер. с англ. под ред. В.А. Тартаковского // Т. 2. М., 1973. 300 с.
3. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1975. 360 с.
4. Гоготов А.Ф. Нитриты в процессах модификации, переработки и исследования лигнина и лигноцеллюлозных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. №3. С. 223–227.
5. Гоготов А.Ф. Нитрозолигнин в качестве стабилизатора целлюлозы при гипохлоритной отбелке // Химия растительного сырья. 1999. №4. С. 9–12.
6. Гоготов А.Ф. Нитритные обработки небеленых целлюлоз с последующей кислородно-щелочной делигнификацией // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 89–97.
7. Кебич М.С., Кандыбович И.И., Горбатенко И.В., Капитула И.В. Модификация гидролизного лигнина нитрит-нитратной смесью // Техника и технология экологически чистых производств: 4-й Международный симпозиум молодых ученых, аспирантов и студентов. М., 2000. С. 56.
8. Пат. 2165936 (Россия) Способ получения щелочерастворимого хелата железа / Хабаров Ю.Г. // Открытия. Изобретения. 2001. №12. С. 429.
9. Khabarov Yu.G., Koshutina N.N. Complex formation by the modified lignosulfonic acids with cations of various metals / Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. «Advanced in Lignocellulosics Chemistry Towards High Quality Processes and Products». Sept. 3–6. 2000. France. Bordeaux. P. 391–393.
10. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. Нитритная методика анализа бумажных композиций // Химия растительного сырья. 2001. №2. С. 39–46.
11. Pearl I.A., Benson H.K. A Nitrosolignin Colorimetric Test for Sulfite Waste Liquor in Sea Water // Paper Trade J. 1940. V. 111. P. 235–236.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОСЛЕ ЕЕ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ

Е.В. Калюта, Д.Н. Соколов, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chemwood.asu.ru*

Эффективность процесса карбоксиметилирования целлюлозы в составе древесины напрямую зависит от стадии предварительной щелочной обработки [1], способствующей ее набуханию, увеличению доступности действующих реагентов. При щелочной обработке целлюлозы в составе древесного комплекса повышается однородность ее молекулярного состава [2], изменяется кристаллическая структура [3]. Причем наличие примесей (лигнин, гемицеллюлозы и др.) не оказывает существенного влияния на структурные изменения целлюлозы в составе лигноуглеводного материала под действием растворов гидроксида натрия [4]. Нами проведено исследование влияния щелочной обработки на молекулярный состав целлюлозы в составе древесины.

Молекулярный состав целлюлозы, выделенной из древесины сосны надуксусной кислотой (НУК) и по Кюршнеру, исследовали методом турбидиметрического титрования [5]. Из дифференциальных кривых ММР следует, что целлюлоза имеет три фракции в своем составе независимо от способа выделения, но их доли в общей массе различны (рисунок 1). При добавлении осадителя к кадоксеновому раствору целлюлозы, выделенной НУК, в области низких значений объемной доли осадителя γ высаживается больше макромолекул, чем из раствора целлюлозы по Кюршнеру. Это свидетельствует о преобладании макромолекул с более высокими значениями молекулярных масс в составе целлюлозы, выделенной НУК, и согласуется с данными по СП.

Влияние щелочной предобработки древесины на молекулярный состав целлюлозы в ее составе изучали на древесине сосны, обработанной щелочью в среде безводного [6] и водного пропанола-2 [7]. После щелочной активации древесные опилки промывали горячей водой до нейтральной реакции по индикатору фенолфталеину, затем спирто-ацетоновой смесью и сушили при 70 °С до постоянной массы.

Целлюлозу, активированную щелочью в составе древесины, выделяли методом Кюршнера и НУК по методикам, разработанным для вы-

деления целлюлозы из древесины. При увеличении продолжительности обработки до 1 ч древесины надуксусной кислотой выделяется целлюлоза с содержанием остаточных моносахаридов 3,4% (1,8% глюкоза и 1,6% ксилоза). Молекулярно-массовое распределение (ММР) целлюлозы, выделенной из древесины после щелочной обработки (оценивали методом турбидиметрического титрования), в большей степени зависит от способа выделения по сравнению с ММР целлюлозы, выделенной из древесины без обработки (рис. 1, 2).

Молекулярный состав целлюлозы, выделенной из древесины после щелочной обработки, также значительно зависит от условий щелочной активации. Так, однородность целлюлозы, выделенной по Кюршнеру из древесины, обработанной гидроксидом натрия в безводном пропанол-2, выше (интервал, в котором высаживается полимер $\Delta\gamma=0,25$) (кривая 2), чем однородность целлюлозы, выделенной НУК из аналогично обработанной древесины ($\Delta\gamma=0,28$) (кривая 4). При этом СП целлюлозы Кюршнера ниже, о чем свидетельствует смещение ее дифференциальной кривой ММР в сторону больших значений объемной доли осадителя γ .

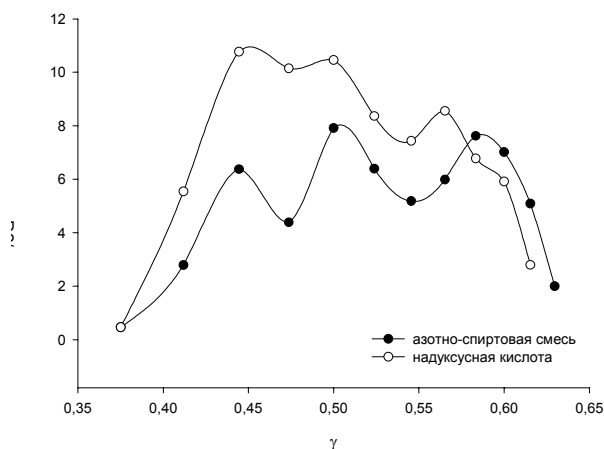


Рис. 1. Молекулярный состав целлюлозы, выделенной из древесины сосны разными методами

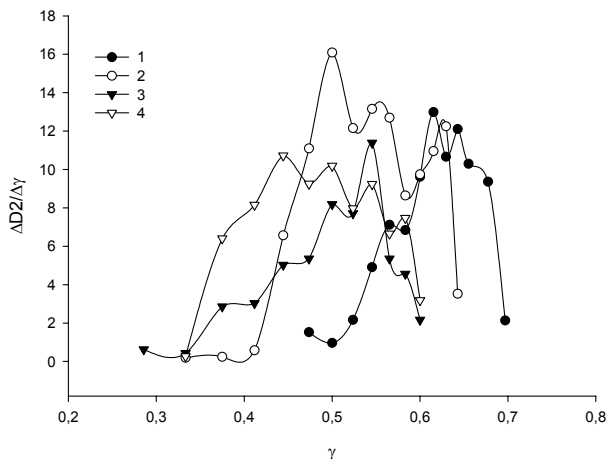


Рис. 2. Молекулярный состав целлюлозы в зависимости от условий щелочной обработки древесины и метода выделения

Изучение дифференциальных кривых ММР целлюлозы, выделенной из древесины после обработки гидроксидом натрия в водном пропанол-2, также показывает, что однородность молекулярного состава целлюлозы Кюршнера выше ($\Delta\gamma=0,20$) (кривая 1), а СП значительно ниже, чем для целлюлозы, выделенной НУК ($\Delta\gamma=0,26$) (кривая 3).

Целлюлоза, выделенная НУК из древесины после щелочной обработки в среде водного и безводного пропанола-2, имеет близкие интервалы, в которых высаживается полимер ($\Delta\gamma=0,28$ и $\Delta\gamma=0,26$). Однако доля макромолекул с высокой СП больше в образце целлюлозы, выделенном из древесины после обработки гидроксидом натрия в безводном пропанол-2 (кривая 4), по сравнению с образцом целлюлозы, выделенном из древесины после обработки гидроксидом натрия в водном пропанол-2 (кривая 3). Это следует из характера кривых распределения ее молекулярного состава.

Однородность целлюлозы в значительной степени зависит от метода ее выделения и от условий щелочной обработки древесины. Целлюлоза, выделенная по Кюршнеру из древесины после щелочной активации, более однородна по сравнению с целлюлозой, выделенной надукусной кислотой, но имеет более низкую степень полимеризации. Щелочная обработка древесины в среде водного пропанола-2 в большей степени способствует деструкции макромолекул целлюлозы.

Литература

1. Базарнова, Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации: дис. ...докт. хим. наук: 05.21.03. Красноярск, 1999. 380 с.
2. Звездина Л.К., Бирбровер Н.М., Добрынин Н.А., Туманова Т.А., Часовенная В.А. Характеристика молекулярно-массового распределения целлюлозы из древесины березы в зависимости от схемы отбелки и щелочного «предсозревания» // Химия древесины. 1981. №2. С. 71–75.
3. Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А. Влияние щелочной обработки на изменение структуры древесины // Химия растительного сырья. 2003. №4. С. 17–24.
4. Воронова М.И., Петрова С.Н., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н., Захаров А.Г. О роли щелочи в структурных изменениях льняной целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2003. №12. С. 2043–2047.
5. Мусавв Х.Н., Козин Г.М., Никонович Г.В. Применение метода турбидиметрического титрования для исследования молекулярно-массового распределения сульфитной целлюлозы при ацетиловании // Химические волокна. 1990. №6. С. 36–38.
6. Патент России №2131884. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. / 1999.
7. Оболенская В.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Емельянова И.З. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы М., 1965. 411 с.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ В ДРЕВЕСИНЕ СУСПЕНЗИОННЫМ СПОСОБОМ

Е.В. Калюта, Д.Н. Соколов, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chemwood.asu.ru*

Карбоксиметилирование целлюлозы в составе древесины проводят в среде водного и безводного пропанола-2. В среде водного пропанола-2 образуются продукты с более высокими значениями содержания карбоксиметильных групп и с более высокой растворимостью в воде и 6%-ном растворе гидроксида натрия по сравнению с продуктами, полученными в среде безводного пропанола-2 [1, 2]. Установлено, что молекулярный состав целлюлозы значительно зависит от количества воды в процессе

щелочной обработки древесины перед карбоксиметилированием, а также от способа выделения [3]. Нами проведено исследование влияния условий стадии карбоксиметилирования на молекулярный состав целлюлозы в составе карбоксиметилированной древесины (КМД). Данное исследование позволит получить более полное представление о процессах, происходящих при карбоксиметилировании древесины.

Молекулярный состав карбоксиметилированной целлюлозы (КМЦ) изучали на примере образцов КМЦ, выделенных надуксусной кислотой (НУК) из древесины, карбоксиметилированной в среде водного [4] и безводного пропанола-2 [5]. Из продуктов карбоксиметилирования древесины выделяли карбоксиметилцеллюлозу методом Кюршнера и надуксусной кислотой по методикам, разработанным для выделения целлюлозы из древесины.

СП кадоксенового раствора КМЦ, выделенной по Кюршнеру из КМД, полученной в среде безводного пропанола-2, достаточно высокая (до 400). Выход КМЦ после выделения из КМД составляет 40%, содержание КМГ такое же, что и в исходной КМД (4–6%).

Молекулярную неоднородность КМЦ изучали методом турбидиметрического титрования [6]. Установлено, что молекулярный состав КМЦ однороден и практически не зависит от продолжительности карбоксиметилирования (рис. 1).

КМЦ, выделенная по Кюршнеру из КМД, полученной в среде водного пропанола-2, является более деструктированной (СП КМЦ 20–70, выход – не более 14%). При этом содержание КМГ такое же, что и в исходной КМД (8–10 %). Молекулярный состав КМЦ, выделенной по Кюршнеру из древесины, карбоксиметилированной в среде водного пропанола-2, менее однороден, чем для образцов КМЦ, выделенных по Кюршнеру из древесины, карбоксиметилированной в среде безводного пропанола-2 (рис. 2).

КМЦ, выделенная НУК в стандартных для целлюлозы условиях из КМД, полученной в среде безводного и водного пропанола-2, сильно деструктирована: значительная часть КМД (до 40%) переходит в водорастворимое состояние, которую высаживали ацетоном. Высаженная часть полностью растворяется в кадоксене и в щелочном растворе, имеет низкие значения СП=40–50 и высокое содержание карбоксиметильных групп (значительно выше, чем в выделенном остатке КМЦ). Вероятнее всего, что высаженная часть представляет собой смесь равномерно-замещенной КМЦ и карбоксиметилированных ГМЦ, т.к. в данных условиях карбоксиметилирования при малом жидкостном мо-

дуле высокозамещенные продукты сохраняются в растительном комплексе. При действии водного раствора НУК эти продукты переходят в раствор, а затем высаживаются ацетоном, что свойственно для карбоксиметилированных ГМЦ.

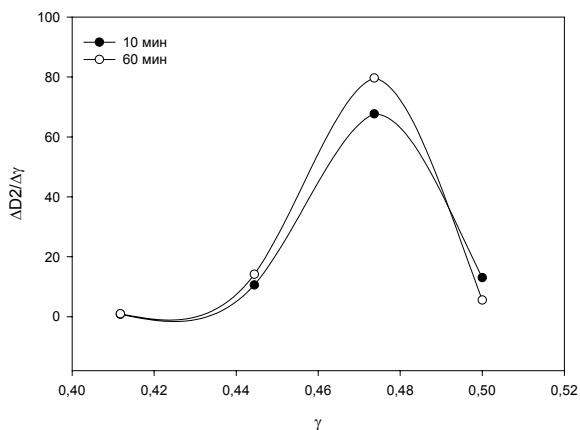


Рис. 1. Молекулярный состав КМЦ, выделенной по Кюршнеру из КМД, полученной в среде безводного пропанола-2 с разной продолжительностью синтеза

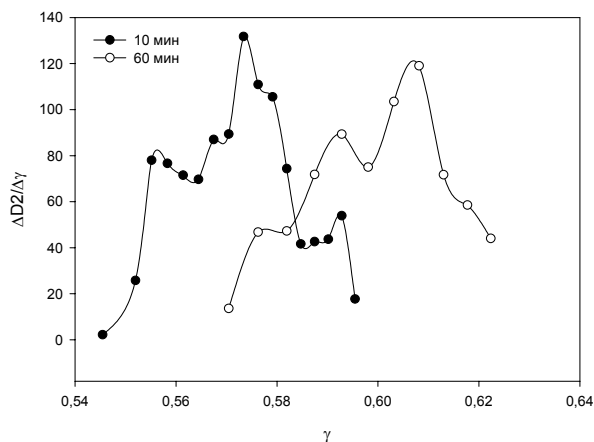


Рис. 2. Молекулярный состав КМЦ, выделенной по Кюршнеру из КМД, полученной в среде водного пропанола-2 с разной продолжительностью синтеза

Нами показано [7], что для выделения КМЦ из КМД необходимо использовать 15%-ную надуксусную кислоту, при этом продолжительность обработки не должна превышать 15 мин. В предложенных нами условиях выделяется КМЦ с содержанием остаточных моносахаридов 2,1% (1,3% глюкоза и 0,8% ксилоза).

Карбоксиметилцеллюлоза, выделенная надуксусной кислотой в предложенных нами условиях, из древесины, карбоксиметилированной в среде безводного пропанола-2, по содержанию КМГ сравнима с аналогичной КМЦ, выделенной по Кюршнеру, но имеет более высокую СП. Молекулярный состав менее однороден по сравнению с образцами КМЦ, выделенными по Кюршнеру, но также практически не зависит от продолжительности стадии карбоксиметилирования (рис. 3).

Образцы КМЦ, выделенные НУК из древесины, карбоксиметилированной в среде водного пропанола-2, имеют более низкую СП (100–110) и более высокое содержание КМГ (10–18%) по сравнению с образцами КМЦ, выделенными НУК из древесины, карбоксиметилированной в среде безводного пропанола-2. Это связано с большей глубиной протекания реакции карбоксиметилирования в среде водного пропанола-2. Молекулярный состав КМЦ, полученной разными способами, имеет близкий характер распределения (рис. 3–4).

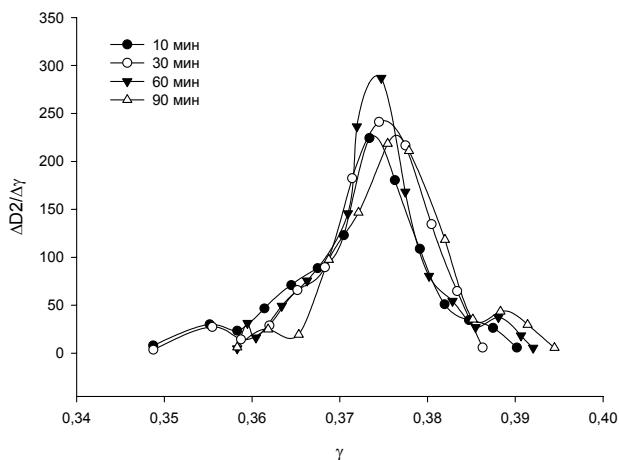


Рис. 3. Молекулярный состав КМЦ, выделенной НУК из древесины, карбоксиметилированной в среде безводного пропанола-2 с разной продолжительностью синтеза

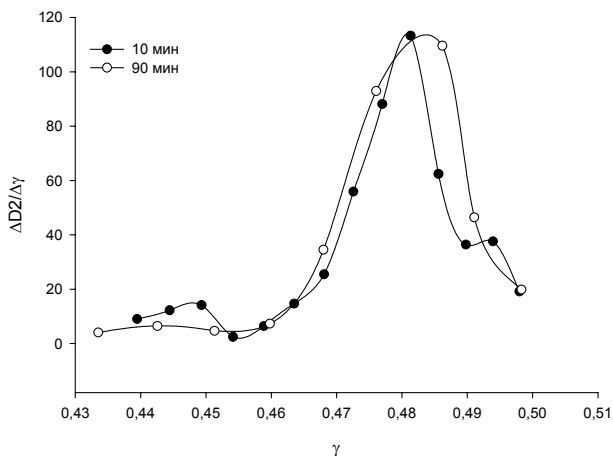


Рис. 4. Молекулярный состав КМЦ, выделенной НУК из древесины, карбоксиметилированной в среде водного пропанола-2 с разной продолжительностью синтеза

Полученные нами данные о влиянии условий стадии карбоксиметилирования на молекулярную однородность КМЦ в составе КМД находятся в соответствии с данными о влиянии условий щелочной обработки древесины на молекулярную однородность целлюлозы в ее составе, описанные в [3]. При этом продолжительность стадии карбоксиметилирования практически не влияет на молекулярный состав выделенной КМЦ. Это позволяет предположить, что молекулярный состав и степень полимеризации целлюлозы, карбоксиметилированной в составе древесины, задается в процессе щелочной обработки.

Литература

1. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В. Исследование реакции карбоксиметилирования древесины осины методом полного факторного эксперимента // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Вып. 5. С. 108–111.
2. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Изучение влияния предобработки на карбоксиметилирование древесины березы в среде изопропилового спирта // Пластические массы. 1998. №7. С. 31–34.
3. Калюта Е.В., Соколов Д.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Молекулярный состав целлюлозы после ее щелочной обработки в составе древесины //

- Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. III Всерос. конф. Барнаул, 2007. С. 127–130.
4. Патент России №2130947. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Крестьянникова Н.И., Заставенко Н.В. / 1999.
 5. Оболенская В.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Емельянова И.З. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы М., 1965. 411 с.
 6. Бруевич, Г.Ю., Наджимутдинов Ш. Фракционирование и молекулярно-массовое распределение карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1976. №6. С. 8–10.
 7. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ В ДРЕВЕСИНЕ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

Е.В. Калюта, И.В. Микушина, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chemwood.asu.ru*

Карбоксиметилирование древесины проводят как суспензионным, так и твердофазным способами, размалывая древесину в присутствии твердых алкилирующих реагентов (гидроксида натрия и монохлорацетата натрия) в виброцентробежной мельнице (ВЦМ). Полученные продукты имеют сравнимые свойства с продуктами суспензионного способа карбоксиметилирования, однако продолжительность синтеза при механохимическом карбоксиметилировании значительно сокращается (до 20 мин) [1]. Нами исследован молекулярный состав целлюлозы, карбоксиметилированной в древесине механохимическим способом.

Известно, что с увеличением до 20 мин продолжительности обработки древесины в ВЦМ происходит упорядочивание ее структуры, установленное методом термомеханической спектроскопии [2]. Обработка же древесины в ВЦМ в присутствии твердого NaOH уже в тече-

ние 5 мин способна преобразовать ее структуру аналогично размолу в течение 20 мин.

Нами изучен молекулярный состав целлюлозы, выделенной методом Кюршнера из древесины осины, размолотой в присутствии твердого NaOH и без него (изучали методом турбидиметрического титрования [3]). Из дифференциальных кривых ММР следует, что однородность и степень полимеризации (СП) целлюлозы в составе древесины после размола снижается по сравнению с целлюлозой в исходной древесине. Обработка древесины в ВЦМ в присутствии NaOH повышает однородность молекулярного состава целлюлозы. Дифференциальная кривая ММР целлюлозы, выделенной из древесины, размолотой в присутствии NaOH, сдвигается в область более низких значений объемной доли осадителя γ , что свидетельствует о снижении СП (рис. 1).

Изменяя условия механохимического синтеза (при постоянном соотношении реагентов $\text{ОН}_{\text{древ}}:\text{NaOH}:\text{NaMXУК}=1:0,5:0,5$), нами получены образцы карбоксиметилированной древесины, и из них методом Кюршнера выделена КМЦ.

Молекулярный состав (изучали методом турбидиметрического титрования [4]) целлюлозы в древесине, карбоксиметилированной механохимическим способом, более однороден по сравнению с целлюлозой, выделенной из древесины, размолотой в присутствии NaOH или без него (рисунки 1–2).

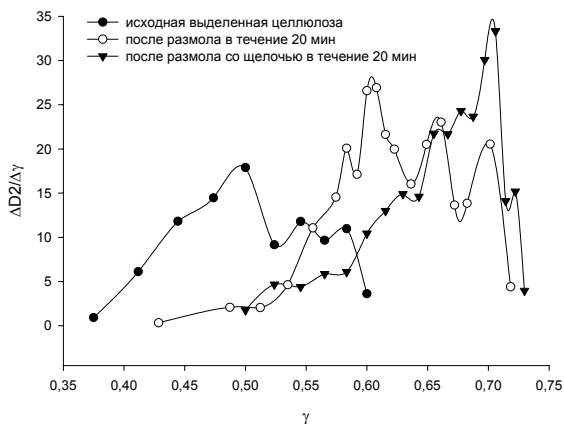


Рис. 1. Молекулярный состав целлюлозы, выделенной из древесины, подвергнутой механическому размолу

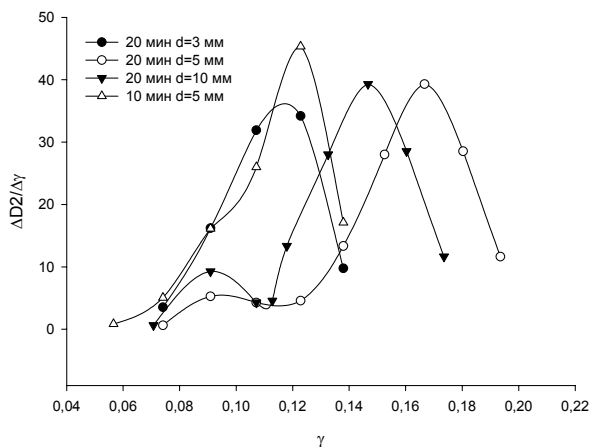


Рис. 2. Молекулярный состав КМЦ, выделенной из КМД с различными условиями механохимического синтеза

На СП и молекулярный состав КМЦ значительно влияют условия механохимического карбоксиметилирования (диаметр шаров d и продолжительность синтеза) (рис. 2, табл.).

Таким образом, однородность целлюлозы в составе древесины снижается после размол в виброцентробежной мельнице. Обработка древесины в присутствии NaOH повышает однородность молекулярного состава целлюлозы в составе древесины. Карбоксиметилирование древесины механохимическим способом приводит к образованию однородной КМЦ в составе КМД.

Свойства карбоксиметилированной целлюлозы, выделенной из древесины, карбоксиметилированной в различных условиях механообработки

Условия обработки		КМГ, %	СЗ	СП
Продолжительность, мин	Диаметр шаров, мм			
20	3	6,1	18	210
	5	7,2	22	170
	10	8,2	25	130
10	5	7,0	21	270

Литература

1. Патент России №2131884. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов /Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, В.И. Маркин, А.И. Галочкин / 20.06.1999.
2. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др.; под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул, 2002. 160 с.
3. Мусасв Х.Н., Козин Г.М., Никонович Г.В. Применение метода турбидиметрического титрования для исследования молекулярно-массового распределения сульфитной целлюлозы при ацетилировании // Химические волокна. 1990. №6. С. 36–38.
4. Бруевич Г.Ю., Наджимудинов Ш. Фракционирование и молекулярно-массовое распределение карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1976. №6. С. 8–10.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Е.В. Удоратина

*Институт химии КНЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48,
Сыктывкар (Россия) E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Карбоксиметилловые эфиры целлюлозы являются крупнотоннажными и востребованными различными отраслями промышленности продуктами. Известно, что в производстве этого класса простых эфиров целлюлозы могут быть использованы целлюлозы, различающиеся происхождением и способом получения, а также необлагороженные небеленые древесные целлюлозы, содержащие лигнин и другие примеси. Небеленое целлюлозное волокно применяется для изготовления различных видов картона, и может быть включено в композицию газетной бумаги. Поэтому использованную картонную тару и газеты можно рассматривать как вторичное целлюлозосодержащее сырье для производства эфиров целлюлозы. Развитие этого направления использования полимерных отходов из природных материалов может помочь решить проблему утилизации большого количества макулатуры в крупных городах.

Однако макулатурная масса является чрезвычайно неоднородным по компонентному составу вторичным полуфабрикатом, некоторые

виды загрязнены печатной краской, компонентами клеев, наполнителей. Поэтому для получения сырья, технически пригодного для переработки в эфиры целлюлозы, целесообразно переводить его в очищенную, облагороженную целлюлозу.

Были получены натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы из облагороженных целлюлозосодержащих отходов (небеленого и беленого тарного картона, газеты) и их порошковых форм. Облагораживание сырья осуществляли обработкой его щелочным раствором стабилизированного пероксида водорода, который, как показывают исследования, благотворно влияет на удаление компонентов клеев, связующих веществ с поверхности волокна и переводу их в раствор. Порошковый материал получен гидролитической обработкой облагороженного материала пероксимоносерной кислотой. Эфиры целлюлозосодержащих продуктов синтезированы жидкофазным способом, воздействием карбоксиметилирующего реагента на влажную щелочную массу в среде органического растворителя.

Степень замещения синтезированных карбоксиметилированных продуктов на основе картонного сырья находится в пределах $0,3 \div 0,5\%$, растворимость в воде – $87 \div 90\%$; относительная вязкость 1% -ных растворов в $1,05\text{ M NaOH}$ при 20°C – $1,1 \div 1,4$. Степень полимеризации карбоксиметилированных образцов составила 364 и 116 (в первом случае исходный материал – облагороженный картон, во втором – его порошковая форма). Целлюлозосодержащий материал на основе газетной бумаги обладает низкой реакционной способностью. Образцы Na-КМЦ из него характеризуются низкой степенью замещения, малой растворимостью в воде. Это объясняется, по-видимому, наличием в исходном сырье большого количества примесей, лигнина (до 30%) и других поли- и олигомерных химических спутников. Свойства простых эфиров целлюлозы (Na-КМЦ) из «первичных» волокон, т.е. небеленой целлюлозы и ее порошковых форм, исследуемых для сравнения, по значениям близки к свойствам аналогичных образцов из картонного сырья: степень замещения $0,52 \div 0,59\%$, растворимость в воде 98% , относительная вязкость щелочных растворов $1,1 \div 1,5$, степень полимеризации $460 \div 190$. Таким образом, вторичное волокнистое сырье (целлюлозосодержащие отходы) может быть использовано в качестве альтернативы целлюлозному волокну для получения эфиров целлюлозы.

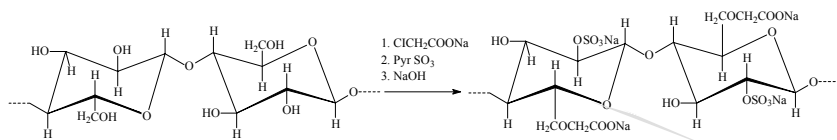
СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СМЕШАННЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ ЛЬНА, ХЛОПКА И ДРЕВЕСИНЫ

М.А. Торлопов

Институт химии КНЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48,
Сыктывкар (Россия) E-mail: matorlopow@mail.ru

Интерес к водорастворимым производным целлюлозы продиктован устойчивым спросом со стороны разных отраслей добывающей и перерабатывающей промышленности. Перспективно использование сульфатированных производных целлюлозы в медицине. Сфера применения гидрофильных целлюлозы постоянно расширяется, появляется потребность в совершенствовании традиционных эфиров целлюлозы, придания им комбинированных свойств. Дальнейшая модификация широко применяемых материалов, таких как карбоксиметилцеллюлоза и сульфаты целлюлозы, использование различных структурных модификатов целлюлозы, расширение сырьевой базы для синтеза этих производных – актуальные направления в области химии и технологии целлюлозы.

В представляемой работе осуществлен синтез сульфатированных целлюлоз и их смешанных эфиров – сульфатов карбоксиметилцеллюлозы (СКМЦ), сульфатов цианоэтилцеллюлозы (СЦЭЦ) на основе структурно – модифицированных целлюлозных материалов (порошковых целлюлоз).



Степень замещения по сульфатным группам составляет 0,5–2,0; по карбоксиметильным 0,2–1, этилциановым группам 0,2–0,5. Порошковые целлюлозы произведены обработкой беленых целлюлоз льна, древесины лиственных пород и целлюлозы хлопка действием различных деструктирующих агентов (кислот Льюиса, соляной кислоты, пероксомоносерной кислоты). СП целлюлозных материалов варьировалась в пределах 200–

1000. Содержание кристаллической части в синтезированных порошках изучено методом дифракции рентгеновских лучей.

Порошковая целлюлоза из льна и хлопковая микрокристаллическая целлюлоза получены деструкцией соответствующих материалов растворами соляной и пероксомоносерной кислоты. Карбоксиметилирование порошковых целлюлоз проводилось с применением стандартных методик, с целью выяснения реакционных особенностей сырья. Сульфатирование данных материалов комплексом SO_3 -пиридин приводит к синтезу высокозамещенных продуктов. Исследованы физико-химические свойства растворов СЦ, СКМЦ, СЦЭЦ различных степеней замещения, их водорастворимых солей и комплексов с катионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Охарактеризованы и проходят испытания на физиологическую активность препараты сульфатированных карбоксиметилцеллюлоз синтезированных на различном сырье с региоселективным расположением заместителей в ангидроглюкозном звене: 6-О-сульфат 2-О-карбоксиметилцеллюлоза с различным соотношением кислотных остатков.

Порошковые целлюлозы, полученные обработкой исходного полисахарида кислотами Льюиса (TiCl_4 , AlCl_3) в среде апротонного растворителя, представляют собой частично сшитые материалы, что сказывается на их реакционной способности в реакции сульфатирования. Найдена следующая зависимость: реакционная способность и растворимость продуктов реакции сульфатирования падает для порошковых целлюлоз, синтезированных данным методом, с увеличением продолжительности обработки кислотами Льюиса.

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСА КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ГИДРАЗИДОМ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.С. Тураев, Ш.А. Шомуротов, М.Ю. Мухамеджанова,
С.Б. Хайтметова, Д. Ходжакова

*Институт биоорганической химии АН РУз,
ул. Х. Абдуллаева, 83, Ташкент (Узбекистан)
E-mail: ibchem@uzsci.net*

Одним из интенсивно развивающихся направлений получения физиологически активных лекарственных веществ является синтез и исследование свойств лекарственных средств на основе модифицированных малотоксичных природных высокомолекулярных соединений. Природные высокомолекулярные соединения, в отличие от синтетических, в своей основе имеют углеводную структуру и поэтому проявляют меньшую токсичность и лучшую физиологическую совместимость. Наиболее перспективными для решения настоящей проблемы являются производные и комплексные соединения на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), структура полимерной матрицы которой позволяет создавать оригинальные лекарственные препараты.

В этом аспекте интересными представляются исследования препаратов, полученных путем включения в матрицу полимер-носителя КМЦ известных противотуберкулезных препаратов [1]. Это позволяет целенаправленно изменять их физико-химические и медико-биологические свойства, такие как специфическая активность, мембранотропность, токсичность, время действия, резистентность и др.

В работе проведены исследования реологических переработочных свойств макромолекулярных комплексов, полученных связыванием гидрозида изоникотиновой кислоты (ГИНК) с макромолекулой модифицированной Na-КМЦ, имеющей степень полимеризации (СП) 400 и степень замещения по карбоксиметильным группам 85.

Модификация сложной полимерной матрицы Na-КМЦ в процессе периодатного окисления и дальнейшего химического связывания с мо-

лекулами ГИНК [2] с образованием сложных комплексных разветвленных структур, приводит к существенному изменению структуры.

Реакция взаимодействия модифицированной КМЦ с ГИНК приводит к образованию $C=N$ -связи. Этот факт доказан ИК- и УФ-спектроскопическими методами. В составе ИК-спектра имеются характеристические максимумы: $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ относящейся к колебаниям $C=O$ групп в $CH_2\text{--}COO^-$, также имеется поглощение при $1570, 1620\text{ см}^{-1}$ относящееся к совмещенным валентным колебаниям $C=C$ и $C=N$ -групп пиридинового цикла. В УФ-спектре отмечены характерные максимумы поглощения при 262 нм , что доказывает образование $C=N$ -связи.

Исследование реологических свойств умеренно-концентрированных водных растворов Na -КМЦ и комплекса модифицированной Na -КМЦ с ГИНК весьма информативно, поскольку именно реологические свойства наиболее чувствительны к изменениям молекулярной структуры полисахаридов.

Было показано, что исследованные системы растворов Na -КМЦ и ее комплекса в процессе течения имеют характер аномалии вязкого течения, свойственный псевдопластикам.

Для умеренно-концентрированных 3%-ных водных растворов Na -КМЦ величины эффективных вязкостей весьма низки, и их аномалия в области структурной ветви не носит явно выраженного характера. Как известно [3], макромолекулы Na -КМЦ обладают ионизированными группами, которые способствуют отталкиванию макроионов Na -КМЦ друг от друга. Для умеренно-концентрированных 3%-ных систем модифицированного комплексного производного Na -КМЦ величины эффективных вязкостей существенно выше величин эффективных вязкостей эквиконцентрированных растворов Na -КМЦ в области наибольшей ньютоновской и «структурной» ветви кривой течения. Для таких слабоструктурированных систем при достаточно высоких значениях скоростей сдвига вязкость, достигнув наименьшего значения, практически не меняется, асимптотически приближаясь к постоянной величине η_∞ . При 343 К межмолекулярные взаимодействия и структурирование этих систем ослабевают настолько, что системы по своему поведению приближаются к ньютоновским жидкостям, а их течение – к ньютоновскому [4].

В целом реологические исследования систем Na-КМЦ и ее комплекса показывают существенные различия в поведении их концентрированных растворов, определяемых структурой исходной матрицы Na-КМЦ, разветвленностью структуры Na-КМЦ, формируемой в процессе периодатного окисления, и природой комплексообразующего лекарственного препарата ГИНК.

Для изученных систем растворов Na-КМЦ и ее комплекса рассчитаны величины кажущейся энергии активации вязкого течения $\Delta E_{\text{каж}}$ в диапазоне температур 298–343К. Значения $\Delta E_{\text{каж}}$, являющиеся мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия макромолекул в растворах [4], а иначе говоря, косвенной характеристикой прочности структуры полимерных текучих систем в растворах, приведены ниже: для водного раствора

$$\text{Na-КМЦ: } \Delta E_{\text{каж}} = 26,81 \text{ кДж/моль};$$

раствора модифицированного комплексного производного Na-КМЦ с ГИНК:

$$\Delta E_{\text{каж}} = 38,29 \text{ кДж/моль};$$

Как видно из результатов, растворы Na-КМЦ характеризуются наименьшими величинами $\Delta E_{\text{каж}}$, а значит, и наименьшей прочностью структуры раствора. Модификация сложной полимерной матрицы Na-КМЦ в процессе периодатного окисления, сопровождаемого ростом размеров молекул и их разветвленности, и дальнейшего химического связывания модифицированных макромолекул с молекулами ГИНК [2] с образованием сложных комплексных разветвленных структур, приводит к существенному изменению структуры их концентрированных водных растворов. Такие растворы с более сложными ассоциативными образованиями характеризуются более высокой прочностью структуры.

Были оценены величины «вязкостных объемов» V^* или средне-статистических размеров кинетических единиц [4]. Величины V^* являются качественной характеристикой, которая позволяет оценить подвижность структурных элементов и их размеры.

Величины V^* для растворов Na-КМЦ и ее модифицированных комплексных производных приведены в таблице.

Изменение вязкостного объема V^* от температуры и напряжения сдвига τ для систем растворов Na-КМЦ и ее модифицированного комплексного производного

τ , Па	Т, К	Na-КМЦ		Комплекс с ГИНК	
		$V^* \cdot 10^{23}$, м ³	m 10 ⁹ , м	$V^* \cdot 10^{23}$, м ³	m 10 ⁹ , м
6,31	298	1152,6	225,9	1709,2	257,6
	313	1209,0	229,5	1779,0	261,0
	328	1258,8	232,6	1863,0	265,0
	343	1314,0	235,9	2015,5	272,0
10,0	298	723,5	193,4	1082,3	221,2
	313	762,9	196,8	1120,5	223,8
	328	796,4	199,7	1175,8	227,3
	343	835,7	202,9	1276,0	233,0

Как видно из таблицы, с увеличением температуры во всем диапазоне от 298-343К происходит увеличение величин V^* для всех исследуемых образцов Na-КМЦ и ее комплексов. Это объясняется тем, что с ростом температуры облегчается процесс разворачивания макромолекул, а также облегчаются межмолекулярные взаимодействия, в результате которых образуются и перегруппировываются ассоциаты различного типа. При увеличении напряжений сдвига τ происходит постепенное механическое разрушение структурных надмолекулярных образований, тем большее, чем выше величины напряжений сдвига. Такое разрушение приводит к соответствующему уменьшению размеров ассоциатов.

Для водных растворов Na-КМЦ величины V^* имеют существенно меньшие значения по сравнению с V^* ее модифицированных комплексных производных. Более высокие величины V^* для комплекса определяются высокой степенью «сшивки» разветвленных структур в водных средах, более высокой интенсивностью межмолекулярных взаимодействий, а это, соответственно, приводит к возрастанию размеров ассоциативных структурных образований.

Таким образом, исследованы реологические свойства умеренно-концентрированных растворов Na-КМЦ и ее модифицированного комплексного производного с ГИНК. Показано, что природа полимерной матрицы Na-КМЦ и изменение ее строения в процессе модификации и комплексообразования с ГИНК является основным фактором, определяющим структуру полимерных систем и реологических свойств концентрированных растворов.

Литература

1. Нурмухамедов Ш., Наджимутдинов Ш., Усманов Х.У. // ДАН УзССР. 1974. №7. С. 35.
2. Тураев А.С., Шомуратов Ш.А., Муродов Э.А., П. Назиров // Уз. хим. журн. 2006. №2. С. 17–22.
3. Петропавловский Г.А. Гидрофильные и частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988. 298 с.
4. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров, М., 1977. 464 с.

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

**З.Т. Валишина¹, Я.К. Абрамов², Б.А. Пономарев³, В.Ф. Сопин¹,
В.В. Наместников¹**

¹ФГУП ФНПЦ «ГосНИИХП», Казань (Россия)

²ФГУП «ЦНКБ» (Россия)

³Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва (Россия) E-mail: gniihp@bancorp.ru

Известно, что при получении промышленных нитратов целлюлозы необходимо учитывать качество целлюлозного сырья, которое во многом определяет технологические, физико-механические, химические свойства продукции. Изменения в качественных показателях сырья на фоне возрастающей его цены и дефицитности создают существенные трудности с сырьевым обеспечением производств. Анализ хлопкового линта по спецификации Уз.РСТ645-95 показывает, что 90% линта, поступающего на переработку, не соответствует требованиям ГОСТа. Наряду с традиционным основным использованием промышленных марок нитратов целлюлозы сохраняется потребность в низкоазотных коллоксилинах специального назначения. К коллоксилинам особой чистоты предъявляются повышенные требования к однородности физико-химических показателей и стабильности продукта при хранении.

Наиболее перспективным направлением повышения качества нитратов целлюлозы (НЦ) является использование предварительного гидролиза исходного целлюлозосодержащего сырья с помощью слабого раствора минеральных кислот на стадии его очистки.

В качестве альтернативного целлюлозосодержащего сырья рассматриваются хлопковый линт очищенный и неочищенный, льняное волокно, древесная целлюлоза в форме «папка» в сравнении со штатной хлопковой целлюлозой ГОСТ 595, гидролизованной хлопковой целлюлозой и зарубежной хлопковой целлюлозой по классификации США.

Подготовка древесной целлюлозы в форме «папка» отличается от других типов древесной целлюлозы. Целлюлозная папка содержит спрессованные комочки и узелки волокна, которые сохраняются и после разволокнения материала. Остаточное содержание лигнина, смол и жиров в целлюлозном материале существенно снижают впитываемость волокна нитрующей смесью в процессе нитрования, в силу этого реакции тепло-массообмена значительно снижаются. Эти факторы усиливают роль побочных процессов деструкции исходного сырья, окисления НЦ за счет реакции денитрации. Денитрации НЦ при кислотности среды, соответствующей реакционной смеси, всегда сопутствуют вторичные окислительные процессы. Учет и управление этими процессами в ходе получения целевого продукта определяют качество целевого продукта, его химическую чистоту, стойкость, вязкостные параметры, а также технологичность переработки в изделия.

Опыт прямой нитрации линта на разных предприятиях отрасли показал, что отработанные кислоты после проведения в этой кислотной смеси второй нитрации после соответствующей корректировки состава за счет свежей РКС загрязняются из-за высокой засоренности сырья, а также сильно засоряют оборудование на участках денитрации и концентрирования серной кислоты. Лаковые коллоксилины после отбелки по качественным показателям не удовлетворяли требованиям ГОСТа.

В связи с этим предусматривается универсальная подготовка разных типов целлюлоз к кислому гидролизу. Для этого используется аппарат предварительного нагрева с мешалками и паровыми струйными нагревателями, который размещен в цехе основного производства НЦ. В этих условиях осуществляется отделение примесей в водной кислой среде, одновременно происходит частичная деструкция целлюлозного сырья. Процесс кислого гидролиза с помощью слабых минеральных кислот (азотной или серной кислоты) или смеси отработанных кислот по-

сле их разбавления до 1,5–2% масс при 70–100 °С ускоряется более чем в 2 раза при предварительном измельчении подготовленного сырья в 2–3 модернизированных мельницах. Дополнительные операции облагораживания путем щелочного гидролиза с последующей кисловкой и отбелкой в этом случае исключаются. Основные физико-химические характеристики получаемой целлюлозы из линта соответствуют ГОСТ 595, а качественные показатели целлюлозы по вязкости не уступают зарубежному аналогу.

Сравнительная характеристика качественных показателей промышленных нитратов целлюлозы на основе различных типов гидролизованной целлюлозы представлена в таблице 2.

X – содержание микропримесей металлов в коллоксиле для ЭВП составляет (масс.%): Fe – 0,001%, Cu – 0,0001%, Ni – 0,00013%, Co – 0,000006%

Нитрование целлюлозы производится с учетом ингибирования окислительных и гидролитических процессов за счет равномерной пропитки гидролизованного волокна реакционной кислотной смесью с повышенным содержанием азотной кислоты при достаточно высоких модулях, пониженных температурных параметрах. Известно, что регулирование вязкостных параметров нитратов целлюлозы осуществляется на стадии стабилизации с помощью автоклавной варки или путем длительной содовой варки (более 20 ч). Условия высокотемпературной автоклавной варки (140 °С, 40 мин) приводят к снижению средней степени полимеризации пироксилина №1 (СП=600) до величины, равной 240, при этом потеря азота в НЦ составляет не менее 0,7%. Однако следует подчеркнуть накопление в продукте окисленных функциональных группировок за счет вторичных быстрых окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих первичный термический распад. Это особенно важно учитывать при получении качественных коллоксилинов специального назначения. Использование содовой варки сопряжено со значительными химическими превращениями НЦ, при этом продукт загрязняется окисленными группировками, а в растворе накапливаются значительные количества как нитритов, так и окисленных низкомолекулярных продуктов гидролиза НЦ. Продукты гидролиза НЦ и сопутствующие гидролизу НЦ окрашенные соединения сильно загрязняют сточные воды и осложняют процесс очистки сточных вод.

Таблица 1. Физико-химические характеристики различных типов целлюлозосодержащего сырья

Наименование показателей	Хлопковая (ХЦ)			Древесная (ДР) В виде «папки»	Льняная (Бийск)	Хлопковая МЛ-С-206А(AR) США	
	ХЦ-25 ГОСТ 595	Линт ГОСТ 3818.0	ХЦ-8			1 класс	2 класс
Массовая доля α-целлюлозы, %	96–99,9		99,2	89–92	96,5	5	
Массовая доля растворимых веществ в щелочи, % не более	–		–				
Динамическая вязкость, мПа·с	25		8,3	13–26	54–60	4,4–10,9 10–36	
Засоренность, %		Не более 4,5	–	6–10			
Массовая доля золы, %	0.1–0,3	1,6–1,9	0,15	0,1–0,3	0,3	Не более 0,3	
Зрелость, %		80–85	–				
Массовая доля пыли, %	2,0					–	
Массовая доля лигнина, %	–	–	–	0,3–0.4	0,5–1,0		
Смачиваемость, г	145		147,3		135–145		

Таблица 2. Сравнительная характеристика качественных показателей промышленных нитратов целлюлозы

Целлюлоза		Марка НЦ	Анализ НЦ		
тип	-COOH, ммоль 100 г Ц		Азот, мл NO/г	η , °Э	СП
ЦА шт. $\eta=20$ спз	0,40 0,40	Пироксилин №2 2П1 НЦ	196 215	9,0 29,6	350 410
ЦА; (СП=600), гидролиз 85 °С; 1 ч; 1,5% ОКС $\eta=7,0$ спз	0,35 0,35	Коллоксилин Н Высокоазотный пироксилин ВА-1	194 214	2,6 4,1	270 250
ХЦ-25 гидр.72С, 1,5% ОКС, 90 мин $\eta=7,5$ спз	0,13 0,29	Высокоазотный пироксилин ВА-1 Коллоксилин Н	214 193	6,2, 2,5	300 300
Линт гидр.88 °С 60 мин, $\eta=12,0$ спз Линт гидр.72С, 90мин $\eta=18$ спз	0,29 0,29	Низкоазотный пироксилин. НА Низкоазотный пироксилин НА	199,7 198,2	8,1 13,3	400 600
Льяная (СП=1150), гидр. 100С,1,5%ОКС, 60 мин $\eta=7,5$ спз	0,26 0,26	Коллоксилин СВ Высокоазотный пироксилин ВА-1	190 212,8	1,6 4,8	130 360
Вьетнамский линт Гидролиз 100 °С; 0,5 ч; 1,5% H ₂ SO ₄	0,51 0,51	Коллоксилин ЛМ Высокоазотн.пироксилин ВА-1	186,8 216	1,9 16,2	190 430
ХЦ-25 Гидролиз 1,5% H ₂ SO ₄ $\eta=8,6$ спз	0,2	Коллоксилин для ЭВП ^(х)	195,2	2,8	320

С целью получения качественной промышленной НЦ различных марок целесообразно использовать предварительный кислый гидролиз целлюлозосодержащего сырья различного происхождения. Содержание окисленных группировок в целлюлозе снижается почти на порядок в процессе кислого гидролиза, а потери продукта составляют не более 5%. Направленное регулирование вязкостных параметров НЦ необходимо осуществлять на основании ранее полученных закономерностей денитрации и деструкции НЦ, которые сопутствуют в процессе получения целевого продукта на стадии стабилизации.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В СТЕНКЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКИ СМЕСЬЮ ТРИФТОРУКСУСНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

Н.Г. Базарнова, О.А. Панченко, О.И. Титова

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: Titova@chem.asu.ru*

Древесина является возобновляемым источником природных высокомолекулярных соединений: углеводного (целлюлоза, гемицеллюлозы) и ароматического (лигнин) происхождения, которые в виде полимерной композиции находятся в сложном биологическом объекте – стенке растительной клетки.

В настоящее время одной из актуальных является проблема модифицирования этих полимеров непосредственно в природной полимерной композиции без предварительного разделения их на отдельные компоненты, с целью получения модифицированных полимеров с заданными свойствами.

Особое место среди различных способов переработки высокомолекулярных компонентов в стенке растительной клетки занимают процессы их химического модифицирования нитрованием.

Модифицирование целлюлозы непосредственно в стенке растительной клетки позволяет совместить процессы выделения и модифицирования целлюлозы, не подвергая разрушению ее полимерное состояние в клеточной стенке, а также – получать нитраты целлюлозы.

Химические превращения растительных полимеров в изолированном состоянии при взаимодействии с азотной и трифторуксусной кислотами, которые сопровождаются образованием сложных эфиров, изучались на примере целлюлозы.

Разработка условий модифицирования высокомолекулярных компонентов сложного биологического объекта – стенки растительной клетки - с целью получения нитратов целлюлозы со свободной гидроксильной группой у шестого атома углерода является целью нашего исследования.

Нами было изучено влияние продолжительности последовательной обработки полимеров в стенке растительной клетки древесины трифторуксусной кислотой (соотношение массовых долей 60:40), а затем нитрование азотной кислотой при температуре 30°C на свойства продуктов их нитрования (табл.).

Предобработка полимеров в стенке растительной клетки древесины трифторуксусной кислотой сопровождается процессом конденсации лигнина, о чем свидетельствует изменение окраски древесины от светло-желтого до черно-коричневого цвета. С увеличением продолжительности взаимодействия полимеров в стенке растительной клетки с азотной кислотой от 15 до 90 мин происходит повышение содержания азота в продуктах нитрования от 10,0 до 11,9%. Это связано, по-видимому, с более равномерным замещением гидроксильных групп на нитрогруппы по всей длине макромолекул природных полимеров, прежде всего целлюлозы. Теоретически возможная прибыль массы динитрата из изолированной целлюлозы (из одного грамма) – 51%. Практическая прибыль массы продукта нитрования растительных полимеров в пересчете на целлюлозу в стенке растительной клетки составляет 84%, что связано с наличием трифторацетильных групп у шестого атома углерода макромолекулы целлюлозы.

Содержание азота (%) в продуктах нитрования, полученных последовательным модифицированием полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной и азотной кислотами

Продолжительность выдерживания в трифторуксусной кислоте, мин	Продолжительность нитрования, мин			
	15	30	60	90
60	10,9±0,3	11,0±0,3	11,6±0,3	11,9±0,3
90	11,2±0,3	11,3±0,3	11,5±0,3	11,8±0,3
120	11,0±0,3	11,3±0,3	11,3±0,3	11,6±0,3
150	11,0±0,3	11,1±0,3	11,1±0,3	11,6±0,3
180	10,9±0,3	11,2±0,3	11,1±0,3	11,6±0,3

Известно, что нитраты целлюлозы со степенью замещения 2.0 растворяются в спиртоэфирной смеси и ацетоне на 100%. Продукты нитрования, полученные при последовательном модифицировании полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной, а затем азотной кислотами, растворяются в ацетоне от 50 до 80%, а в спиртоэфирной смеси от 10% до 85%, в зависимости от природы древесины.

Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что продукты нитрования по свойствам сравнимы с динитратами целлюлозы. Снижение растворимости, по – видимому, связано с влиянием малорастворимых продуктов нитрования полимеров нецеллюлозного происхождения в стенке растительной клетки. Последовательное модифицирование гемицеллюлоз в стенке растительной клетки трифторуксусной, а затем азотной кислотами приводит к деструкции их до частично растворимых, как в нитрующей смеси, так и в водных растворах кислот низкомолекулярных соединений, что согласуется с литературными данными.

Обработка продуктов нитрования полимеров в стенке растительной клетки спиртоазотной смесью (этиловый спирт – азотная кислота (4 : 1)) сопровождается образованием нитрата целлюлозы, свободного от примесей высокомолекулярных компонентов нецеллюлозного происхождения.

Содержание азота в продуктах, полученных модифицированием полимеров в стенке растительной клетки, трифторуксусной и азотной кислотами и после обработки их спирто-азотной смесью, практически не отличается. Спиртоазотную смесь используют для выделения целлюлозы из древесины и продуктов ее модифицирования. Из результатов эксперимента следует, что удаление примесей гемицеллюлоз и продуктов их деструкции растворением в спиртоэфирной смеси способствует увеличению растворимости нитратов целлюлозы в ацетоне до 98% и от 60 до 98% в спиртоэфирной смеси. Степень полимеризации выделенных нитратов целлюлозы уменьшается с увеличением продолжительности выдерживания в трифторуксусной кислоте до 200–400.

Модифицирование трифторуксусной кислотой полимеров в стенке растительной клетки способствует трифторацетилированию первичных гидроксильных групп у шестого атома углерода, а последующее нитрование азотной кислотой - замещению вторичных гидроксильных групп у второго и третьего атомов углерода β -D-ангидрогликопиранозного

звена макромолекулы целлюлозы, о чем свидетельствует анализ полос поглощения в ИК-спектре.

Наличие в ИК-спектре полос поглощения в областях 1660, 1280, и 837 см^{-1} , ответственных за валентные колебания нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода, а также полоса поглощения в области 1780–1747 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям трифторацетильных групп, подтверждает образование смешанного эфира целлюлозы. Также в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения в области 3570–3450 см^{-1} , ответственные за межмолекулярные водородные связи в макромолекуле ксилана, в области 1460–1450 см^{-1} , характеризующие деформационные колебания метоксильных групп ксилана.

Продукты реакции нитрования, полученные при последовательном модифицировании полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной, а затем азотной кислотами, обрабатывали в течение двух часов кипящей дистиллированной водой, с целью гидролиза трифторацетильных групп, которые были введены в высокомолекулярные компоненты древесины на стадии предобработки. В ИК-спектре отсутствует полоса поглощения в области 1780–1747 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям трифторацетильных групп.

Модифицирование полимеров в стенке растительной клетки древесины азотной и трифторуксусной кислотами, наряду с нитратом целлюлозы, сопровождается образованием продуктов нитрования полимера ароматического происхождения – лигнина, а также продуктов его деструкции. Методами ИК-, УФ- спектроскопии и бумажной хроматографии установлено, что полимер ароматического происхождения в кислой среде подвергается нитрованию, окислению и деструкции с образованием низкомолекулярных соединений. Модифицирование выделенного диоксанлигнина (близкого к нативному) и лигнина по Комарову, трифторуксусной и азотной кислотами, сопровождается образованием продукта нитрования лигнина и низкомолекулярных продуктов его деструкции, растворимых в кислотах и их водных растворах. Это подтверждает то, что продукты нитрования лигнина удаляются из твердого остатка – нитрата целлюлозы - при модифицировании в стенке растительной клетки трифторуксусной и азотной кислотами.

Таким образом, модифицирование полимеров в стенке растительной клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот сопровождается образованием продуктов нитрования сравнимых по свойствам с нитра-

тами целлюлозы, и позволяет исключить стадию выделения продукта из полимерной композиции.

Целлюлоза при модифицировании в стенке клетки смесью азотной и трифторуксусной кислот вступает в реакцию этерификации по первичным и вторичным гидроксильным группам с образованием азотно-кислых эфиров с содержанием азота от 11,0 до 13,9% и растворимостью в ацетоне до 100%, со степенью полимеризации от 300 до 900.

Обработка полимеров в стенке растительной клетки трифторуксусной кислотой сопровождается трифторацетилированием первичных гидроксильных групп β -D-ангидрогликопиранозного звена макромолекулы целлюлозы. При последовательном модифицировании полимеров в стенке растительной клетки сначала трифторуксусной, затем азотной кислотами и последующим омылением образуется динитрат целлюлозы с расположением нитрогрупп у второго и третьего атомов углерода и свободной гидроксильной группой у шестого углеродного атома мономерного звена макромолекулы целлюлозы.

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

О.А. Панченко, О.И. Титова, Т.В. Барина, М.С. Сыроешкин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: Titova@chem.asu.ru*

Современные научные исследования связаны с поиском новых методов нитрования не только выделенной целлюлозы, но и целлюлозо-содержащего сырья с целью получения нитратов целлюлозы. Перспективными являются исследования в области прямого нитрования древесины различных пород (осины, сосны, березы) в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК). В связи с медленным естественным восстановлением древесины более ощутимы перспективы недревесного сырья для производства целлюлозы и ее производных.

Все имеющие значения недревесные источники делятся на три категории: волокнистые культуры (лен, кенаф, джут, конопля), отходы

сельского хозяйства (солома пшеницы, кукурузы, риса, багасса) и дикорастущие растения (травы, бамбук, морские водоросли). Увеличение производства продовольствия делает стабильными позиции сельскохозяйственных отходов как целлюлозосодержащего сырья.

В России ежегодно накапливаются до 200 млн т соломы злаков, главным образом пшеничной. Она мало используется, гниет или сжигается. Учитывая, что общемировые запасы древесины постепенно сокращаются, а солома, напротив, является отходом, требующим рациональной утилизации, мы считаем ее заслуживающим внимания целлюлозосодержащим сырьем. При этом речь идет не только о получении из соломы целлюлозы, что хорошо освещено в литературе, но и о получении из соломы химических производных целлюлозы, чему почти не уделяется внимания.

Мы изучили нитрование (как с предобработкой, так и без предобработки ТФУК) соломы пшеницы, а также выделенных из нее препаратов α -целлюлозы, гемицеллюлоз и солянокислотного лигнина. Для исследования использовали солому пшеницы со следующими характеристиками (табл. 1).

Полисахаридную составляющую обессмоленной соломы освободили от лигнина надуксусной кислотой. С помощью щелочной экстракции полученная холоцеллюлоза была разделена на α -целлюлозу и гемицеллюлозы. При действии на обессмоленную и предгидролизованную солому пшеницы 42–44%-ной соляной кислотой, был получен солянокислотный лигнин.

Исследовано влияние продолжительности предобработки соломы пшеницы трифторуксусной кислотой с продолжительностью нитрования 150 мин на содержание азота в продуктах и их растворимость.

Таблица 1. Состав соломы пшеницы (на а.с.м.)

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Целлюлоза	47,2	Экстрактивные вещества	11,8
Лигнин	19,6	Легкогидролизуемые полисахариды	25,8
α -целлюлоза	61,1	Трудногидролизуемые полисахариды	36,0
Гемицеллюлозы	36,2	Зола	7,1

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что увеличение продолжительности выдерживания в трифторуксусной кислоте соломы пшеницы при одинаковых условиях нитрования не оказывает значительного влияния на содержание азота и растворимость в продуктах нитрования соломы. Следует отметить также, что после обработки кипящей водой содержание азота несколько увеличивается, что можно объяснить омылением трифторацетильных групп. Однако растворимость продуктов нитрования остается невысокой, по-видимому, из-за содержания примесей других компонентов, содержащихся в соломе, и низкомолекулярных соединений.

Для подтверждения данного предположения были проведены исследования по выделению целлюлоз из продуктов нитрования соломы азотно-спиртовым методом. Выход составил 83–90%.

Выделенную целлюлозу из продуктов нитрования соломы анализировали на содержание азота и растворимость в ацетоне и спиртоэфирной смеси. Данные приведены в таблице 2.

Полученные данные указывают на то, что при выделении из продуктов нитрования соломы пшеницы нитроцеллюлозы, содержание азота после выделения остается без изменения, а растворимость в ацетоне увеличивается. Это свидетельствует о том, что в продуктах нитрования содержатся в основном нитраты целлюлозы, содержащие свободную гидроксильную группу.

Препараты α -целлюлозы и гемицеллюлоз были пронитрованы в аналогичных условиях (как с предобработкой, так и без предобработки в ТФУК).

Таблица 2. Свойства нитратов целлюлозы, выделенных из продуктов нитрования соломы

Продолжительность выдерживания в ТФУК, мин	Продолжительность нитрования HNO_3 , мин	Содержание азота, ($N \pm 0,05$) %	Растворимость в ацетоне, ($S \pm 1$) %	Растворимость в спиртоэфирной смеси, ($S \pm 1$) %
120	30	9,5	84	9
150	30	9,3	85	10
180	30	9,3	83	12
120	150	10,4	86	13
150	150	10,2	85	12
180	150	10,6	84	16

Все продукты имеют ярко-белый цвет, нитраты α -целлюлозы имеют выраженное волокнистое строение, нитраты гемицеллюлоз представляют собой аморфные порошки. Для продуктов определено содержание связанного азота и растворимость в ацетоне и спиртоэфирной смеси (1 : 2). Результаты приведены в таблице 3.

Видно, что количество введенного в гемицеллюлозы азота значительно меньше количества азота, введенного в целлюлозу. Препарат гемицеллюлоз представлен, в основном ксиланом, который теоретически может содержать до 12,6% азота. Интересно, что ксилан первичных гидроксильных групп не содержит, тем не менее, для гемицеллюлоз наблюдается более интенсивная динамика уменьшения количества связанного азота с ростом продолжительности предобработки ТФУК, нежели для целлюлозы. Можно ожидать, что при обработке нитрующей смесью лигноуглеводных материалов, гемицеллюлозы, гидроксильные группы которых более доступны в сравнении с гидроксильными группами целлюлозы, будут нитроваться первыми, претерпевая более глубокие превращения.

Нитрование солянокислотного лигнина в ТФУК сопровождается значительным увеличением содержания в препарате карбоксильных групп – (по данным кальций – ацетатного метода) с 0,88 до 3,0–3,5% (15 и более минут нитрования). Полученные препараты нитролигнина частично растворимы в этаноле и ацетоне, а также в холодных разбавленных щелочах, например 1% NaOH. Это их наиболее принципиальное для нас свойство, которое обосновывает необходимость непрерывного чередования после нитрования лигноуглеводного материала промывки продукта горячей водой и 1%-м аммиаком.

Таблица 3. Характеристики продуктов нитрования α – целлюлозы (НЦ) и гемицеллюлоз (НГМЦ) соломы пшеницы нитрующей смесью (азотная : трифторуксусная кислоты) в течение 60 мин

Продолжительность выдерживания в ТФУК, мин	Содержание азота, (N $\pm$ 0,05) %		Растворимость в ацетоне, (S $\pm$ 1) %		Растворимость в спиртоэфирной смеси, (S $\pm$ 1) %	
	НЦ	НГМЦ	НЦ	НГМЦ	НЦ	НГМЦ
0	13,7	10,9	100	94	5	15
60	13,3	10,2	100	95	6	44
120	12,9	9,1	100	97	10	40
180	12,3	7,9	100	95	39	21

В таких условиях полученные препараты растворимы почти полностью. При контакте нагретого горячей водой нитролигнина с холодным раствором аммиака возникает локальные очаги нагревания, в которых и происходит почти полное растворение нитролигнина.

Известно, что ИК-спектральный метод исследования с успехом может быть использован для исследования процессов делигнификации. При взаимодействии лигнина с нитрующей смесью помимо образования нитроэфиров происходит и нитрование ароматических колец. Асимметричные валентные колебания нитрогрупп нитросоединений проявляются в «свободной» от других пиков области $1500\text{--}1560\text{ см}^{-1}$. ИК-спектры продуктов хорошо это подтверждают.

В спектре нитролигнина, в частности, замечен хорошо разрешенный пик с максимумом около 1550 см^{-1} . Присутствует он, хотя и с меньшей интенсивностью, в спектре продукта нитрования соломы.

Обработка препарата 1%-ным аммиаком сопровождается значительным уменьшением данного пика, нагревания в щелочи приводит к его нивелированию: пик превращается в плечо. Таким образом, удаление нитролигнина из продукта нитрования соломы пшеницы происходит на стадии так называемой «стабилизации» (последовательного промывания продукта горячей водой и раствором аммиака).

Для удаления гемицеллюлоз в процедуру нитрования был введен предгидролиз соломы 2%-ной соляной кислотой. Характеристики продуктов нитрования предгидролизованной соломы приведены в таблице 4.

Видно, что для соломы пшеницы через 60 мин нитрования достигается содержание азота 11,5%, увеличение продолжительности нитрования до 120 мин не вызывает дальнейшего роста этого параметра. Нитрование предгидролизованной соломы протекает быстрее: содержание азота стабилизируется уже через 30 мин нитрования и составляет 13,4%.

Все продукты, получаемые при нитровании из предгидролизованной соломы имеют белую окраску (внешне идентичны продуктам нитрования выделенной из соломы целлюлозы Кюршнера). В ИК-спектре продукта нитрования предгидролизованной соломы пшеницы полоса поглощения в области $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, характеризующая водородные связи, практически отсутствует, что указывает на высокую степень замещения гидроксильных групп.

Таблица 4. Характеристики продуктов нитрования нитрующей смесью (азотная : трифторуксусная кислоты) соломы пшеницы, предгидролизованной 2% соляной кислотой

Продолжительность выдерживания в ТФУК, мин	Продолжительность нитрования HNO ₃ , мин	Содержание азота, (N±0,05) %	Растворимость в ацетоне, (S±1) %	Растворимость в спиртоэфирной смеси, (S±1) %
0	15	12,5	100	13
60	15	11,9	100	28
120	15	12,5	100	16
180	15	12,3	100	34
0	30	13,4	100	18
0	60	13,4	100	17

Таким образом, при нитровании соломы пшеницы нитрующей смесью, содержащей ТФУК, во взаимодействие с нитрующей смесью вступают все структурные компоненты соломы: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Нитрование соломы пшеницы в среде ТФУК приводит к получению продуктов с высокой растворимостью и большим количеством связанного азота, что предопределяет их необходимые потребительские качества во многих традиционных для нитратов целлюлозы сферах применения.

Имеет большое значение, что нитрованию подвергается непосредственно лигноуглеводный материал, без предварительного выделения целлюлозы, что в перспективе позволяет отказаться от одного из наиболее токсичных химических производств – целлюлозной варки.

Важно, что образующийся при нитровании соломы пшеницы нитролигнин, также не лишен полезных свойств. Например, нитрование гидролизного лигнина является одним из наиболее распространенных способов его утилизации. Присутствие гемицеллюлоз в продукте нитрования является причиной сниженного содержания азота в препарате, его неоднородности.

Актуален, таким образом, поиск рациональных способов предобработки материала ведущих к удалению гемицеллюлоз, повышению реакционной способности. Эффективными здесь могут быть кислотный гидролиз, взрывной автогидролиз и другие известные виды предобработки лигноуглеводных материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ВЗРЫВНЫМ АВТОГИДРОЛИЗОМ И ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

О.А. Панченко, О.И. Титова, А.С. Карелин, Т.Е. Чен

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: Titova@chem.asu.ru*

Расширение сфер применения нитратов целлюлозы в различных областях промышленности стимулирует проведение исследований по направленному регулированию основных физико-химических характеристик этих важных производных целлюлозы. Необходимость разработки новых технологий получения нитратов целлюлозы, непосредственно из древесины, без предварительного разделения ее на компоненты, приобретает в настоящее время особую актуальность. В этой связи перспективным является метод прямого нитрования древесины в среде трифторуксусной кислоты [1].

Для исследования использовали опилки древесины лиственной и хвойной пород размером 0,5 мм. Нитрование вели двумя способами. Растительное сырье, подвергнутое взрывному автогидролизу (220 °С, 3 мин, 3МПа), обрабатывали смесью азотной и трифторуксусной кислоты, содержащей 60% азотной кислоты и 40% трифторуксусной кислоты при температуре 30 °С с различной продолжительностью реакции и жидкостном модуле.

Второй способ отличался тем, что растительное сырье, подвергнутое взрывному автогидролизу, предварительно выдерживали в трифторуксусной кислоте, а затем добавляли азотную кислоту [2]. Продукты реакции нитрования древесины обрабатывали в течение 2 ч кипящей дистиллированной водой, с целью гидролиза трифторацетильных групп, которые были введены в компоненты древесины на стадии предобработки. Содержание азота определяли ферросульфатным методом, описанным в работе [3].

Последовательная обработка древесины взрывным автогидролизом, а затем смесью азотной и трифторуксусной кислот способствует тому, что в процессе модифицирования образуются нитраты целлюлозы с содержанием азота от 13,1 до 13,9%. Продукты нитрования со степенью полимеризации 440–500 полностью растворяются в ацетоне и на 50–74% в спиртоэфирной смеси. Содержание азота, растворимость в

ацетоне и спиртоэфирной смеси продуктов нитрования, полученных последовательной обработкой древесины взрывным автогидролизом, а затем нитрующей смесью, выше, чем у продуктов нитрования, полученных обработкой древесины только нитрующей смесью. Это указывает на увеличение их однородности по составу и структуре. Таким образом, взрывной автогидролиз можно использовать как один из методов предварительной обработки для регулирования свойств получаемых продуктов и повышения их однородности.

Количество действующих реагентов, потраченных на реакцию - важный показатель при разработке способов модифицирования древесины смесью азотной и трифторуксусной кислот (табл. 1).

Снижение расхода нитрующей смеси (жидкостного модуля) до 25 способствует образованию продукта нитрования по свойствам (содержанию азота - 11,3% и растворимости в ацетоне - 99% и спиртоэфирной смеси - 69%) сравнимого с динитратом, полученным из изолированной целлюлозы.

Высокая растворимость продуктов нитрования древесины осины в ацетоне и спиртоэфирной смеси указывает на равномерность замещения гидроксильных групп нитрогруппами. Предобработка взрывным автогидролизом сопровождается получением нитратов целлюлозы непосредственно из древесины, которые не содержат примеси продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Одним из основных направлений нашего исследования является модифицирование древесины физическими и химическими методами для получения продуктов нитрования со свободной первичной гидроксильной группой, которые не содержат примеси продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина. Исследование последовательной обработки образцов взрывным автогидролизом, трифторуксусной кислотой (в течение 60 мин), а затем азотной кислотой (в течение 30 мин) на свойства продуктов нитрования изучено на примере древесины осины, березы и сосны (табл. 2).

Продукты нитрования древесины лиственных и хвойной пород, полученные последовательной обработкой трифторуксусной, а затем азотной кислотами, на подвергнутую взрывному автогидролизу растительную ткань, содержат 11,3–1,6% азота. Вместе с тем увеличивается растворимость полученных продуктов нитрования: в ацетоне до 100% и в спиртоэфирной смеси до 60–70%. Степень полимеризации изменяется в пределах от 400 до 480.

Таблица 1. Свойства продуктов нитрования древесины, полученных последовательным действием взрывного автогидролиза нитрующей смесью в течение 60 мин, с жидкостным модулем от 15 до 35

Жидкостный модуль	Содержание (N), %	Растворимость	
		ацетон, %	спиртоэфирная смесь, %
15	10,4±0,3	97±2,0	46±2,0
25	11,3±0,3	98±2,0	69±2,0
35	11,7±0,3	92±2,0	50±2,0
50	13.9±0,3	98±2,0	70±2,0

Таблица 2. Продукты нитрования подвергнутой взрывному автогидролизу древесины, полученные последовательным действием трифторуксусной и азотной кислот

Вид древесины	Содержание (N), %	Растворимость		Степень полимеризации
		ацетон, %	спиртоэфирная смесь, %	
Осина	11.6±0,3	96±2,0	68±2,0	400±20
Береза	11.5±0,3	98±2,0	70±2,0	480±20
Сосна	11,3±0,3	98±2,0	60±2,0	450±20

Необходимо отметить, что в результате воздействия взрывного автогидролиза на древесину получают более однородные продукты нитрования по сравнению с образцами, полученными без предобработки. Известно, что при обработке древесины взрывным автогидролизом, гемицеллюлозы практически полностью подвергаются деструкции.

Очевидно, что, изменяя условия и продолжительность предобработки растительного сырья, можно получать непосредственно из древесины нитраты целлюлозы с различным замещением гидроксильных групп у шестого, второго и третьего атомов углерода на нитрогруппы.

Таким образом, последовательная обработка древесины методом взрывного автогидролиза, трифторуксусной и азотной кислотами способствует тому, что в процессе ее модифицирования образуются нитраты целлюлозы, однородные по составу и структуре и не содержащие примесей продуктов деструкции гемицеллюлоз и лигнина.

Литература

1. Патент №2174984С2 (РФ) / А.И. Галочкин, Н.С. Касько, И.Н. Ергина / 1999.
2. А.с. 1617915(РФ) / Л.А. Першина, Н.С. Касько, О.А. Панченко / 1991.
3. Логинов В.Б. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Химия и технология целлюлозы и ее эфиров». Бийск, 1981. Ч. 2. С. 18.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.С. Сидиков, Э.Н. Юсупходжаева, Г.Р. Рахмонбердиев

*Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент
(Узбекистан) E-mail: sidikov_a@mail.ru*

Известно, что эфиры целлюлозы, содержащие в своем составе только неионогенные заместители, обладают определенной поверхностной активностью на границе раздела раствор – насыщенный пар [1].

Например, метилцеллюлоза (МЦ) со степенью замещения 1,6–1,8 снижает поверхностное натяжение воды до $5,0\text{--}5,4 \cdot 10^{-2}$ н/м оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ).

В этой связи представляется интересным изучение поверхностных свойств синтезированных нами водорастворимых эфиров целлюлозы, таких как ацетилметилцеллюлоза (ВАМЦ), ацетилцеллюлоза (ВРАЦ), ацетилфосфатцеллюлоза (ВАФоЦ) и Н-карбоксиметилцеллюлоза (Н-ВКМЦ), при различных температурах.

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов изучаемых эфиров целлюлозы определялось методом «максимальное давление пузырьков» на приборе Ребиндера при 25 °С. Поверхностное натяжение растворов рассчитывалось по формуле из [2]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что для синтезированных эфиров целлюлозы характерно уменьшение поверхностного натяжения растворов с возрастанием температуры. Это связано с уменьшением поверхностного натяжения самой воды и адсорбционных свойств эфиров целлюлозы с повышением температуры. Поверхностное натяжение растворов ВАФоЦ и Н-ВАКМЦ с повышением температуры в начальных стадиях незначительно уменьшается и остается практически постоянным. По-видимому, с повышением температуры увеличивается степень диссоциации карбоксильной группы с образованием H^+ и --COO^- ионов, которые способствуют увеличению поверхностного натяжения воды.

Таблица 1. Зависимость поверхностного натяжения растворов смешанных эфиров целлюлозы от температуры (C=1,0 г/дл)

Т, К	Эфиры целлюлозы			
	ВАМЦ	ВРАЦ	ВАФоЦ	Н-ВАКМЦ
298	49,6	52,9	63,4	65,7
303	48,7	52,2	62,5	63,6
318	47,5	51,5	61,7	63,8
328	46,6	51,3	61,3	63,4
338	46,4	50,8	61,0	63,3

Далее были рассчитаны термодинамические параметры адсорбции синтезированных эфиров. Известно, что для неионогенных ПАВ величина поверхностного давления $\pi = \sigma_0 - \sigma$ (где σ_0 и σ – поверхностное натяжение растворителя и раствора соответственно) связана с адсорбционными параметрами: константой Генри (K_T), константой адсорбционного равновесия (K_L), максимальной емкостью монослоя (Γ_∞). Эти параметры были вычислены по следующим формулам:

для разбавленных растворов ПАВ:

$$\frac{\pi}{RT} = \Gamma = K_r \cdot C;$$

для более высоких концентраций:

$$\frac{\pi}{RT} = \Gamma_\infty \ln(1 + KC),$$

т.к. $KC > 1$, можно пренебречь единицей в формуле. Тогда формула приобретает следующий вид:

$$\pi/RT = \Gamma_\infty \ln K_L \cdot C;$$

$$\frac{KT}{\pi} = \frac{1}{\Gamma_\infty} - \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K_L \cdot C}.$$

По этим формулам могут быть рассчитаны значения K_L и Γ_∞ .

Для определения термодинамических параметров использовали следующие соотношения:

Для энергии Гиббса $\Delta G_1 = -RT \ln K_r$; $\Delta G_2 = -RT \ln K_d$;

для поверхностной активности, $\pi = RT \ln K_r$;

для теплоты адсорбции $\Delta H = RT^2(d \ln K_d/dT)$

для энергий адсорбции $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$

Путем линейного решения уравнения Ленгмюра на основе данных поверхностного натяжения нами найдены следующие значения: константа адсорбционного равновесия K_d , максимальная адсорбция Γ_∞ , константа адсорбции Генри

$K_r = K \Gamma_\infty$ и поверхностной активности $\pi = KRT$.

По температурной зависимости константы адсорбции определяли термодинамические параметры адсорбции.

Полученные результаты приведены в таблице 2.

Сравнительный анализ табличных данных свидетельствуют о росте поверхностной активности с увеличением гидрофобных радикалов ($-\text{CH}_3$) в макромолекуле смешанных эфиров целлюлозы. Надо отметить, что во всех случаях с увеличением гидрофобных групп в макромолекуле поверхностная активность увеличивается с ростом температуры.

Значение величин константы Генри и Ленгмюра увеличивается как с увеличением содержания гидрофобных групп в макромолекулах изучаемых эфиров целлюлозы, так при возрастании температуры. Размеры посадочных площадок молекул для всех исследуемых образцов почти одинаковы и возрастают с повышением температуры.

Показано, что адсорбция исследованных соединений на границе раздела жидкость – газ хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Были также определены значения свободной энергии ΔG_a адсорбции с помощью уравнения II закона термодинамики:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a.$$

Значения ΔH_a для всех эфиров целлюлозы положительные. Судя по величине ΔH_a , можно полагать, что растворение образцов эфиров целлюлозы в воде идет с выделением тепла, и поэтому является выгодным.

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции смешанных эфиров целлюлозы на границе раздела жидкость – газ

Эфиры целлюлозы	Т, К	$K_1 \cdot 10^{-3}$	π , $\text{н} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$	K_n	$\Gamma \cdot 10^{-6}$	$S_0 \cdot 10^{-22}$	$-\Delta G_a$ Дж/моль	ΔH_a Дж/моль	ΔS_a Дж/моль
Н-ВАКМЦ	298	1,32	3,10	76	1,82	88	9,68	16,15	86,7
	308	1,39	3,76	78	1,94	89	10,82		87,6
	318	1,45	4,24	92	1,82	93	11,71		86,6
	328	1,41	4,52	94	1,63	97	12,15		86,5
	338	1,45	4,37	91	1,44	102	13,60		88,0
ВАФолЦ	298	5,71	14,31	291	1,90	86	11,02	10,46	72,1
	308	5,76	14,62	302	1,87	89	11,77		74,6
	318	5,62	14,76	310	1,61	112	13,00		78,7
	328	6,28	16,15	386	1,46	102	13,98		82,0
	338	6,78	17,12	402	1,47	114	14,28		83,0
ВРАЦ	298	7,18	15,70	217	1,72	92	12,64	8,34	70,5
	308	7,23	16,51	265	1,71	89	13,25		72,4
	318	7,52	17,73	286	1,68	94	14,42		76,4
	328	8,12	17,92	298	1,65	98	15,14		78,8
	338	8,36	18,34	333	1,61	107	15,45		79,8
ВАМЦ	298	12,14	24,31	550	1,92	87	19,68	6,15	86,7
	308	12,35	24,75	561	1,85	91	20,83		87,6
	318	12,83	24,96	565	1,82	94	21,40		86,6
	328	13,27	25,38	578	1,78	97	22,25		86,5
	338	13,50	26,12	583	1,87	112	23,60		88,0

Однако для данного класса поверхностно-активного вещества изменения свободной энергии системы ΔG_a оказались отрицательными, что указывает на термодинамическую выгодность растворения их в воде. Характерно, что изменения энтропии адсорбции для данных соединений близки между собой. Уменьшение значений энтропии адсорбции может быть связано с процессом гидратации макромолекул образцов с участием гидроксильных групп, которые приводят к упорядочению системы. Полученные результаты свидетельствуют, что адсорбция изученных соединений на границе раствор – насыщенный пар является энтальпийно контролируемым процессом, что обусловлено наличием ряда функциональных групп в составе макромолекул.

Литература

1. Тимохин И.М., Заиканова Л.И. Химическая модификация – метод повышения термостойкости дисперсных систем. Науч. конф. по проблемам нефти и газа. МИНХ и ГП им. Губкина: тезисы докладов. М., 1977. 73 с.
2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Г.Ю. Фролова и А.С. Городского. М., 1986. С. 132.
3. Поверхностные явления и коллоидно-активные вещества: справочник / Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Заяченко Л.П., и др. Л., 1984. 392 с.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЧИСТОЙ БИСУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ

И.В. Люханова, Л.А. Алешина

*Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия (Россия)
E-mail: Luhanova@yandex.ru*

Известно, что свойства целлюлозы и качество продуктов на ее основе зависят от исходного сырья, способа его химической обработки, условий проведения технологического цикла. Изменение свойств исходного сырья и готовой продукции тесно связано с изменениями структурного состояния целлюлозы на надмолекулярном и молекуляр-

ном уровне [1]. Изучение структуры целлюлозы и ее изменения под воздействием внешних факторов является важной прикладной задачей.

В данной работе изучалось влияние насыщения водой на изменение структуры чистой бисульфитной целлюлозы. Образцы целлюлозы древесной массы были предоставлены целлюлозно-бумажным комбинатом (г. Кондопога). Рентгенограммы образцов были получены на автоматическом дифрактометре ДРОН-4, излучение $\text{FeK}\alpha$ ($\lambda=1,9373\text{\AA}$) в геометриях на отражение и на просвет. Исследовались образцы высушенной и насыщенной водой целлюлозы.

Из рисунка 1 видно, что происходит перераспределение интенсивности рассеяния: уменьшение интенсивности максимумов в области углов рассеяния $2\theta_{\text{Cu}}$ от 7 до 24° сопровождается заметным увеличением рассеяния при $2\theta_{\text{Cu}}$ от 24 до 45° . Такое перераспределение интенсивности рассеяния может быть вызвано тем, что в процессе насыщения целлюлозы водой происходит увеличение внутренней поверхности и сети капилляров в структуре целлюлозы, т.е. происходит сильное разрыхление структуры волокон [2]. По-видимому, именно это является причиной хаотического расположения цепочек в волокнах целлюлозы, что в конечном итоге приводит к уменьшению интенсивности рассеяния в области максимумов, соответствующих кристаллической фазе и возрастанию диффузного рассеяния от аморфной составляющей.

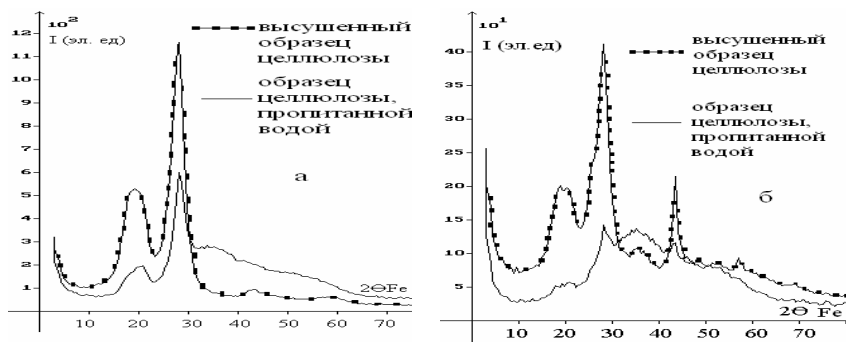


Рис. 1. Дифракционные картины рассеяния от высушенного и пропитанного водой образца целлюлозы древесной массы отснятые на Fe излучении в геометрии на отражение (а) и в геометрии на просвет (б)

Наличие максимумов кристаллической фазы на рентгенограммах, полученных на отражение, позволило провести их обработку методом полнопрофильного анализа с целью как уточнения периодов элементарной ячейки, так и выбора модификации, соответствующей строению исследуемых объектов. Рассматривались следующие модели целлюлозы: α_1 -триклинная, с 1 молекулой на элементарную ячейку, и β_1 : моноклинная с антипараллельным, и параллельными up и down расположениями молекул [4]. Периоды (a, b, c) элементарной ячейки и угол моноклинности γ , рассчитанные для образцов высушенной целлюлозы и целлюлозы, пропитанной водой, представлены в таблице 1.

В таблице 2 представлены профильный Rp и брэгговский Rb факторы недоверности, рассчитанные при использовании в качестве входных данных координат атомов для различных моделей строения целлюлозы.

Анализируя данные, представленные в таблице 2, можно сделать вывод, что для исследуемых образцов целлюлозы следует отдать предпочтение параллельным up и down моделям структуры целлюлозы.

Для образца целлюлозы, пропитанной водой, наблюдается заметное увеличение периодов a и c элементарной ячейки. Угол моноклинности γ и период b практически не меняются.

Таблица 1. Периоды элементарной ячейки и угол моноклинности, рассчитанные для образцов высушенной целлюлозы и целлюлозы, пропитанной водой

Тип целлюлозы Периоды элементарной ячейки	Целлюлоза Ramie, антипараллельная модель [4]	Целлюлоза Valonia I, параллельная down модель [4]	Целлюлоза Valonia II, параллельная up модель [4]	Образец сухой бисульфитной целлюлозы	Образец бисульфитной целлюлозы, пропитанный водой
a, Å	8,171	8,18	8,18	8,171±0,003	8,216±0,003
b, Å	7,846	7,84	7,84	7,904±0,001	7,909±0,001
c, Å	10,34	10,38	10,38	10,379±0,006	10,427±0,003
γ°	96,38	97,04	97,04	97,04	97,07±0,03

Таблица 2. Профильный Rp и брэгговский Rb факторы
недостоверности для различных образцов целлюлозы

Тип целлюлозы	Антипараллельная модель	Параллельная up модель	Параллельная down модель
Образец сухой бисульфитной целлюлозы	Rp= 7,69 % Rb= 3,51 %	Rp= 4,61 % Rb= 1,75 %	Rp= 5,34 % Rb= 1,89 %
Образец бисульфитной целлюлозы, пропитанный жидкой водой	Rp= 5,65 % Rb= 5,41 %	Rp= 5,06 % Rb= 3,09 %	Rp= 3,69 % Rb= 3,47 %

Увеличение периодов элементарной ячейки при насыщении целлюлозы водой означает, что молекулы воды не только заполняют капиллярно-пористую систему, но и встраиваются между целлюлозными цепочками, изменяя межцепочечные расстояния в направлениях осей *a* и *c*. Этот результат согласуется с известными данными о том, что в процессе сорбции молекулы воды, обладающие малым молекулярным объемом и сильной тенденцией к донорно акцепторным взаимодействиям с гидроксильными группами целлюлозы, приводящим к образованию прочных водородных связей, могут достаточно легко нарушать межмолекулярное взаимодействие самих гидроксильных групп в структуре целлюлозного волокна и приводить к большему или меньшему изменению структуры целлюлозы [3].

Для образцов высушенной и пропитанной водой целлюлозы были рассчитаны кривые распределения парных функций $D(r)$ (рис.2).

Анализируя вид кривых распределения парных функций $D(r)$ в первую очередь следует отметить, что если электронная плотность для высушенной целлюлозы составляет $0,75 \text{ эл}/\text{\AA}^3$, то для насыщенной водой целлюлозы она на $1/3$ ниже: $0,5 \text{ эл}/\text{\AA}^3$. Положение первого максимума сохраняется. Следовательно, сохраняются расстояния между атомами в кольце. Положения последующих максимумов не совпадают, вследствие того, что молекулы воды встраиваются между фрагментами, изменяя структуру целлюлозы.

По представленным кривым парных функции $D(r)$ производится расчет радиусов координационных сфер и координационных чисел.

Таким образом, атомно-молекулярная структура бисульфитной целлюлозы изменяется при насыщении ее водой. Для более наглядного представления о происходящих структурных изменениях, производится построение трехмерной модели целлюлозы, пропитанной водой.



Рис. 2. Кривые распределения парных функций $D(r)$, рассчитанные для образцов высушенной и пропитанной водой целлюлозы в предположении, что на 1 целлобиозный остаток приходится 2 молекулы воды

Литература

1. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. Современные представления о строении целлюлоз // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36.
2. Ковалев Г.В., Бугаенко Л.Т. // Вестн. Моск. ун-та, 2002. Т. 43. №1.
3. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976.
4. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. Строение целлюлозы. Атомно-молекулярная структура целлюлоз // Гелес И.С. Древесная масса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-технологической переработки. Петрозаводск, 2001. Гл. 4. С. 143–188.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РИТВЕЛЬДА К ИССЛЕДОВАНИЮ ЦЕЛЛОБИОЗЫ

Н.В. Мелех, Л.А. Алешина

*Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина,
33, Петрозаводск, Республика Карелия (Россия)*

E-mail: natalie_melekh@mail.ru

Картина рассеяния исследованного в данной работе образца D-целлобиозы была получена на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6. Использовалось Cu K_α излучение. Сканирование рентгеновской дифракционной картины производилось в интервале углов от 9 до 130° с шагом 0,02°. Время регистрации интенсивности при каждом фиксированном угле составляло 10 секунд.

Полнопрофильный анализ рентгенограммы D-целлобиозы проводился с помощью программы полнопрофильного анализа программного комплекса PDWin – 4.0 НПО «Буревестник», предназначенной для уточнения профильных и структурных параметров поликристаллов по данным порошковой дифракции. На начальном этапе работы было проведено уточнение профильных параметров, включая периоды элементарной ячейки, а затем проводилось уточнение структурных характеристик. Исходные значения координат атомов и тепловых параметров задавались по данным работы [1] для β -целлобиозы.

Экспериментальная дифракционная картина D-целлобиозы представлена на рисунке 1.

Уточненные значения периодов элементарной ячейки для D-целлобиозы равны: $a=10,980(1)$, $b=13,073(2)$, $c=5,099(4)$ Å, $\beta=89,1(2)^\circ$. Периоды элементарной ячейки для β -целлобиозы составляют: $a=10,94(2)$, $b=13,05(5)$, $c=5,11(2)$ Å, $\beta=90,0(5)^\circ$. На данном этапе уточнения фактор недоверности $R_p=11,6\%$.

В таблице 1 представлены уточненные структурные характеристики исследованного образца в сравнении с исходными параметрами для β -целлобиозы. Нумерация атомов проведена в соответствии с рисунком 2.

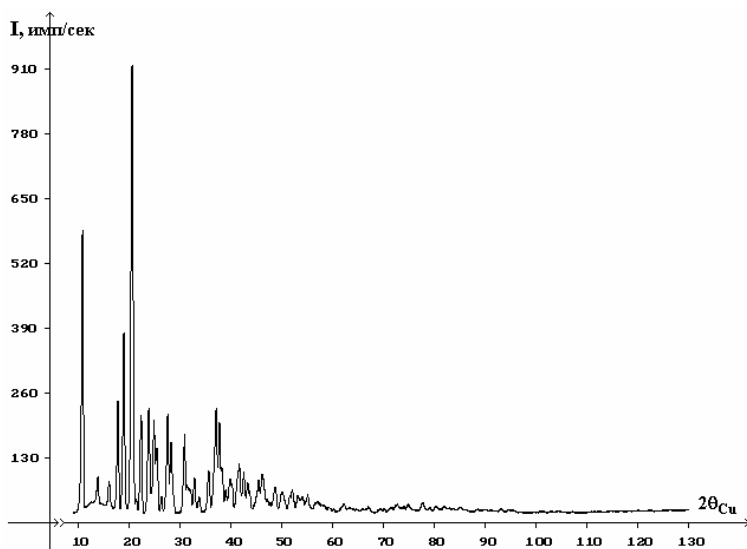


Рис. 1. Кривая распределения интенсивности рассеяния образцом D-целлобиозы

Таблица 1. Уточненные значения структурных параметров образца D-целлобиозы, сопоставленные с аналогичными данными для β-целлобиозы

Тип атома	β-целлобиоза				D-целлобиоза			
	Координаты атомов			Тепловые параметры	Координаты атомов			Тепловые параметры
	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₁	0,748	0,307	0,017	1,44	0,748	0,307	0,017	3,35
C ₂	0,731	0,433	-0,015	1,94	0,724	0,433	-0,074	2,56
C ₃	0,672	0,474	0,232	2,39	0,671	0,469	0,260	2,39
C ₄	0,553	0,424	0,304	2,27	0,553	0,424	0,353	2,27
C ₅	0,563	0,303	0,273	0,89	0,581	0,301	0,261	0,89
C ₆	0,443	0,244	0,308	2,43	0,430	0,243	0,324	0,52
C' ₁	0,957	0,011	-0,470	2,35	0,957	0,011	-0,470	2,35
C' ₂	0,827	0,000	-0,365	2,44	0,799	-0,010	-0,372	2,44

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C'_3	0,767	0,097	-0,320	2,11	0,744	0,104	-0,366	2,11
C'_4	0,853	0,175	-0,180	1,06	0,827	0,186	-0,185	2,58
C'_5	0,979	0,179	-0,291	1,24	0,979	0,179	-0,291	1,24
C'_6	1,075	0,234	-0,119	2,01	1,081	0,226	-0,145	2,01
O_2	0,847	0,480	-0,073	2,57	0,838	0,489	-0,084	2,57
O_3	0,654	0,585	0,212	1,83	0,654	0,579	0,222	1,83
O_4	0,503	0,453	0,525	1,84	0,510	0,443	0,534	1,84
O_6	0,456	0,143	0,225	1,83	0,455	0,142	0,268	1,83
O_5	0,630	0,271	0,057	1,81	0,630	0,271	0,057	1,81
O'_1	0,013	-0,084	-0,511	2,63	0,013	-0,079	-0,506	2,63
O'_2	0,753	-0,059	-0,539	2,38	0,750	-0,065	-0,544	2,38
O'_3	0,658	0,080	-0,184	2,90	0,660	0,087	-0,174	2,90
O'_6	1,183	0,227	-0,267	2,35	1,185	0,236	-0,277	2,35
O'_5	1,023	0,073	-0,311	1,69	1,007	0,068	-0,253	1,69
O	0,803	0,278	-0,202	0,97	0,808	0,276	-0,204	0,97

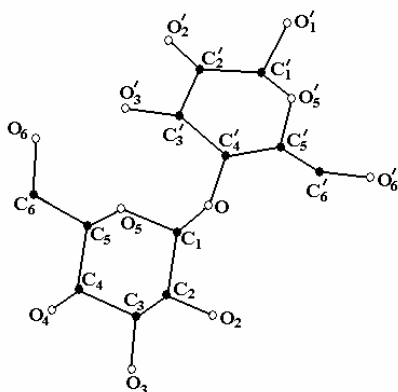


Рис. 2. Обозначения атомов в схематическом изображении целлобозной цепочки

Литература

1. Jakobson R.A., Wunderlich J.A., Lipscomb W.N. The crystal and molecular structure of cellobiose // Acta Crystallographica, 1961. P. 598–607.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ПРОЧНОСТЬ

О.В. Бершак, А.А. Политов, О.И. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия) E-mail: bershak@ngs.ru*

Растительное сырье включает в себя такие компоненты как целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнины, пектины, крахмалистые вещества, а также жиры, белки низкомолекулярные органические и неорганические соединения.

Основным составляющим компонентом растительных клеточных стенок является целлюлоза. Целлюлоза имеет сложную надмолекулярную структуру: макромолекулы целлюлозы объединяются в первичные фибриллы, в которых высокоупорядоченные кристаллические зоны чередуются с неоднородными менее упорядоченными аморфными зонами. В аморфных участках относительно легко могут проходить реакции целлюлозы с другими веществами. Первичные фибриллы целлюлозы соединяются между собой с помощью водородных связей в микрофибриллы, которые и являются основными звеньями строения волокон целлюлозы. Микрофибриллы состоят из нескольких первичных фибрилл. Между первичными фибриллами в микрофибрилле находится лигнин и гемицеллюлозы. Вместе с гемицеллюлозой, лигнинами пектиновыми веществами целлюлоза в растительной клеточной стенке играет роль каркаса, несущего основную механическую нагрузку и обеспечивает устойчивость растительных материалов к механическому разрушению, а также к кислотному и ферментному гидролизу [1,2].

Гидролиз полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлозы) в целлюлозосодержащих материалах катализируется кислотами и ферментами. Используемые в биохимических реакциях ферментные комплексы содержат, как правило, несколько видов целлюлаз, одни из которых преимущественно катализируют гидролиз внутренних гликозидных связей, другие – внешних, находящихся на концах полисахаридной цепи, третьи расщепляют дисахариды.

В отличие от селективного воздействия ферментов, обработка целлюлозы, содержащейся в биомассе щелочами, кислотами и другими

химическими реагентами приводит не только к гидролизу полисахаридов, но и к нежелательным побочным реакциям других компонентов древесины.

При воздействии ферментного комплекса на целлюлозосодержащие материалы (древесные опилки или солому) происходит селективное разрушение гликозидных связей в молекулах целлюлозы и гемицеллюлозы, нарушаются связи между целлюлозой, лигнинами и пектинами. Таким образом, нарушается целостность надмолекулярной структуры и понижается прочность волокон целлюлозосодержащих материалов.

После ферментативной обработки растительное сырье, имеющее меньшую прочность по сравнению с исходным сырьем, при механическом воздействии разрушается более эффективно. Цель данного исследования – изучение влияния ферментативного и механического воздействия на свойства целлюлозосодержащих материалов.

В результате проведенных исследований показано, что при ферментативной обработке целлюлозосодержащих материалов (на примере древесных опилок хвойных пород) происходит значительное измельчение субстрата (рис. 1), так как в результате гидролиза полисахаридов, катализируемого ферментами, происходит не только образование глюкозы и растворимых олигосахаридов, но и уменьшение размеров частиц. На рисунке 1 приведен гранулометрический состав опилок до и после ферментативной обработки. На рисунке 2 представлен гранулометрический состав древесных опилок полученных в результате последовательной ферментативной и механической обработки по сравнению с необработанным сырьем.

На размер частиц материалов, полученных в результате ферментативного гидролиза, влияет множество факторов: температура, соотношение твердой и жидкой фазы в реакторе, концентрация фермента. Для того чтобы управлять процессом измельчения, необходимы дальнейшие исследования в данном направлении.

Показано также, что в результате ферментативной обработки целлюлозосодержащих субстратов, полученные материалы обладают меньшей прочностью, и более эффективно подвергаются разрушению при механическом воздействии. В результате ферментативной обработки древесных опилок и соломы кукурузы, данные субстраты измельчаются более эффективно по сравнению с необработанными целлюлозосодержащими материалами. На рисунках 3, 5 представлен гранулометрический состав древесных опилок и соломы кукурузы после механической обработки по сравнению с необработанным сырьем.

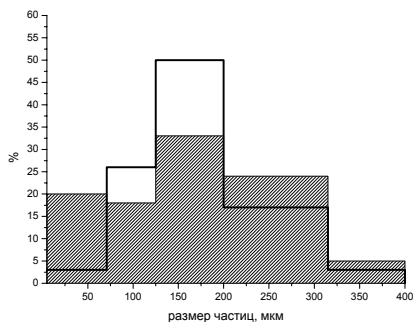


Рис. 1. Гранулометрический состав (масс %) сырья (древесные опилки) в результате ферментативной обработки (заштрихованная область) по сравнению с необработанным сырьем (область ограниченная жирной линией)

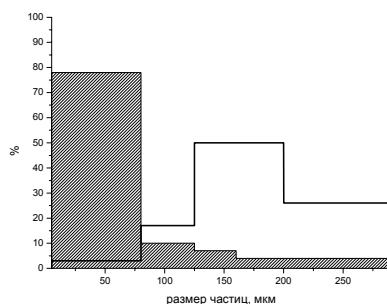


Рис. 2. Гранулометрический состав (масс %) древесных опилок полученных в результате последовательной ферментативной и механической обработки (заштрихованная область) по сравнению с необработанным сырьем

На рисунке 4 представлен гранулометрический состав соломы кукурузы в результате ферментативной обработки и механического измельчения по сравнению с необработанным сырьем.

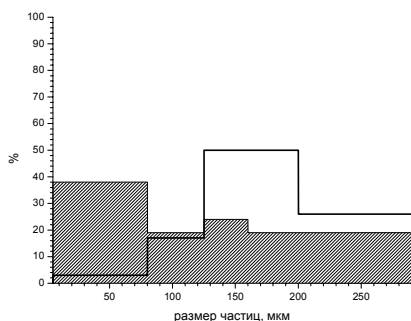


Рис. 3. Гранулометрический состав (масс %) древесных опилок после механической обработки по сравнению с необработанным сырьем

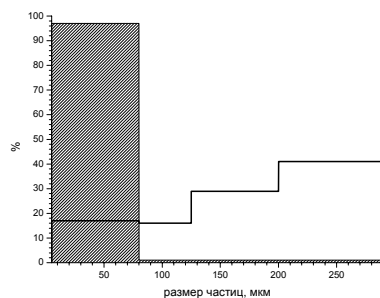
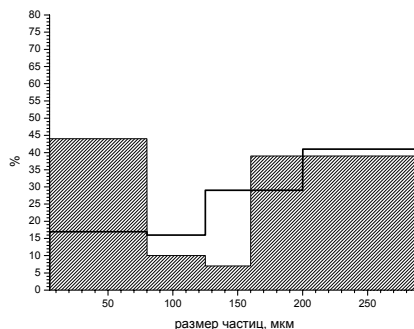


Рис. 4. Гранулометрический состав (масс %) соломы кукурузы в результате ферментативной обработки и механического измельчения (заштрихованная область) по сравнению с необработанным сырьем

Рис. 5. Гранулометрический состав соломы кукурузы в результате механического измельчения сырья по сравнению с необработанным сырьем



В результате проделанных экспериментов показано, что ферментативная обработка позволяет получать целлюлозосодержащие материалы с новыми свойствами.

Ферментативная обработка растительного сырья позволяет разрушать целлюлозу, нарушать надмолекулярную структуру целлюлозы в сырье. При этом происходит не только уменьшение размеров частиц целлюлозосодержащих материалов, нарушаются взаимодействия между целлюлозой, лигнинами, пектинами и гемицеллюлозой. Поэтому ферментативная обработка влияет на прочность волокон растительного сырья, на процессы разрушения волокон при механическом воздействии на целлюлозосодержащие материалы.

На размер частиц материалов, полученных в результате ферментативного гидролиза, влияет множество факторов: температура, соотношение твердой и жидкой фазы в реакторе, рН среды, концентрация фермента, других факторов. Для того чтобы управлять процессом измельчения, необходимы дальнейшие исследования в данном направлении.

Литература

1. Сеницын А.П., и др., Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: учеб. пособие. М., 1995. 224 с.
2. Rowell, R. M., Handbook of wood chemistry and wood composites, CRC Press, 2005.

ВОЗДЕЙСТВИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ГРИБА НА ПОЛИСАХАРИДЫ И ЛИГНИН КОРЫ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД

Т.А. Лунева, Т.В. Рязанова, Н.А. Чупрова

Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)

E-mail: nvn@sibstu.kts.ru

В настоящее время вопросы утилизации отходов древесной биомассы, образующихся в огромных количествах при заготовке и переработке древесины являются наиболее актуальными. Особое внимание уделяется таким древесным породам, как лиственница сибирская (*Larix sibirica*) и береза повислая (*Betula*). Это обусловлено тем, что кора лиственницы, являясь крупнотоннажным отходом деревоперерабатывающих производств является основным таннидосодержащим сырьем [1]. Береза относится к числу важных лесообразующих пород России [2]. Значительные отходы окорки древесины березы образуются на предприятиях деревообработки, производства фанеры и древесного угля.

Как показал анализ литературы, утилизация отходов окорки древесины базируется в основном на применении химических и термических способов переработки. Альтернативным вариантом как с экономической, так и экологической точки зрения является их биотехнологическая переработка, целью которой является получение защитных биопрепаратов, используемых в практике защиты растений, а также применяемых в сельском хозяйстве. На основании полученных ранее результатов [3], в качестве биологического агента целесообразно использовать гриб рода *Trichoderma asperellum* штамм «МГ-97/6» ВКПМ F-765, выделенный в 2000 г. исследователями Садыковой В.С. и др. под руководством профессора Лихачева А.Н. из штамма «МГ-97» путем изолирования моноспоровых культур.

Возможность этого гриба разлагать наряду с целлюлозой лигнинные вещества ставит его в ряд агентов, способных делигнифицировать растительное сырье, и позволяет в перспективе использовать эту особенность для создания процессов биоделигнификации. Управление данными процессами, а также всестороннее их использование возмож-

но только при детализации механизмов воздействия микробной биомассы на компонентный состав растительного сырья.

Для оценки способности штамма «МГ-97/6» *T.asperellum* в условиях твердофазной ферментации деструктировать полисахаридный и лигнинный комплексы выбраны следующие субстраты: кора лиственницы и лубяная часть березы, подвергнутые дезинтеграторному размолу (степень помола составила 6 °ШР (Шоппер-Риглера)). Микробиологическую конверсию субстратов вели в течение 17-ти суток согласно методике, предложенной ранее [4], с отбором проб на четвертые, седьмые, 10-е и 17-е сутки от начала роста гриба.

Интенсивность воздействия гриба определяли по изменению полисахаридного комплекса субстратов (рис. 1, 2). Углеводная часть субстратов представлена легко- и трудногидролизуемыми полисахаридами (ЛГП и ТГП).

Как видно из рисунков 1 и 2, воздействие гриба на субстраты сопровождается изменением содержания полисахаридного комплекса. При этом наблюдается закономерность: как легко-, так и трудногидролизуемые полисахариды наиболее подвержены деструкции в первые сутки культивирования. Воздействие ферментного комплекса гриба на углеводную часть коры лиственницы (рисунок 1) приводит к заметному снижению ТГП, в 1,7 раза по сравнению с деструкцией ЛГП, показатели которых снижаются незначительно на четвертые сутки биоконверсии.

В отличие от субстрата хвойной породы процесс микробиологической конверсии луба березы идет в другом направлении. Приведенные результаты (рисунок 2) говорят о том, что с помощью своей ферментативной системы гриб из углеводной части луба березы преимущественно утилизируют легкогидролизуемые полисахариды, а также часть целлюлозы. Так в течение четырех суток биоконверсии содержание ЛГП снизилось в 1,7 раза от исходного показателя, а ТГП всего в 1,2 раза.

Как показали результаты исследований, по содержанию в биодеструктированных остатках компонентов лигниновой природы, наблюдается определенная закономерность с процессом деструкции полисахаридного комплекса. При этом пик накопления конидий отмечается на 10-е сутки культивирования и не совпадает с глубиной деструкции лигноуглеводного комплекса, интенсивное разрушение которого приходится на четвертые сутки от начала процесса биоконверсии.

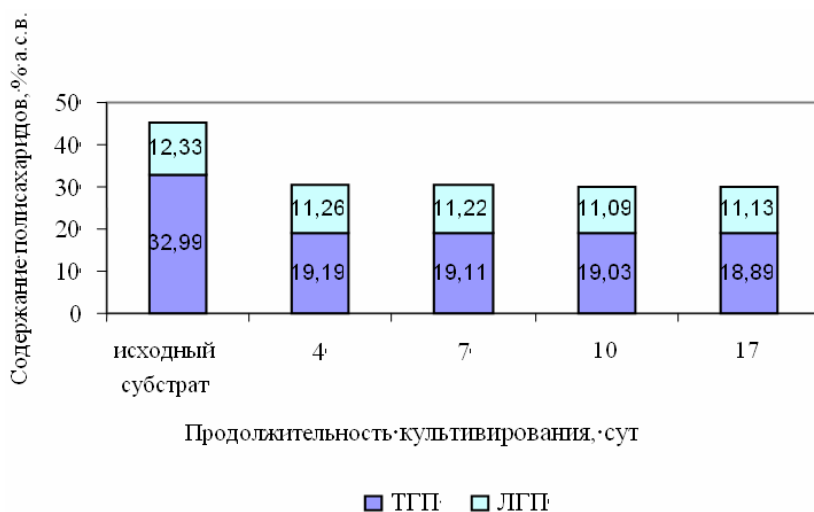


Рис. 1. Динамика содержания полисахаридного комплекса коры лиственницы в процессе биоконверсии штаммом «МГ-97/6» *T.asperellum*

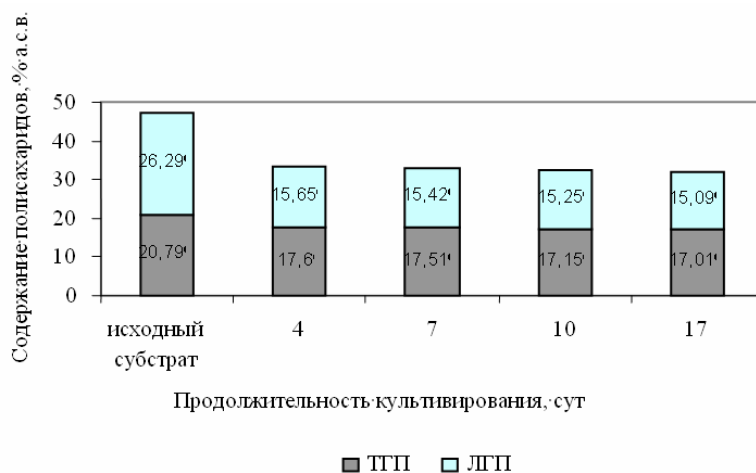


Рис. 2. Динамика содержания полисахаридного комплекса луба березы в процессе биоконверсии штаммом «МГ-97/6» *T. asperellum*

Оценка полученных результатов дает возможность предположить об изменении, наряду с количественным, качественного состава полисахаридного комплекса и веществ лигниновой природы субстратов. Подойти к механизму деструктивного процесса возможно при детальном изучении изменения строения целлюлозы и лигнина в процессе микробиологической конверсии.

Для решения поставленной задачи из исследуемых субстратов до и после биодеструкции (10 суток) выделены препараты целлюлозы по методу Кюршнера [5] и препараты диоксанлигнинов, выделенные по методу Пеппера в токе азота [6]. Одним из основных показателей, характеризующих качественное изменение целлюлозы является ее степень полимеризации. Полученные результаты показывают, что процесс биоконверсии сопровождается деструкцией в главной цепи макромолекулы целлюлозы, что приводит к снижению степени полимеризации у целлюлозы коры лиственницы в 1,5 раза, луба березы – в 1,2 раза. Исследования препаратов диоксанлигнинов показали количественное изменение содержания функциональных групп и элементного состава препаратов. На основании этого рассчитаны эмпирические формулы диоксанлигнинов, результаты сведены в таблицу.

Как показал анализ (см. табл.), процесс биоконверсии исследуемых субстратов сопровождается деметоксилированием и, предположительно, дальнейшим сшиванием цепей макромолекулы лигнинов.

Таким образом, на основании полученных результатов можно говорить о том, что процесс микробиологической конверсии сопровождается изменением не только количественного, но и качественного состава полисахаридов и лигнина, находящихся в составе исследуемых субстратов коры лиственницы и луба березы.

Эмпирические формулы фенилпропановых структурных звеньев диоксанлигнинов

Субстрат	Исходный диоксанлигнин	Биодеструктированный диоксанлигнин
Кора лиственницы	$C_9H_{7,97}O_{1,04}(OCH_3)_{0,33}(OH_f)_{0,22}(OH_a)_{0,79}(COOH)_{0,074}$	$C_9H_{8,7}O_{1,07}(OCH_3)_{0,19}(OH_f)_{0,27}(OH_a)_{0,92}(COOH)_{0,1}$
Луб березы	$C_9H_{9,67}O_{0,38}(OCH_3)_{0,16}(OH_f)_{0,30}(OH_{алиф})_{0,73}(COOH)_{0,048}$	$C_9H_{9,68}O_{0,23}(OCH_3)_{0,092}(OH_f)_{0,41}(OH_{алиф})_{1,03}(COOH)_{0,056}$

Литература

1. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Красноярск, 1996. 358 с.
2. Долгодворова С.Я., Черняева Г.Н. Биологические ресурсы лесов Сибири. Красноярск, 1980.
3. Махова Е.Г. Культивирование грибов рода *Trichoderma* на лигно-углеводных субстратах: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2003. 135 с.
4. Лунева Т.А. и др. Влияние грибов рода *Trichoderma* на углеводный комплекс коры лиственницы сибирской // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. Вып. 6. С. 88–91.
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.И., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с
6. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Н. Прусов, М.И. Воронова, С.М. Прусова, А.Г. Захаров

*Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1,
Иваново, 153045 (Россия) E-mail: anp@isc.ras-ru*

Новые технологии, предусматривающие глубокую переработку льна, являются областью «критических технологий» в силу широкой сферы применения продуктов переработки и необычайной ценности этих продуктов. Именно поэтому современные технологии переработки льна в значительной степени затрагивают не только экономические аспекты технологии, но и экологии. Результатом такого подхода может быть проведение глубокой переработки льна с получением волокнистого материала, биологически активных веществ, компонентов пищевых добавок, эфиров целлюлозы, взрывчатых веществ, микрокристаллической целлюлозы, отделочных материалов и строительных плит и др. с учетом современных экологических требований для каждой стадии производства. Технология получения из короткого льняного волокна целлюлозы специального назначения (например, получение нитроцеллюлозы) должна обеспечить не только экологичность процесса, но и высокое качество полимера. В

связи с этим было исследовано влияние среды на структурные характеристики и качество льняной целлюлозы. Удаление гемицеллюлоз из целлюлозы в зависимости от концентрации раствора NaOH определяется соотношением скоростей процессов деструкции целлюлозы (разрыв глюкозидных связей) и удалением низкомолекулярных фракций в раствор. Согласно экспериментальным данным, полученным на образце льняной целлюлозе, наибольшее удаление гемицеллюлозы наблюдается в интервале концентрации щелочи 10–12%. При этом в этой области концентраций щелочи наблюдается максимум набухания льняной целлюлозы (рис. 1). В этом интервале концентраций преобладает удаление низкомолекулярных фракций, поскольку не встречается стерических препятствий (максимальное набухание) и возможно удаление гемицеллюлоз с более высокими значениями СП. В области концентраций меньше 6% степень набухания целлюлозы невелика, а при концентрациях более 14 % степень набухания уменьшается, что создает стерические препятствия для перехода гемицеллюлоз из целлюлозных волокон в раствор. Это приводит к тому, что содержание гемицеллюлоз в образцах льняной целлюлозы после щелочных обработок при больших концентрациях щелочи начинает снова повышаться (рис. 1).

На рисунке 2 показаны количественные характеристики набухшего в растворах щелочи (NaOH) различных концентраций целлюлозосодержащего льняного материала – образец 1: набухание – отношение массы набухшей целлюлозы к а.с.м. полимера.

Увеличение концентрации щелочи приводит к увеличению весового набухания, причем кривая проходит через максимум в диапазоне концентраций NaOH, равной 10–12% (рис. 3). Из рисунка 2 видно, что возникновение максимума связано с повышенным поглощением целлюлозосодержащим материалом молекул воды. При повышении концентрации NaOH больше 12% содержание воды в образце уменьшается (кривая 3), а количество щелочи продолжает возрастать (кривая 2). В нашем случае кривая набухания (рис. 3) неочищенных целлюлозных волокон льна (образец 1) практически полностью соответствует таковой для очищенной льняной целлюлозы (образец 2). Сорбция щелочи и воды для образцов 1 и 2 также практически совпадают. Можно предположить, что характер зависимости и положение максимума определяется в большей степени не структурными особенностями целлюлозосодержащего материала и присутствием сопутствующих веществ, а свойствами раствора щелочи. Таким образом, наибольшее количество гемицеллюлоз удаляет-

ся в области концентраций NaOH 8–12%. В этой же концентрационной области имеется максимум степени полимеризации льняной целлюлозы (рис. 4), обработанной растворами щелочи.

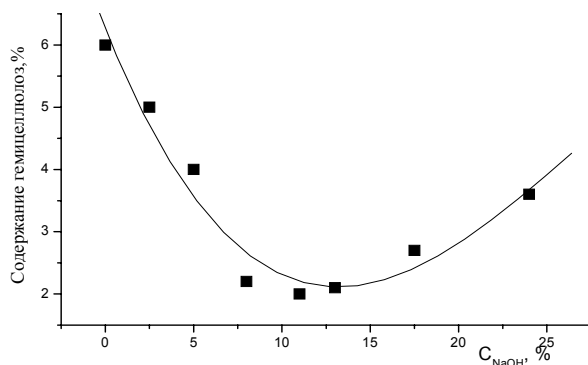


Рис. 1. Влияние концентрации едкого натра на содержание гемицеллюлозы в льняной целлюлозе (содержание α -целлюлозы $\sim 90\%$).

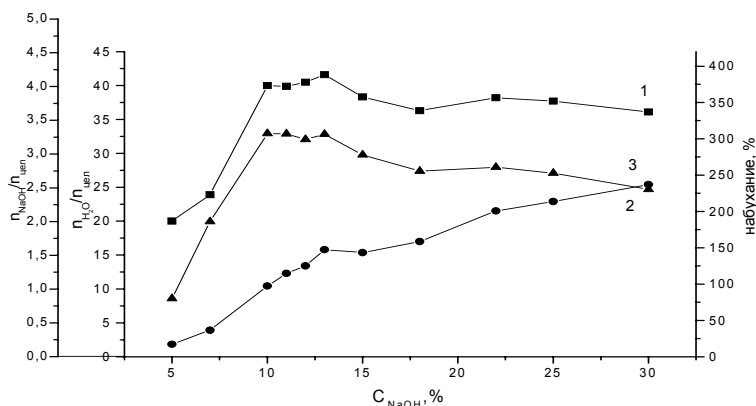


Рис. 2. Влияние концентрации растворов NaOH на набухание целлюлозосодержащего льняного материала: 1 – набухание, 2 – сорбции щелочи – число молей NaOH в отжаты щелочной целлюлозе, приходящееся на один моль элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы ($n_{NaOH}/n_{цел}$); 3 – сорбция воды – число молей H_2O в отжаты щелочной целлюлозе, приходящееся на один моль элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы ($n_{H_2O}/n_{цел}$)

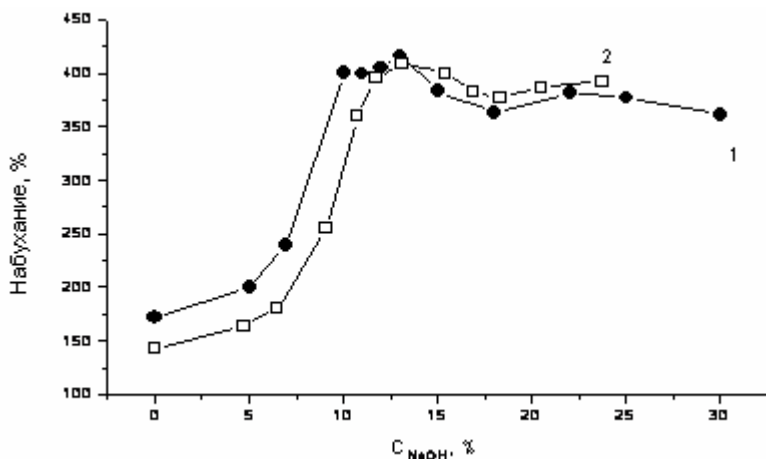


Рис. 3. Набухание льняного целлюлозосодержащего материала, подвергнутого только механическому отделению от костры (образец 1) и льняного целлюлозосодержащего материала химически обработанного (образец 2)

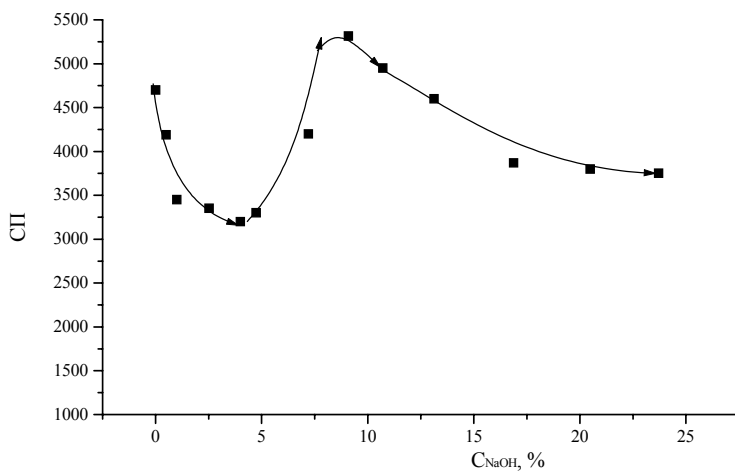


Рис. 4. Зависимость степени полимеризации льняной целлюлозы в исходном неочищенном образце от концентрации гидроксида натрия при температуре 20 °С

В качестве примера влияния концентрации добавок органических соединений в щелочные растворы на содержание α -целлюлозы приведены данные в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что добавка органического растворителя приводит к возрастанию доли α -целлюлозы на 2–3%. Наибольший эффект оказывает добавка ДМСО и этилендиамина. Влияние концентрации ДМСО на содержание α -целлюлозы в льняной целлюлозе показано в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что существует оптимальная концентрация ДМСО – 0,025–0,05 м.д. – при которой возрастание доли α -целлюлозы происходит на 4–5%. Проведенные рентгенографические исследования, а также литературные данные показали, что значения степени кристалличности целлюлозы (P), поперечные размеры кристаллитов (L), межплоскостные расстояния (d_{101} и $d_{10\bar{1}}$), параметры элементарной ячейки (a , c и β) зависят от происхождения растительного сырья. Степень кристалличности (P) у льняной целлюлозы меньше, чем у хлопковой, но несколько выше, чем в древесной. Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки в целлюлозе льна и хлопка близки. Древесная МКЦ заметно отличается от МКЦ хлопка и льна значением параметра β .

Таблица 1. Обработка растворами NaOH (4%) с добавками 0,1 м.д. органического растворителя (Модуль ванны 1 : 10, температура 20 °С время 1 ч)

Образец	Без обработки	Содержание α -целлюлозы, %				
		этанол	пропанол	бутанол	ДМСО	этилен- диамин
Льняная целлюлоза	90,3	92,0	92,5	1,3	92,9	92,9

Таблица 2. Обработка растворами NaOH 4% с добавками ДМСО (Модуль ванны 1 : 10, температура 20 °С время 1 ч)

Образец	Без обработки	Концентрация ДМСО, м.д.					
		0	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5
		Содержание α -целлюлозы, %					
Льняная целлюлоза	90,3	91,0	94,1	95,0	92,9	90,8	90,8

Таблица 3. Структурные характеристики целлюлозы различного происхождения

Структурные параметры	Коэффициент вариации, %	Лён		Хлопок		Древесина	
		Целлюлоза	МКЦ	Целлюлоза	МКЦ	Целлюлоза	МКЦ
P, %	2,8	66,3	70,9	68,9	73,5	60–64	71,5
L, нм	2	4,3	5,7	5,36	6,4	3,3–3,5	4,8
d_{101} , нм	0,7	0,598	0,598	0,600	0,600	0,564–0,586	0,586
d_{101} , нм	0,6	0,535	0,535	0,538	0,538	0,537–0,550	0,550
a, нм	1,1	0,814	0,814	0,822	0,822	0,770–0,821	0,821
c, нм	0,5	0,791	0,791	0,790	0,790	0,787–0,788	0,788
β , град.	0,7	83,6	83,6	83,8	83,8	86,4–87,2	86,4

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ВЯЗКОСТНО-КОГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ

С.М. Прусова, А.Н. Прусов, А.Г. Захаров

*Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1,
Иваново, 153045 (Россия) E-mail: anp@isc.ras.ru*

Исследования структуры растворов полимеров (ассоциация и конформация макромолекул, их взаимное расположение) направлены на выявление структурных особенностей макромолекулы целлюлозы и ее производных, приводящих к высокой равновесной и кинетической жесткости ее цепи, а также влияния природы растворителя на гибкость цепи полимера. Однако эти исследования не могут в полной мере объяснить процессы структурообразования, происходящие в реальных не разбавленных системах. Это можно сделать, изучая концентрированные полимерные растворы, где макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом с образованием надмолекулярных структур. Не меньший интерес вызывает возможность регулирования надмолекулярной структуры полимеров путем введения специальных добавок в раствор. От эффективности взаимодействия полимера с введенным веществом еще в растворе, то есть от формы полимерной цепи и наличия структурообразования в растворе зависят свойства получаемых пле-

ночных материалов. Однако практически все имеющиеся исследования в этом направлении касаются в основном свойств синтетических полимеров в присутствии значительных концентраций наполнителя.

Цель данной работы – изучение влияния высокодисперсной микрористаллической целлюлозы (МКЦ) на реологические, когезионные свойства водных растворов полисахаридов – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ), карбоксиметилированного крахмала (КМК).

МКЦ со степенью полимеризации 200 получали кислотным гидролизом льняной целлюлозы, которую в свою очередь получали щелочно-перекисным способом с последующей механической обработкой.

Как следует из таблицы 1, размеры структурных неоднородностей раствора зависят от природы и концентрации водорастворимого полимера. При равенстве концентраций (2 мас%) размер надмолекулярных частиц Na-КМЦ в водном растворе выше аналогичного показателя гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ). Введение МКЦ в исследуемые полимерные растворы приводит к общей тенденции увеличения размеров надмолекулярных образований. Зависимость размеров надмолекулярных образований от концентрации полисахарида в растворе можно проследить на примере КМК. Увеличение концентрации полимера в водном растворе от 1 до 3 мас% сопровождается ростом размера надмолекулярных образований более чем в 4 раза в присутствие МКЦ. Наименьшее влияние на структурообразование МКЦ оказывает на неионогенную ГОЭЦ.

При этом имеет место значительное уменьшение числа частиц в единице объема. Особенности структурообразования полимерного раствора в присутствии тонкодисперсной добавки вызваны изменением молекулярной подвижности в граничном слое вследствие адсорбционного взаимодействия полимерных цепей с поверхностью МКЦ и конформационными ограничениями вблизи поверхности частиц гетерогенной фазы. В результате возможно образование мостичных поперечных связей и увеличение интенсивности межмолекулярного взаимодействия в растворе полимера. По мере роста содержания МКЦ его частицы встраиваются в надмолекулярную структуру водорастворимого полимера, способствуя тем самым образованию сплошной пространственной сетки полисахарида и повышению вязкости его растворов.

Таблица 1. Параметры структурной неоднородности водных растворов индивидуальных полисахаридов и их смесей с МКЦ

Полисахарид	Концентрация основного полимера в смеси, масс%	Концентрация наполнителя, масс%	Размер частиц $\text{г} \cdot 10^9, \text{ м}$	Количество частиц N в м^3
Na-КМЦ (СП=1740)	2	0	37	$6,1 \cdot 10^{14}$
		0,065	145	$9,1 \cdot 10^{11}$
		0,13	190	$4,2 \cdot 10^{11}$
		0,25	310	$3,1 \cdot 10^{10}$
		0,5	500	$2,8 \cdot 10^9$
ГОЭЦ, молекулярная степень заме- щения 2,5	2	0	<30	-
		0,05	<30	-
		0,1	33	$5,5 \cdot 10^{14}$
		0,2	53	$4,5 \cdot 10^{13}$
		0,4	98	$3,2 \cdot 10^{12}$
КМК	1	0	50	$2,3 \cdot 10^{14}$
	1	0,002	49	$1,5 \cdot 10^{14}$
	1	0,005	96	$1,4 \cdot 10^{13}$
	3	0	210	$1,0 \cdot 10^{13}$
	3	0,005	220	$7,8 \cdot 10^{11}$
	3	0,2	325	$1,9 \cdot 10^{11}$

Сопоставление выявленных изменений в структурообразовании в полимерных системах, содержащих микрогетерогенные частицы нерастворимого полисахарида, способствующие повышению однородности и кинетической гибкости структурных образований, с физико-механическими свойствами полученных из них пленок позволяет оценить вклад структурообразования в регулирование когезионных свойств. Если сравнивать прочностные показатели пленок (табл.2), полученных из растворов с одинаковой концентрацией водорастворимой фракции полисахарида, но имеющей различия в размере надмолекулярных образований, то оказывается, что с ростом размеров последних увеличивается прочность пленки и ее удлинение. При этом композиционные полимеры с оптимальным в структурном отношении составом раствора имеют наилучшие механические показатели пленок, полученных на их основе. Например, пленки, выделенные из растворов Na-КМЦ (СП=1740) с содержанием МКЦ от 0,13 до 0,26 (размер надмолекулярных образований от 190 до 300 нм), имеют лучшую прочность и удлинение, чем пленки, отлитые из растворов с меньшим размером надмолекулярных частиц.

Таблица 2. Физико-механические свойства пленок на основе полисахаридов и их смесей с МКЦ

Состав раствора в мас%	Прочность при растяжении σ_p , кг/мм ²	Разрывное удлинение, %
Na-КМЦ, (СП=1740) – 2	4,6±0,4	9,5±0,8
Na-КМЦ, (СП=1740) – 2 МКЦ – 0,065	6,3±0,7	10,8±1,1
Na-КМЦ, (СП=1740) – 2 МКЦ – 0,13	7,5±0,8	16,2±2,1
Na-КМЦ, (СП=1740)I – 2 МКЦ – 0,26	7,6±0,9	20,9±2,7
ГОЭЦ – 2	4,6±0,5	14,4±1,4
ГОЭЦ – 2, МКЦ – 0,15	5,0±0,5	16,5±1,6
ГОЭЦ – 2, МКЦ – 0,3	5,6±0,5	17,3±1,7
ГОЭЦ – 1,8, Фракция I – 0,2	4,7±0,4	22,5±2,6
ГОЭЦ – 1,8, Фракция I – 0,2 МКЦ – 0,4	6,2±0,6	21,3±2,2
ГОЭЦ – 0,5, КМЦ _{техн.} – 1 МКЦ – 0,1	6,3±0,6	22,1±2,4
КМК – 3, КМЦ _{техн.} – 0,75 МКЦ – 0,7	4,1±0,5	13,3±1,4

Отмеченная тенденция роста прочности пленки на разрыв с введением МКЦ связана, очевидно, с ускорением процесса образования надмолекулярных образований при формировании из изученных высокодисперсных систем (уже имеются довольно крупные надмолекулярные образования), что в свою очередь обуславливает возрастание степени кристалличности пленок.

Увеличение же разрывного удлинения указывает на влияние дополнительного фактора, присущего системам, содержащим добавки высокодисперсной МКЦ. Очевидно, введение МКЦ препятствует взаимному упорядочению образовавшихся укрупненных надмолекулярных образований (кристаллитов), что косвенно подтверждается возрастанием энтропии вязкого течения высокодисперсных систем в отличие от аналогичных полимерных растворов (табл. 3). В результате при растяжении существенный вклад в величину деформации вносит процесс взаимного упорядочения кристаллитов, чем и можно объяснить увеличение эластичности пленок, полученных из полимерных композиций содержащих МКЦ.

Таблица 3. Влияние МКЦ на термодинамические характеристики
вязкого течения водных растворов Na-КМЦ

Концентрация, мас%		ΔG	ΔH	$T\Delta S$
Na-КМЦ (СП)	МКЦ			
КДж · моль ⁻¹				
6,5 (120)	0	18,4	27,1	8,7
	0,04	18,5	27,0	8,5
	0,08	18,8	27,9	9,1
	0,14	19,1	28,1	9,0
	0,28	19,5	29,2	9,7
	0,65	20,0	31,4	11,4
2,8 (920)	0	19,9	17,6	-2,3
	0,03	20,2	18,7	-1,5
	0,14	20,9	22,5	1,6
	0,28	22,0	25,6	3,6
	0,42	22,8	28,1	5,3
	0,56	23,1	29,0	5,9
	0	20,9	13,9	-7,0
1,3 (1740)	0,013	21,7	16,5	-5,2
	0,065	22,8	19,4	-3,4
	0,19	23,6	24,2	0,6
	0,26	23,6	24,4	0,8

В заключение следует отметить, что при малом содержании наполнителя в полимерной системе он сам не может образовывать надмолекулярную структуру, но оказывает влияние на процесс ее формирования. В свою очередь знание закономерностей формирования надмолекулярных структур позволяет целенаправленно формировать физико-механические свойства пленкообразующих полимеров.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИДОВ

А.К. Смирнов¹, Т.В. Смотрина²

¹Марийский государственный университет, пл. Ленина, 1,
Йошкар-Ола (Россия)

²Марийский государственный технический университет,
пл. Ленина, 3, Йошкар-Ола (Россия) E-mail: aksmi@yandex.ru

Огромную значимость при переработке и оценке эксплуатационных характеристик полимеров имеет изучение релаксационных переходов, определяющих их многие физико-химические свойства. В данном аспекте интересен импульсный метод ЯМР, отличающийся высокой информативностью, экспрессностью и сохранением исходной структуры исследуемых образцов.

Для изучения релаксационных переходов в образцах целлюлозы и хитозана были получены зависимости параметров ядерной магнитной (ЯМ) релаксации для исходных и дейтерированных препаратов от температуры. Приготовление образцов, аппаратура и методики измерений описаны в работах [1, 2].

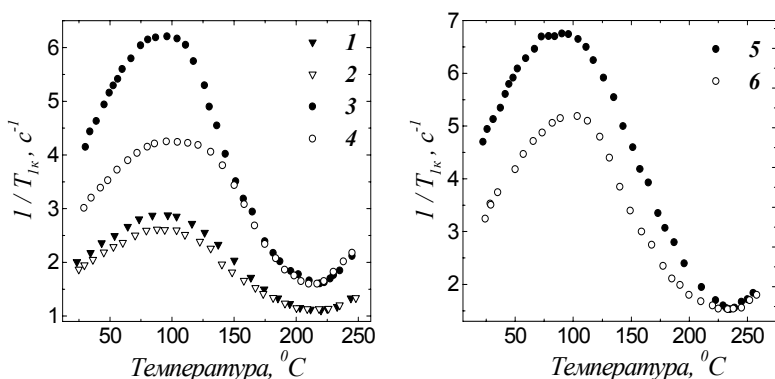


Рис. 1. Зависимости T_{1k}^{-1} для исходных (1, 3, 5) и дейтерированных (2, 4, 6) препаратов от температуры: 1, 2 – целлюлоза (исходная); 3, 4 – хитозан (исходный); 5, 6 – эквимольная смесь хитозан-целлюлоза (экструзия в присутствии диглицидилового эфира олигоэтиленоксида)

Кривые зависимости скорости продольной релаксации короткой компоненты $SSI(T_{lk}^{-1})$ от температуры (рис. 1) для всех исследованных образцов характеризуются максимумом при 85–90 °С, связанным в случае с целлюлозой, как известно [3], с заторможенным вращением оксиметильных ($-CH_2OH$) групп. Полагая, что, как и в случае с целлюлозой, максимум на температурной зависимости T_{lk}^{-1} для хитозана обусловлен заторможенным вращением его оксиметильных групп, большие по сравнению с целлюлозой величины отношений при 90 °С $T_{lk}^{(Deim)} / T_{lk}^{(Исх)}$ для хитозана косвенно подтверждают его меньшую упорядоченность по сравнению с целлюлозой. Кроме того, следует отметить возможность дополнительного рассеяния энергии спиновой системы за счет amino- и ацетамидных групп хитозана.

Начало процесса расстекловывания аморфной фазы, экструдированной при 100 °С целлюлозы (α -переход), наблюдается уже 209 °С (для нативной целлюлозы – 220 °С [3]), что указывает, по нашему мнению, на интенсивно протекающие процессы деструкции ее макромолекул при высокой температуре экструзии.

В случае хитозана выравнивание значений T_{lk}^{-1} для исходного и дейтерированного препаратов наблюдается уже при температуре ~160 °С (рис. 1; кривые 3, 4), что может указывать на появление дополнительного канала релаксации, связанного с расстекловыванием полимера. Дальнейшее снижение T_{lk}^{-1} (при $T > 160$ °С) для исходного и дейтерированного препаратов хитозана указывает, по нашему мнению, на большую лабильность, а также более выраженную, по сравнению с целлюлозой, неоднородность структуры аморфной фазы хитозана.

Целлюлоза (исходная) и хитозан (исходный) характеризуются одной и той же температурой (~ 220 °С) минимума скоростей продольной релаксации (рис. 1), что указывает, по нашему мнению, на одинаковый характер сегментальной подвижности их макромолекул, связанный с участием сегментов в крупномасштабных движениях.

Интерес представляет вид зависимостей T_{lk}^{-1} для исходного и дейтерированного препаратов хитозана и его эквимольной смеси с целлюлозой, экструдированных в присутствии сшивающего агента – диглицидилового эфира олигоэтиленоксида ($ДЭО$) (рис. 1; кривые 5, 6). Для данных образцов выравнивание значений T_{lk}^{-1} исходного и дейтерированного препаратов происходит лишь при температуре ~236 °С. Известно, что в частосшитых полимерах кинетической единицей α -процесса релаксации является «объемный сегмент», включающий узел

сетки и прилегающие к нему полимерные цепочки (несегментальный механизм расстекловывания), а процесс расстекловывания связан с размораживанием локальной подвижности микроучастка сетки (пульсирующие движения микрообъемов сетки). Возникающие в частосшитых полимерах стерические затруднения приводят к снижению скоростей релаксационных переходов и увеличению температуры стеклования по сравнению с линейными и редкосшитыми аналогами. Таким образом, экструзионный размол хитозана, а также его эквимольной смеси с целлюлозой в присутствии ДЭО приводит к формированию квазисетчатой структуры (молекулярная масса участков макромолекул между узлами сетки, таким образом, должна быть меньше молекулярной массы сегмента линейного аналога полимера), что находится в согласии с результатами сорбционного метода и ЯМ-релаксации [2].

Анализ температурных зависимостей амплитуд короткой компоненты $CSH(A_k)$ для исходного и дейтерированного препаратов полисахаридов, согласно [3], показал снижение температур начала деструкции (табл.) целлюлозы при экструзионном размоле. Это свидетельствует о разупорядочении при экструзии целлюлозной матрицы и согласуется с данными сорбционного метода, ИК-спектроскопии и результатами определения доступности функциональных групп для молекул воды [1, 4].

В случае хитозана, существенное влияние на температуру начала деструкции оказывает лишь экструзия при 100 °С, а также экструзионный размол в присутствии сшивающего агента (ДЭО). Увеличение температуры начала деструкции для экструдированного при 100 °С хитозана по сравнению с исходным образцом указывает, по нашему мнению, на формирование при высокотемпературном экструзионном размоле более упорядоченной структуры хитозана [1, 4]. Для экструдированного в присутствии ДЭО хитозана подобный эффект косвенно подтверждает факт образования сшивок, приводящих к формированию жесткой квазисетчатой структуры [2].

Температуры начала деструкции препаратов целлюлозы и хитозана

Образец			Температура начала деструкции, °С
хитозан	Исходный		176
	экструзия	0 °С	175
		100 °С	181
		ДЭО	184
целлюлоза	Исходная		230
	экструзия	0 °С	219
		100 °С	216

Литература

1. Смотрина Т.В., Смирнов А.К., Вихорева Г.А., Грунин Ю.Б. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. Вып. IX, Ч. 2. Уфа, 2002. С. 151–155.
2. Смирнов А.К., Смотрина Т.В., Вихорева Г.А. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. Вып. X, Ч. 2. Казань, 2003. С. 208–211.
3. Смотрина Т.В., Лежнина М.М., Грунин Ю.Б. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. Вып. 5. С. 75–78.
4. Смотрина Т.В., Смирнов А.К., Вихорева Г.А., Роговина С.З., Кынин А.Т., Гребенников С.Ф. // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 39–42.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОПОЛИМЕРОВ

**Л.Г. Смирнова¹, Д.Р. Бакиева², Г.В. Сыроватская¹,
А.К. Смирнов¹, Т.В. Попова¹**

¹*Марийский государственный университет, пл. Ленина, 1,
Йошкар-Ола (Россия)*

²*Марийский государственный технический университет,
пл. Ленина, 3, Йошкар-Ола (Россия) E-mail: aksmi@yandex.ru*

Работа выполнена при финансовой поддержке МарГУ (грант по заданию Минобрнауки РФ)

Целлюлоза является самым распространенным в природе и доступным полисахаридом, характеризующимся прекрасными сорбционными свойствами по отношению к различным низкомолекулярным веществам, в частности, к таким экотоксикантам, как тяжелые металлы. Данным обстоятельством обусловлен большой интерес к особенностям надмолекулярной структуры данного полимера и его производных, оказывающим непосредственное влияние на его сорбционные и другие свойства.

Целью настоящей работы является определение структурных изменений льняной целлюлозы, происходящих в результате химической обработки, и изучение ее сорбционных свойств.

Были исследованы образцы длинного (ГОСТ 10330-76) и короткого (ГОСТ 9394-76) волокна, полученные в трех состояниях в результате последовательной обработки [1]. На первом этапе из целлюлозы спирто-бензольной смесью в течение 8 ч в аппарате Соксклетта удаляли низкомолекулярные фракции (процесс экстракции). После промывки и сушки образцы обрабатывали охлажденным 25%-ным раствором гидроксида калия, что позволяло удалять пектиновые вещества (процесс мерсеризации). Гемилцеллюлозы и лигнин извлекали смесью азотной кислоты и этилового спирта (в соотношении один к двум).

Изучение сорбционной способности исходных и химически модифицированных образцов проводили методом изопиестических серий (образцы выдерживались в эксикаторах над насыщенными растворами кристаллогидратов солей). Для характеристики изменений, происходящих в структуре целлюлозы, использовали импульсный метод ЯМР. Времена спин-спиновой (T_{2d}) и спин-решеточной (T_{2k}) релаксации снижались на ЯМР-релаксметре с рабочей частотой 37 МГц.

Обнаружено увеличение времени T_{2d} после всех процессов трехстадийной обработки. Кроме того, показано уменьшение времен спин-спиновой релаксации после обработки смесью HNO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по сравнению с экстракцией и мерсеризацией, что объясняется увеличением количества прочно связанной воды в образце и уменьшением межмолекулярного пространства в полимере, связанного с удалением гемилцеллюлоз и лигнина. Подобная зависимость характерна как для длинного волокна, так и для короткого. Значения T_{2d} позволили рассчитать степень кристалличности (СК), а также средний радиус микропор (R) [3] образцов льняной целлюлозы (таблица 1). Установлено, что с увеличением степени кристалличности модифицированных образцов увеличивается энтальпия взаимодействия целлюлозы с водой (рис. 2).

Таблица 1. Структурно-сорбционные характеристики льняной целлюлозы

Образец	$a_m \cdot 10^{-2}$, г/г	СК	$R \cdot 10^{-9}$, м	C	ρ , г/см ³
экстракция (д.в.)	5,37	0,77	3,0	49,0	1,44
мерсеризация (д.в.)	6,25	0,73	3,4	71,0	1,45
HNO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (д.в.)	4,37	0,81	3,0	37,7	1,52
мерсеризация (к.в.)	5,90	0,75	3,4	34,0	1,29
HNO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (к.в.)	3,92	0,80	4,5	94,0	1,49

Установлено, что наибольшее содержание прочно связанной воды (a_m) наблюдается у мерсеризованного волокна, наименьшее – у волокна, прошедшего третью стадию обработки. Вычисленная константа равновесия (C) позволяет дать сравнительную характеристику силе связи сорбент – сорбат. Как видно из таблицы, энергия связи целлюлоза – вода увеличивается после мерсеризации и своего максимума достигает после экстракции. После процесса удаления гемицеллюлозы и лигнина происходит уменьшение значений константы равновесия, что связано с образованием более упорядоченной структуры и ослаблением связи сорбент – сорбат.

Структурные различия льняных волокон, прошедших поэтапную обработку, подтверждаются вычисленными значениями истинной плотности. Значения плотности исходного образца льняной целлюлозы больше по сравнению с волокном, прошедшим обработку смесью HNO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, что не согласуется с вычисленными значениями СК, вероятно, это объясняется наличием смолянистых веществ, присутствие которых уменьшает доступность реагента в матрицу целлюлозы и дает завышенный результат в значениях плотности исходного образца.

Для подтверждения изменений, происходящих в надмолекулярной структуре образцов под действием химических обработок, и определения их термической устойчивости проведено термоаналитическое исследование, что позволило рассчитать порядок реакции, энергию активации и тепловой эффект разложения целлюлозы (табл. 2). Энергия активации для образцов, содержащих примеси, меньше по сравнению с полимером, прошедшим все этапы обработки. Установлена прямопропорциональная зависимость с энергией активации. Как видно из полученных результатов (табл. 2), различный состав исследуемых материалов, способ получения и модифицирования служат причиной различия E_a , повышенная плотность волокон свидетельствует о повышенной степени упорядоченности, более интенсивном межмолекулярном взаимодействии и более высокой энергии активаций.

Таким образом, методом ЯМР в сочетании с другими физико-химическими методами обнаружены изменения надмолекулярной структуры и сорбционной способности льняной целлюлозы, происходящие в процессе химической обработки.

Таблица 2. Структурные и термодинамические параметры льняной целлюлозы

Тип волокна	a _m , г/г		C	E _a , кДж/моль	W _o , г/г	W _o , %	-ΔH, кДж/моль
	БЭТ	ЯМР					
длинное волокно							
Необработанное	4,9	5,5	20	2,03	0,2008	78	9,7
Экстракция	5,4	6,0	49	1,87	0,2071	78	10,1
Мерсеризация	6,2	7,0	33	1,99	0,2422	78	11,9
HNO ₃ и C ₂ H ₅ OH	4,4	5,0	26	2,05	0,1643	83	8,3
короткое волокно							
Необработанное	5,1	5,7	22	2,02	0,1969	80	10,1
Мерсеризация	5,9	6,1	34	1,86	0,2207	81	11,0
HNO ₃ и C ₂ H ₅ OH	3,9	4,5	30	2,06	0,1567	72	8,8

Литература

1. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1976. 648 с.
2. Бакиева Д.Р. Структурно-сорбционные свойства льняных целлюлозных материалов: дис. ... канд. техн. наук. Йошкар-Ола, 2003. 145 с.
3. Грунин Ю.Б. Анализ систем целлюлоза-вода модифицированными методами протонного резонанса: дис. ... докт. хим. наук. Рига, 1988.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА-ЭКСТРАКЦИИ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДАЙКОНА

**С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.З. Миндубаев, Н.А. Мезенцева,
Л.Г. Миронова, А.И. Коновалов**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 (Россия)
E-mail: minzanova@iopc.knc.ru*

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-03-97501 и Инвестиционно-венчурным фондом Республики Татарстан.

Дайкон – уникальный корнеплод, содержащий множество низкомолекулярных и высокомолекулярных физиологически активных соединений. Одним из направлений комплексной переработки ценной

овощной культуры является производство пектиновых веществ. Экстрагирование растительного материала, имеющего клеточную структуру, является сложным физико-химическим процессом, на протекание которого оказывает влияние ряд факторов, поэтому необходима оптимизация процесса.

Целью работы являлось достижение максимального выхода пектиновых веществ из дайкона с высокой уронидной составляющей и сильной желирующей способностью, обуславливающими их применение в медицине и пищевой промышленности.

Объект исследования – высушенный дайкон, выведенный во Всероссийском институте селекции и семеноводства овощных культур (ВНИИССОК).

Результаты исследований. На первом этапе исследований изучено влияние концентрации гидролизующего агента на физико-химические характеристики и структурные особенности пектиновых веществ дайкона. Извлечение полисахаридных фракций из дайкона проводилось с использованием классического гидролизующего агента – щавелевой кислоты различной концентрации: 0,25, 0,5, 1,0%. Процесс гидролиза-экстракции жома дайкона проводился в лабораторных условиях в течение 2 ч при температуре водяной бани 60 °С. После обработки сырья определяли pH экстракта: **1** – для 0,25 % раствора щавелевой кислоты, pH – 3,48; **2** – для 0,5% раствора, pH 2,57; **3** – для 1,0% раствора, pH 1,81. Концентрацию пектиновых веществ в экстрактах определяли Са-пектатным методом. Установлено, что содержание пектиновых веществ в экстракте растет пропорционально увеличению концентрации щавелевой кислоты, но при этом уменьшается молекулярная масса целевого продукта. Оптимальная концентрация щавелевой кислоты составила 0,5%. Добавление двукратного объема этанола к полученным экстрактам приводило к осаждению извлеченных олиго- и полисахаридов. В случае использования 0,25 и 0,5% растворов щавелевой кислоты коагулянт имеет вид объемного молочного сгустка, пронизанного пузырьками воздуха и всплывающего на поверхность экстракта. При осаждении пектина из экстракта, полученного 1,0% раствором щавелевой кислоты, образовавшийся коагулянт разделился на две части: небольшая часть коагулянта, насыщенного пузырьками воздуха, всплыла наверх, основная часть коагулянта – это волокнистый рыхлый осадок, оседающий в основном на дно колбы, что свидетельствует о низкой молекулярной массе выделенных пектинов. Также показано, что рост концентрации гидролизующего

агента с 0,25 до 1,0% ведет к увеличению числа свободных карбоксильных групп с 4,3 до 5,5%.

Для определения оптимальной продолжительности процесса эксперимент вели в течение 2,5 ч при следующих режимах: температура – 50 °С, pH реакционной среды – 2,2–2,5, концентрация раствора щавелевой кислоты – 0,5%. Через каждые 30 мин общепринятыми методами определялось содержание пектиновых веществ в экстрактах. Физико-химические характеристики выделенных пектинов представлены в таблице. Анализ приведенных результатов показывает, что наиболее высокой степенью этерификации и уронидной составляющей отличается пектин, полученный обработкой 0,5% раствором щавелевой кислоты в течение 90 мин. Следует отметить, что максимальный выход пектина в данных условиях обеспечивается при 1,5 ч обработке жома дайкона.

ИК спектроскопическое исследование целевых продуктов подтверждает наличие характеристичных полос, см⁻¹: 3436, 2923, 1729, 1630, 1150–1021, соответствующих структурным фрагментам пектиновых полисахаридов (ОН, COOH, COOR, CO, пиранозный цикл).

Таким образом, в результате экспериментальных исследований процесса гидролиза-экстракции пектиновых веществ дайкона установлен оптимальный режим экстракции, позволяющий достигнуть максимального выхода пектиновых веществ, обладающих хорошими физико-химическими характеристиками.

Физико-химические характеристики пектинов из дайкона

Характеристики	Пектин из дайкона				
	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	150 мин
pH 0,5% раствора	3,42	3,42	3,38	3,36	3,53
Степень этерификации, %	82,0	82,0	82,0	81,7	79,0
Уронидная составляющая, %	56,0	60,0	73,0	70,0	65,0

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Ф.В. Витязев, О.А. Патова, В.В. Головченко

*Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Первомайская, 50,
Сыктывкар, 167982 (Россия) E-mail: ovoys@physiol.komisc.ru*

Многие пектиновые полисахариды обладают иммуномодулирующей активностью, они способны как стимулировать, так и подавлять иммунный ответ [1]. Установлено, что пектины, выделенные из ряски малой *Lemna minor* и бадана толстолистного *Bergenia crassifolia*, проявляют иммуностимулирующее действие, которое направлено на усиление активности системы фагоцитоза [2, 3], пектин *Potamogeton natans* – подавляет иммунный ответ и обладает противовоспалительным эффектом [4]. Подобно пектинам, сульфатированные полисахариды, такие как каррагин, фукоидан, гепарин, также обладают высокой физиологической активностью [5] и находят широкое применение в пищевой промышленности и медицине. Было установлено, что физиологическая активность сульфатированных галактоманнанов прямопропорциональна степени их сульфатирования [6].

Пектиновые полисахариды обычно не содержат сульфатные группы или их количество незначительно. Возможно, введение сульфатных групп в макромолекулы пектинов усилит и расширит их физиологическую активность.

Для сульфатирования галактуронана, главного компонента пектиновых полисахаридов, использовали пиридин монометилсульфат, пиридинсульфат и хлорсульфоновую кислоту [7–9]. При сульфатировании варьировали количество сульфатирующих реагентов, время и температуру реакции.

Сульфатирование пиридинмонометилсульфатом проводили при температуре 80 °С, пониженном давлении, используя 5- и 8-кратный избыток реагента на одну гидроксильную группу остатка галактуроновой кислоты, время реакции варьировали от 40 до 180 мин. В результате были получены образцы сульфатированного галактуронана с содержанием сульфатных групп от 9 до 21%.

При сульфатировании галактуронана хлорсульфоновой кислотой варьировали количество реагента от одно- до трехкратного избытка хлорсульфоновой кислоты на одну гидроксильную группу остатка га-

лактуроновой кислоты, время – от 60 до 120 мин и температуру реакции (25–60°C). В результате были получены производные галактуронана с содержанием сульфатных групп от 7 до 17%.

При сульфатировании комплексом сульфата пиридиния использовали трехкратный избыток комплекса сульфата пиридиния на одну гидроксильную группу остатка галактуроновой кислоты, время реакции 240 мин, температуру реакции варьировали от 30 до 70 °C. В результате были получены производные галактуронана с содержанием сульфатных групп от 20 до 28%.

Методом ВЭЖХ показано, что в процессе сульфатирования галактуронана происходит деструкция его углеводной цепи, которая сопровождается образованием фрагментов с молекулярной массой 35–50 кДа. Установлено, что при использовании разных методов сульфатирования степень деструкции углеводной цепи и степень сульфатирования галактуронана различны.

Максимальная степень сульфатирования (8 моль сульфатных групп на 10 моль галактуроновой кислоты) достигается при использовании в качестве сульфатирующего реагента комплекса сульфата пиридиния. В то же время при сульфатировании данным реагентом наблюдается наибольшая деструкция углеводной цепи галактуронана (до 40%)

При сульфатировании с помощью хлорсульфоновой кислоты и монометилсульфатом пиридиния степень деструкции составляет 20–30%, степень замещения галактуроновой кислоты – 5-6 моль сульфатных групп на 10 моль галактуроновой кислоты.

Литература

1. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. С. 483–501.
2. Оводова Р.Г., Головченко В.В., Шашков А.С., Попов С. В., Оводов Ю.С. Структурное исследование и физиологическая активность лемнана, пектина из *Lemna minor* L. // Биоорганическая химия. 2000. Т. 26. №10. С. 743–751.
3. Popov S.V., Popova G.Yu., Nikolaeva S.Yu., Golovchenko V.V., Ovodova R. G. Immunostimulation Activity of Pectic Polysaccharide from *Bergeria crassifolia* Fritsch // Phytother. Res. 2005. V. 19. P. 1052–1056.
4. Popov S.V., Popova G.Yu., Paderin N.M., Koval O.A., Ovodova R. G., Ovodov Yu.S. Preventative Antiinflammatory Effect of Potamogetonan, a Pectin from the Common Pondweed *Potamogeton natans* L. // Phytother. Res. 2007. V. 21. in press.

5. Ермак И.М., Хотимченко Ю.С. Физико-химические свойства, применение и биологическая активность каррагинана – полисахарида красных водорослей // Биология моря, 1997. Т. 23. №3. С. 129–142.
6. Местечкина Н.М., Егоров А.В., Щербухин В.Д. Синтез сульфатов галактоманнанов // Прикладная биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. №3. С. 368–373.
7. Takano R., Nagai T., Wu X., Xu X., Tien Huy N., Kamei K., Hara S. Sulfation of polysaccharides using monomethyl sulfate // J. Carbohydr. Chem. 2000. V. 19. P. 1185–1190.
8. Mahner C., Lechner M. D., Nordmeier E. Synthesis and characterization of dextran and pullulan sulphate // Carbohydr. Res. 2001. V. 331. P. 203–208.
9. Vogt S., Heinze T., Röttig K., Klemm D. Preparation of carboxymethylcellulose sulfate of high degree of substitution // Carbohydr. Res. 1995. V. 266. P. 315–320.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ИМПОРТНЫХ СОРТАХ ЛЬНЯНОГО СЫРЬЯ

О.А. Забываева, О.В. Лепилова, Г.В. Чистякова

*Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1,
Иваново (Россия) E-mail: sva@isc-ras.ru*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-00600).

Анализ химического состояния карбоксильных групп полиуронидных соединений льняного волокна, проведена методом ИК-спектроскопии на основании измерений интенсивности полосы валентных колебаний ионизированного карбоксила $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 1615 см^{-1} , не перекрывающейся соседним поглощением и характеризующей поглощение пектинатов с одно- или двухвалентными ионами металлов. Исследования проведены для широкого набора лубяного сырья из селекционных сортов льна, выращиваемых в различных регионах России, а также для технического льняного волокна, импортируемого из стран Европы. Спектральному анализу подвергались пленки пектина, экстрагируемого лимоннокислым аммонием из образцов анализируемого волокна.

В соответствии с рекомендациями [1] для учета различия толщины пленок и изменений величины фона, обусловленных дефектами поверхности, оценку спектров проводили с применением метода базовой линии через минимумы поглощения при 1900 и 860 см^{-1} . Изменение интенсивности поглощения ионизированного карбоксила оценивали в относительном выражении к поглощению на полосе внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использована интенсивная и подвергающаяся наименьшим колебаниям полоса валентных колебаний связей С–С и С–О в пиранозном цикле 1020 см^{-1} . При этом показатель относительной оптической плотности dD_i , для исследуемых пленок пектиновых веществ рассчитывали по формуле:

$$dD_i = \frac{D_i^{1615}}{D_i^{1020}},$$

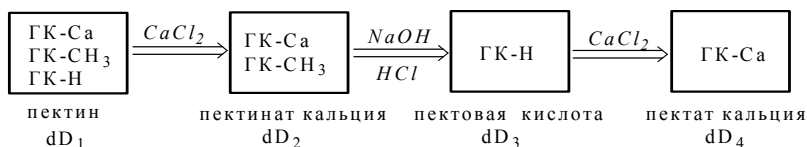
где D_i^{1615} – оптическая плотность в максимуме полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; D_i^{1020} – оптическая плотность полосы внутреннего стандарта.

При расшифровке спектров пропускания величину оптической плотности каждой из полос поглощения определяли из соотношения:

$$D_i = \lg \frac{I_0}{I},$$

где D_i – оптическая плотность в максимуме i -й полосы; I_0 , I – интенсивность соответственно падающего и прошедшего света.

Для количественной оценки долевого содержания метилированных звеньев галактуроновой кислоты, неэтерифицированных и связанных кальциевыми мостиками мономерных фрагментов в макромолекулах пектиновых веществ использован метод последовательных метаморфоз свободной неметоксилированной формы (ГК-Н) и метоксилированной формы (ГК- CH_3) в пектат кальция (ГК-Са) по схеме:



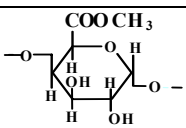
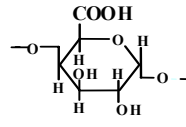
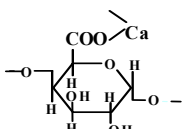
Долевое соотношение групп (%) в пектине рассчитывали из уравнений:

$$G_{[\text{ГК} - \text{H}]} = \frac{dD_2 - dD_1}{dD_4 - dD_3} \cdot 100 ; G_{[\text{ГК} - \text{CH}_3]} = \frac{dD_4 - dD_2}{dD_4 - dD_3} \cdot 100 ;$$

$$G_{[\text{ГК} - \text{Ca}]} = \frac{dD_1 - dD_3}{dD_4 - dD_3} \cdot 100 .$$

Во избежание заметных изменений в спектре анализируемых образцов, связанных с образованием и отщеплением молекул воды, после каждой обработки пленку промывали 70 и 96%-ным этанолом, отжимали между листами фильтровальной бумаги, сушили 15–20 мин при 50 °С и спектрофотометрировали. Результаты обработки данных ИК-спектроскопии для полиуронидных соединений льняного волокна представлены в таблице.

Состояние карбоксильных групп пектиновых веществ в льняном волокне

Вид группировки	Частота поглощения преимущественных типов колебаний, см ⁻¹	Долевое содержание группировки в различных сортах льна, %			
		бийский	тверской	вологодский	бельгийский
	$\nu (\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{E}}$ 1272; 1223	54	62	59	38
	$\nu (\text{C}-\text{OH})_{\text{A}}$ 1400	29	13	31	52
	$\nu (\text{COO}^-)$ 1615	17	25	10	10

В ходе анализа пектиновых веществ установлено, что степень метоксилирования полиуронидов, выделенных из льняного волокна отечественного сырья, на 16...24% выше, чем в импортируемом сырье. Представленные в таблице данные свидетельствуют, что наряду с этим в исследованных пектиновых субстратах зафиксировано также и большее содержание пектинатной формы, связывающей кальциевыми мостиками цепи полимера. Как следствие доля незамещенных звеньев (между которыми проявляют активность деполимеризующие ферменты пектолитического действия) в отечественных сортах льна оказалась в 1,8...4 раза меньше, чем в образцах пектина, выделенного из импортного сырья. Различия степени метоксилирования пектина в исследуемых сортах льна обуславливают специфику действия пектиназного комплекса для каждого конкретного вида сырья. В частности, получены корреляционные зависимости уровня расщепления полиуронидной основы клеящего вещества волокон из бельгийского сырья (ΔP_1 , %) и бийского льна (ΔP_2 , %) от показателей активности ферментов пектиназного комплекса, которые учитывают индивидуальное и кооперативное действие каждого вида ферментов:

$$\Delta P_1 = 2,96 + 1,63 \cdot ПЭ + 2,01 \cdot \text{эндоПГ} + 1,62 \cdot \text{экзоПГ} + 12,77 \cdot \left[\frac{\text{эндоПГ} \cdot \text{экзоПГ}}{(\text{эндоПГ} + \text{экзоПГ})} \right], \quad r = 0,911$$

$$\Delta P_2 = 0,92 + 19,08 \cdot ПЭ + 1,67 \cdot \text{эндоПГ} + 3,31 \cdot \text{экзоПГ} + 5,24 \cdot \left[\frac{\text{эндоПГ} \cdot \text{экзоПГ}}{(\text{эндоПГ} + \text{экзоПГ})} \right], \quad r = 0,806$$

В случае обработки импортного сырья наиболее существенный вклад вносит последний член уравнения, который отражает синергизм в действии ферментов эндополигалактуроназа (эндоПГ) и экзополигалактуроназа (экзоПГ), расщепляющих гликозидные связи в полимерной цепи. Однако эти ферменты действуют только между соседними неметоксилированными звеньями. В случае биокатализируемого расщепления полиуронидов отечественного бийского льна со степенью метоксилирования карбоксильных групп в звеньях полигалактуроновой кислоты, достигающей 54%, резко возрастает роль фермента пектинэстеразы (ПЭ), который катализирует предварительное отщепление метоксильных групп и обеспечивает возможность деструкции полимера полигалактуроназами.

Выявленные закономерности позволяют оптимизировать состав полиферментных композиций для разработки биохимических режимов переработки отечественного льняного сырья в текстильном производстве.

Литература

1. Тарутин Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л., 1986.

ПОЛИСАХАРИДЫ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Г.В. Пермякова, С.Р. Лоскутов

*Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок,
Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: aniskina_a@ksc.krasn.ru*

Одной из актуальных задач эффективного использования всей биомассы древесного сырья является задача глубокой переработки отходов окорки древесины. Несмотря на некоторый прогресс, достигнутый в этой области за последние 5–10 лет, кора хвойных пород по-прежнему остается многотоннажным и малоутилизируемым отходом. В условиях Красноярского края приоритетной в настоящее время, по-видимому, можно считать химическую переработку коры хвойных пород с получением экстрагируемых продуктов для производства косметических препаратов, пищевых добавок, красителей, инсектицидов и др. Традиционным продуктом, получаемым из коры в промышленном масштабе, остается дубильный экстракт, основной компонент которого – конденсированные таниды.

Главным фактором, сдерживающим широкое использование отходов окорки для получения новых нетрадиционных продуктов, является сложность этого сырья и непостоянство химического состава.

Довольно высокое содержание углеводного комплекса в коре хвойных деревьев (30–55% холоцеллюлозы, в которой содержится 49–55% целлюлозы, 41–45% легкогидролизуемых полисахаридов и 4–7% трудногидролизуемых) позволяет рассматривать отходы окорки древесины как сырье для гидролитической переработки с получением гидролизной патоки, используемой в качестве углеводной добавки в корм сельскохозяйственным животным и в производстве кормовых дрожжей.

Задачей данной работы было фракционирование полиозного комплекса и установление химического состава легкогидролизуемых полисахаридов индивидуальных фракций. Нами был исследован образец окорки древесины, который можно рассматривать как промышленный образец коры лиственницы с примесью (до 20%) коры других хвойных видов.

Наиболее эффективным методом отделения гемицеллюлоз от целлюлозы является экстракция холоцеллюлозы воднощелочными растворами. Растворы гидроксида калия извлекают 4-О-метилглюкоуроно-

ксиланы, а менее растворимые глюкоманнаны экстрагируются растворами гидроксида натрия. Таким способом были получены две фракции гемицеллюлоз: растворимые в 10%-ном водном растворе КОН и в 18%-ном растворе NaOH. Дальнейшее фракционирование осуществляли путем последовательного осаждения полиоз этанолом при различных соотношениях объемов исходных воднощелочных растворов полисахаридов и осадителя: (a) – 1 : 0,25; (b) – 1 : 0,5; (c) – 1 : 0,75; (d) – 1 : 1; (e) – 1 : 1,25. Полученные препараты гемицеллюлоз подвергали гидролизу в 2%-ной соляной кислоте при нагревании. Нейтрализованные и упаренные гидролизаты использовали для синтеза триметилсилиловых эфиров моносахаридов, анализ которых осуществляли методом газовой хроматографии.

Результаты хроматографирования ТМС производных моносахаридов гидролизатов гемицеллюлоз, экстрагированных воднощелочными растворами (гидроксидов калия и натрия) и осажденных этанолом при соотношении объемов (раствор полиоз): (осадитель) 1 : 1, и данные о моносахаридном составе всех фракций гемицеллюлоз, экстрагируемых 10%-ным и 18%-ным водными растворами КОН и NaOH, позволяют сделать следующие заключения о природе экстрагируемых гемицеллюлоз.

Содержание пентоз в гидролизатах всех фракций гемицеллюлоз превышает массовую долю гексоз. Из этого следует, что полиозный комплекс данных фракций представлен пентозанами. При этом полимерная цепь построена из остатков D-ксилозы. Отношение массовой доли D-ксилозы к массовой доле L-арабинозы монотонно уменьшается по мере увеличения объема осадителя. Это свидетельствует об уменьшении степени полимеризации полисахарида и о присутствии L-арабинозы в его боковых ответвлениях. Сходным образом изменяется и отношение (D-ксилоза): (D-глюкоза). Все это позволяет предполагать, что полиозный комплекс, экстрагируемый 10%-ным водным раствором КОН, содержит 4-О-метилглюкуроноарабиноксилан.

Во фракциях (c)...(e) закономерно изменяются массовые доли D-галактозы и L-рамнозы. По мере быстрого увеличения концентрации осадителя наблюдается быстрое уменьшение отношения (D-галактоза):(L-рамноза). Поскольку с ростом объема этанола осаждаются полисахариды с пониженной степенью полимеризации, можно считать, что фракции (c), (d), (e) содержат низкомолекулярный рамногалактан.

Преобладающими моносахаридами в гидролизатах отдельных фракций гемицеллюлоз, экстрагируемых 18%-ным водным раствором

NaOH, являются D-глюкоза, D-манноза, D-ксилоза. Фракция (а) характеризуется существенно большим, чем другие фракции соотношением (гексозы) : (пентозы). Это означает, что в ней преобладают гексозаны, построенные из остатков D-маннозы в основной цепи полимера. Эта тенденция сохраняется и для фракций (b)...(e), но отношение массовой доли (гексозы): (пентозы) значительно меньше. Относительно высокое и слабо отличающееся друг от друга содержание D-глюкозы и D-ксилозы в гидролизатах фракций (c), (d) и (e) может свидетельствовать о присутствии в каждой из них как полиоз типа маннана, так и полисахаридов ксиланового типа, например галактоглюкоманнанов и арабосиланов соответственно, как наиболее вероятных компонентов.

ПОЛИСАХАРИДЫ КОРНЯ ДЯГИЛЯ

Д.А. Выдрина, М.А. Каюмова, Э.Т. Ямансарова, О.С. Куковинец

*Башкирский государственный университет, ул. Фрунзе, 32,
Уфа (Россия) E-mail: PMSV@bsu.bashedu.ru*

Пектиновые вещества и гемицеллюлозы, входящие в состав всех наземных растений и некоторых водорослей, широко распространены в природе. Максимальный выход, структура и средняя молекулярная масса этих полисахаридов во многом зависят от условий их выделения. Представляло интерес изучить влияние концентрации экстрагирующего реагента и времени проведения экстракции на среднюю молекулярную массу выделяемых полисахаридов. Объектом исследования стал корень дягиля.

В качестве экстрагента пектиновых веществ был выбран раствор соляной кислоты. Экстрагирование полисахаридов проводили при pH=1, pH=2 в течение 7 и 15 ч при нагревании до 40 и 60 °C. Было установлено, что снижение концентрации экстракции и увеличение времени экстрагирования приводит к росту выхода пектинов (табл. 1).

Далее для пектинов были определены значения характеристической вязкости $[\eta]$ в воде. Для пектинов, выделенных из корня дягиля, по уравнению Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta]=2,16 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,79}$ были рассчитаны значения средней молекулярной массы M_{η} (табл. 1).

Экспериментальные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что увеличение концентрации кислоты (методы I и II; III и IV) и увеличение продолжительности экстрагирования (методы I и III; II и IV) приводит к выделению пектиновых веществ с более высокими значениями средней молекулярной массы M_n . В то время как увеличение температуры приводит, наоборот, к выделению низкомолекулярных пектинов, что, по-видимому, связано с протеканием процессов частичной деструкции макромолекул поли-D-галактурановой кислоты по гликозидным связям при экстракции при высоких температурах.

В настоящей работе было проведено фракционное выделение ГМЦ из корня дягиля при комнатной температуре последовательной обработкой растворами 4 и 10%-ной NaOH и изучено влияние температуры экстрагирования на выход и качественный состав ГМЦ. Данные по выходу ГМЦ в различных условиях из корня дягиля представлены в таблице 2.

Видно, что при комнатной температуре и при продолжительности экстрагирования 16 ч наблюдаются более высокие значения выхода ГМЦ.

Оценена растворимость гемицеллюлоз в различных растворителях: воде, бензоле, толуоле, тетрахлорметане, трихлорметане, гексане. Установлено, что полученные гемицеллюлозы не растворяются в перечисленных органических растворителях, а в воде только набухают.

Таблица 1. Выход, характеристическая вязкость $[\eta]$ и средняя молекулярная масса M_n пектиновых веществ из корня дягиля

№ метода	Условия выделения	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	M_n
I	$\tau = 7$ ч, pH = 2, $t = 60$ °C	18,4	0,2	6000
II	$\tau = 7$ ч, pH = 1, $t = 60$ °C	17,4	0,6	18000
III	$\tau = 15$ ч, pH = 2, $t = 40$ °C	20,7	0,4	15000
IV	$\tau = 15$ ч, pH = 1, $t = 40$ °C	19,0	0,8	34000

Таблица 2. Выход и качественный состав гемицеллюлоз из корня дягиля

№ метода	Условия выделения	Выход, %	Качественный состав
I	$\tau = 8$ ч, 4% NaOH, $t = 25$ °C	23	Глюкоза, галактоза, манноза.
	$\tau = 8$ ч, 10% NaOH, $t = 25$ °C	7	Глюкоза, галактоза
II	$\tau = 16$ ч, 4% NaOH, $t = 25$ °C	41	Глюкоза, галактоза
	$\tau = 16$ ч, 10% NaOH, $t = 25$ °C	13	Глюкоза, галактоза
III	$\tau = 8$ ч, 4% NaOH, холод	18	Глюкоза, галактоза
IV	$\tau = 16$ ч, 4% NaOH, холод	19	Глюкоза

Для определения моносахаридного состава ГМЦ, выделенных из корня дягиля, их подвергали мягкому гидролизу 10%-ной соляной кислотой (гидро модуль 1 : 10). Наличие сахаров в гидролизном растворе определили по качественным реакциям на углеводы с реактивами Фелинга и Селиванова. Установлено, что во всех проведенных опытах присутствуют альдозы. Для установления моносахаридного состава сахаров проводили анализ гидролизного раствора с помощью тонкослойной хроматографии в присутствии свидетелей. Экспериментальные данные по хроматографии сведены в таблицу 2. Видно, что во всех содержится глюкоза и галактоза, за исключением ГМЦ, полученных по методу IV, которые содержат только глюкозу. Кроме того, в ГМЦ, выделенных по методу I, обнаружена также манноза.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ КОРЫ ЛИСТВЕННОЙ СИБИРСКОЙ И ДАУРСКОЙ

Н.Н. Трофимова, Е.Г. Мыльникова, Н.В. Иванова, В.А. Бабкин

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск (Россия) E-mail: natrof@irioch.irk.ru*

В настоящее время в литературе отсутствует химическая характеристика гемицеллюлоз коры лиственной сибирской и даурской. Имеются лишь отрывочные данные по количественной оценке отдельных групп, таких как легко- и трудногидролизуемые полисахариды, гексозаны, пентозаны, уроновые кислоты, в то время как структурные исследования, равно как и сведения о выделении индивидуальных гемицеллюлоз отсутствуют.

Актуальность изучения гемицеллюлоз, как и полисахаридов в целом, заключается в познании чрезвычайно сложной тонкой структуры природной макромолекулы, так и в широком диапазоне биологической активности полисахаридов, установлении корреляций «структура-активность».

В ИриХ СО РАН проводится многолетнее систематическое изучение химического состава коры лиственной сибирской и даурской, в том числе и пектиновых полисахаридов, и на этой базе в настоящее время создается технология экстракционной переработки коры с полу-

чением в первую очередь медицинских препаратов, препаратов пищевого и сельскохозяйственного назначения. Предполагается, что основными продуктами будут являться воск, антиоксидантный комплекс, водорастворимые вещества, пектины и сорбент [1].

В рамках этих исследований в данной работе проведена количественная оценка гемицеллюлоз коры лиственницы сибирской и даурской. Также представляло интерес определение доли пектиновых полисахаридов в массе углеводного комплекса коры, поскольку этот показатель оказывает влияние на экономические параметры технологии переработки коры.

Холоцеллюлозу выделяли через делигнификацию предварительно обессмоленной этилацетатом коры (выход этилацетатного экстракта 15% от веса абсолютно сухого сырья (в.а.с.с.)) с помощью 10% надуксусной кислоты [2], выход холоцеллюлозы составил 42,2% от в.а.с.с. Гемицеллюлозы получали высаживанием из спирта фракционированных 5% (фракция I) и 17,5% (фракция II) NaOH растворов полисахаридов и очистки их диализом на целлофановых мембранах. Выходы фракций составили 8,1% и 1,0% от в.а.с.с., соответственно. В продуктах гидролиза фракции с помощью БХ идентифицированы арабиноза, галактоза, глюкоза, ксилоза, фракции II – глюкоза, манноза. Содержание α -целлюлозы и лигнина в коре составило 34,1% и 41,8% от в.а.с.с. соответственно.

В ИК–спектре фракции I содержится полоса поглощения 1750 см^{-1} , соответствующая поглощению свободной карбоксильной группы в составе кислых полисахаридов, в ИК-спектре фракции II она отсутствует. Таким образом, кислые полисахариды, содержание которых в коре лиственницы составляет 2,7% [3], сосредоточено главным образом в составе фракции I.

По расчетным данным содержание пектиновых полисахаридов составляет 29,7% от содержания гемицеллюлоз в коре лиственницы сибирской и даурской.

Работа в данном направлении продолжается.

Литература

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З. и др. Ресурсосберегающая и экологически безопасная переработка древесины и коры лиственницы // Наука – производству. 2004. №2.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М. 1991. 320 с.
3. Иванова Н.В., Оводова Р.Г., Бабкин В.А. Общая характеристика полисахаридов коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 15–19.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ ГРЕЧИХИ

Л.А. Земнухова¹, С.В. Суховерхов¹, Е.Д. Шкорина¹, С.В. Томшич²

¹*Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159,
Владивосток (Россия)*

²*Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН,
Владивосток (Россия) E-mail: shkorina_e@mail.ru*

Растительные полисахариды образуют большую и весьма важную группу природных соединений – углеводов и представляют собой быстросовпроизводимые ресурсы органических веществ с уникальными физико-химическими и биологическими свойствами, привлекающими внимание химиков, фармакологов, токсикологов и других специалистов. Свойства полисахаридов определяются их моносахаридным составом и молекулярной массой. Наиболее полно изучены полисахариды из морских водорослей [1] и высших лекарственных растений [2–4], обладающих широким спектром фармакологических эффектов. Согласно [3], биологической активностью обладают, как правило, углеводные соединения со средней и малой степенью полимеризации. Полисахариды из шелухи и соломы гречихи изучены мало.

Ранее нами были выделены полисахариды последовательной экстракцией водой, оксалатом аммония и щелочью из отходов производства гречихи, выращенной в Приморском, Красноярском, Алтайском и Краснодарском краях, и определен их моносахаридный состав [5]. Установлено также ингибирующее действие водных и оксалатных экстрактов шелухи гречихи (как и риса) на коррозию стали [6].

Настоящая работа является продолжением исследований полисахаридов, описанных в [5], и посвящена изучению методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (ВЭХ) молекулярно-массового распределения (ММР) в них фракций: белково-полисахаридного комплекса (БПК), полисахаридов (ПС) и низкомолекулярных соединений (НС).

Определение ММР полисахаридов проводили методом ВЭХ по методике, разработанной в [7]. Анализ выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20A Prominence (Япония) с рефрактометрическим детектором RID-10A и детектором на диодной матрице SPD-M20A. Разделение проводили на колонке Shodex Asahipak GS-520 HQ (Showa Denko,

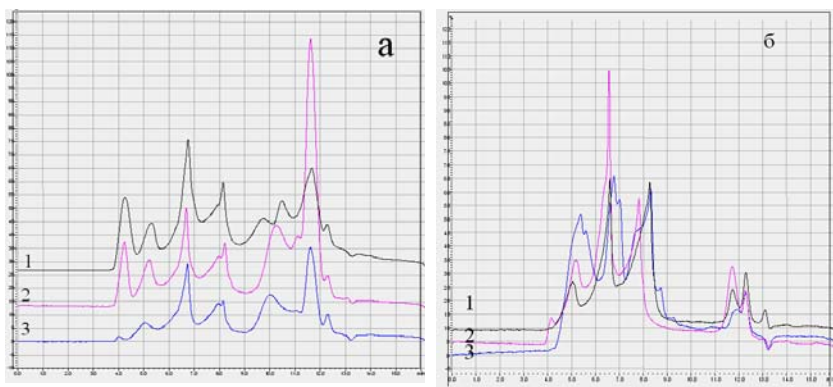
Япония), элюент – бидистиллированная вода, скорость подвижной фазы 1 мл/мин. Калибровочные кривые для определения молекулярной массы строили по стандартам пуллуланов производства фирмы Showa Denko (Япония) в диапазоне молекулярных масс от 5.9 до 788 кДа. Запись и обработку хроматограмм проводили с помощью программно-аппаратного комплекса LCsolution ver. 1.21 SP1 (Shimadzu, Япония). Для анализа исследуемых полисахаридов отбирали точную навеску пробы 10 мг, растворяли ее в 10 мл дистиллированной воды (при комнатной температуре). Полученный раствор фильтровали через мембранный фильтр Kurabo 25A с размером пор 0,45 мкм и анализировали методом ВЭХ.

В работе [5] установлено, что ПС водной и оксалатной экстракций всех образцов ГШ и ГС-4 отличаются повышенным содержанием глюкозы, а щелочной экстракции – имеют более сложный моносахаридный состав и содержат остатки рамнозы, арабинозы, ксилозы, маннозы, глюкозы и галактозы. Уроновые кислоты в ПС из отходов гречихи представлены в основном галактуроновой кислотой (GalA). Хроматографическое исследование растворов полисахаридов отходов гречихи показало, что в их состав входят, кроме полисахаридной фракции (ПС), белковые примеси и низкомолекулярные вещества. Молекулярно-массовые распределения всех фракций представлены в таблице, а на рисунке (а, б) показаны типичные хроматограммы растворов ПС водной и щелочной экстракции, выделенных из разных образцов шелухи гречихи.

Молекулярно-массовое распределение фракций полисахаридов из водной, оксалатной и щелочной экстрактов шелухи гречихи (ГШ)

Сырье	Экстрагент	Белково-полисахаридные комплексы		Полисахаридная фракция		Низкомолекулярные примеси	
		Mw, кДа	%	Mw, кДа	%	Mw, кДа	%
ГШ-6*	ПС** водной экстракции	>300	0,6	>300	6,7	3,2	25,1
		212,4	20,7			0,6	4,2
		50,4	10,9			0,3	21,0
		25,9	5,9			0,1	4,8
	ПС оксалатной экстракции	>300	3,1	>300	2,6	1,2	49,0
		155,8	18,9			0,2	10,3
		51,2	12,5			0,1	3,5
	ПС щелочной экстракции	361,9	30,8	>300	10,6	0,3	4,4
		43,9	47,6			0,1	6,6

Примечание: * ГШ-6 – шелуха гречихи [5], **ПС – полисахариды



Хроматограммы водных (а) и щелочных (б) экстрактов из шелухи гречихи разных сортов: 1 – ГШ-6; 2 – ГШ-8; 3 – ГШ-10

Было установлено, что при анализе водных экстрактов из шелухи гречихи первым пиком на хроматограммах выходит высокомолекулярный белково-полисахаридный комплекс с $M_w > 300$ кДа, который детектируется и рефрактометрическим и спектрофотометрическим (при 280 нм) детекторами. Точную молекулярную массу этого белково-полисахаридного комплекса невозможно установить, так как предел эксклюзии колонки Shodex Asahipak GS-520 HQ составляет 300 кДа. Содержание данного БПК составляет от 0,6 до 9,6%, в зависимости от образца (табл.). За ним выходит пик полисахарида с $M_w > 300$ кДа, который детектируется только рефрактометрическим детектором и не имеет поглощения при 280 нм. Его содержание, в зависимости от образца, варьирует от 6,7 до 7,4% (табл.). Следом тремя пиками опять выходят белково-полисахаридные комплексы с M_w от 24,5 до 212,4 кДа, они детектируются не только рефрактометрическим детектором, но и имеют интенсивное поглощение при 280 нм. Последними выходят низкомолекулярные примеси с $M_w < 10$ кДа, они детектируются только рефрактометрическим детектором (рис. а).

При анализе оксалатных экстрактов из шелухи гречихи на хроматограммах, также как и на хроматограммах водных экстрактов, первым пиком выходит высокомолекулярный белково-полисахаридный комплекс (ПБК), затем – пик полисахаридной фракции, следом – пики белково-полисахаридных комплексов, а последними – пики низкомолекулярных примесей. Молекулярно-массовое распределение фракций в оксалатных экстрактах из шелухи гречихи несколько отличается от

распределения в водных экстрактах. В первую очередь, основное отличие заключается в том, что содержание низкомолекулярных примесей значительно больше, чем в водных экстрактах, и они имеют интенсивное поглощение при 280 нм.

При анализе щелочных экстрактов из шелухи гречихи на хроматограммах первым пиком выходит пик полисахаридной фракции, затем – пики белково-полисахаридных комплексов, а следом – пики низкомолекулярных примесей (рис. б). Молекулярно-массовое распределение фракций в щелочных экстрактах из шелухи гречихи значительно отличается от распределения в водных и оксалатных экстрактах. Отличия связаны, во-первых, с отсутствием высокомолекулярного белково-полисахаридного комплекса, а во-вторых, значительно большим содержанием полисахаридной фракции, составляющей от 10,6% до 34,9%.

Выводы

1. Методом высокоэффективной эксклюзивной хроматографии установлено, что полисахариды, полученные последовательной экстракцией водой, оксалатом аммония и едким натром из отходов производства гречихи (шелуха и солома), содержат не только полисахаридные фракции, но и белково-полисахаридный комплекс, и низкомолекулярные соединения.

2. Выход полисахаридной фракции, белково-полисахаридного комплекса и низкомолекулярных соединений зависит от сорта растения и от условий экстрагирования.

Литература

1. Лоечко Ю.Н., Артюков А.А., Козловская Э.П., Мирошниченко В.А., Еляков Г.Б. Зостерин. Владивосток, 1997. 212 с.
2. Попов С.В. Взаимодействие фагоцитов млекопитающих с полисахаридами растений. Сыктывкар, 2002. 100 с.
3. Оводов Ю.С. // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 483–501.
4. Криштанова Н.А., Сафонова М.Ю., Болотова В.Ц., Павлова Е.Д., Саканян Е.И. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2005. №1. С. 212–221.
5. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Шкорина Е.Д., Клыков А.Г. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 7. С. 1192–1196.
6. Патент РФ № 2289639. Способ защиты стали / Земнухова Л.А., Чернов Б.Б., Щетинина Г.А., Харченко У.В., Федорищева Г.А. /
7. Суховерхов С.В. // Журнал аналитической химии. 2002, Т. 57. №11. С. 1211–1218.

ПОЛИСАХАРИДЫ ИЗ ШЕЛУХИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Л.А. Земнухова¹, С.В. Томшич², А.В. Ковехова³, С.В. Суховерхов¹,
Е.Д. Шкорина¹

¹*Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159,
Владивосток (Россия)*

²*Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН,
Владивосток (Россия)*

³*Дальневосточный государственный университет,
Владивосток (Россия) E-mail: laz@ich.dvo.ru*

Многотоннажные отходы, образующиеся при очистке семян подсолнечника, представляют собой перспективное возобновляемое растительное сырье для химической промышленности. Однако до настоящего времени плодовые оболочки (шелуха или лузга) в основном используются в виде топлива.

Для выяснения влияния сортовых особенностей подсолнечника на состав плодовых оболочек нами была собрана коллекция образцов шелухи из отходов ряда маслоэкстракционных заводов (МЭЗ) России и проведено изучение их органических и неорганических компонентов. Целью настоящей работы является исследование состава углеводов, выделенных последовательной экстракцией водой, растворами оксала-та аммония и щелочи (аналогично [1]) из шелухи подсолнечника (ПШ), и молекулярно-массового распределения (ММР) в них фракций: белково-полисахаридного комплекса (БПК), полисахаридов (ПС) и низкомолекулярных соединений (НС).

Выход полученных полисахаридов в зависимости от сорта растения составил соответственно 1,46–2,11, 2,46–3,09 и 4,58–5,67% от массы сухого сырья. Нейтральные моносахариды (рамнозу, арабинозу, ксилозу, глюкозу, галактозу и маннозу) идентифицировали и определяли их количественное содержание с помощью ГЖХ и ГЖХ-МС в виде ацетатов полиолов, а уроновые кислоты, которые не дают полиолов в этих условиях, определяли в виде ацетатов метилгликозидов.

Полученные результаты показывают, что экстракты подсолнечной шелухи более разнообразны по составу в сравнении с экстрактами шелу-

хи риса [1] и гречихи [2] и содержат значительные количества галакту-роновой кислоты. Максимальное содержание этой кислоты обнаружено в ПС оксалатной экстракции: 55–71 мол.% в зависимости от сорта растения. Ксилоза в ПС водной и оксалатной экстракций присутствует в следовых количествах, а вот в ПС щелочной экстракции ее содержание превышает 50% из ПШ некоторых сортов. Манноза и инозит в небольших количествах обнаружены только в полисахаридах водной экстракции.

Изучение ММР проводили методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (ВЭЭХ) по методике, разработанной в [3]. Полученные данные для полисахаридов, выделенных из шелухи подсолнечника, выращенного в Ростовской области, представлены в таблице и на рисунке.

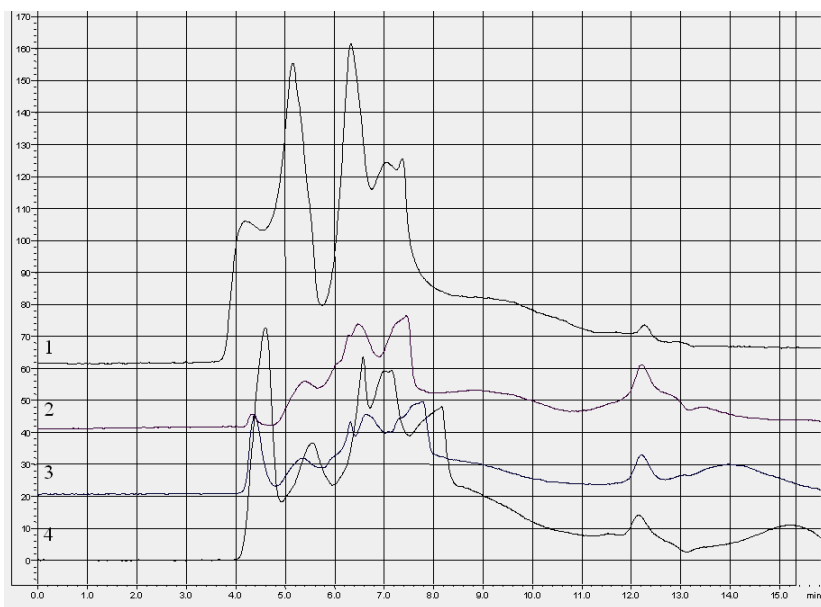
Видно, что при комнатной температуре и при продолжительности экстрагирования 16 ч наблюдаются более высокие значения выхода ГМЦ.

Оценена растворимость гемицеллюлоз в различных растворителях: воде, бензоле, толуоле, тетрахлорметане, трихлорметане, гексане. Установлено, что полученные гемицеллюлозы не растворяются в перечисленных органических растворителях, а воде только набухали.

Молекулярно-массовое распределение фракций полисахаридов из водных, оксалатных и щелочных экстрактах из шелухи подсолнечника (ПШ –1*)

Сырье	Экстрагент	Белково-полисахаридные комплексы		Полисахаридная фракция		Низкомолекулярные примеси	
		Мw, кДа	%	Мw, кДа	%	Мw, кДа	%
ПШ-1*	ПС** водной экстракции	>300 193,7 85,9 48,1 7,2	9,9 22,0 11,0 14,4 15,1	>300	25,0	0,2	2,6
	ПС оксалатной экстракции	>300 279,1 85,1	74,3 11,7 13,6	–	–	0,1	0,1
	ПС щелочной экстракции	215,1 69,9	18,4 24,0	>300	39,5	0,2	18,0

Примечание: ПШ-1* – подсолнечная шелуха из Ростовской области; ПС** – полисахариды.



Хроматограммы водных экстрактов из шелухи подсолнечника (ПШ) разных сортов: 1 – ПШ-1; 2 – ПШ-2; 3 – ПШ-3; 4 – ПШ-4.

Хроматографический анализ оксалатных и щелочных экстрактов из ПШ показал, что они очень сильно отличаются от водных экстрактов: основной составной частью первых является высокомолекулярный белково-полисахаридный комплекс, а вторых – полисахаридная фракция. Ее содержание достигает от 39,5 до 52,8%, что значительно больше, чем в других экстрактах из шелухи подсолнечника и больше, чем в аналогичном экстракте из шелухи гречихи.

Литература

1. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Шкорина Е.Д., Клыков А.Г. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №7. С. 1192–1196.
2. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А. и др. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 11. С. 1901–1904.
3. Суховерхов С.В. // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. №11. С. 1211–1218.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ПОЛИСАХАРИДОВ

М.С. Ларькина, Т.В. Кадырова, Е.В. Ермилова, Е.А. Краснов

*Сибирский государственный медицинский университет,
Томск (Россия)*

Василек шероховатый (*Centaurea scabiosa* L.) является представителем сем. Asteraceae. В народной медицине василек шероховатый применяется в качестве седативного, противовоспалительного, диуретического, вяжущего средства, рекомендован при эпилепсии, гепатите, асците, аллергических дерматитах, сыпи, фурункулах. В эксперименте оказывает противовоспалительное, противосудорожное и спазмолитическое действия. Надземная часть этого растения чаще всего применяется в виде отвара, содержащего комплекс водорастворимых биологически активных веществ, в том числе и полисахариды.

Цель нашей работы заключалась в изучении компонентного состава полисахаридных комплексов надземной части василька шероховатого.

Для изучения полисахаридов (ПС) использовали известную методику фракционного выделения ПС, с помощью которой полисахаридные комплексы были разделены на фракции, содержащие водорастворимые полисахариды, извлекаемые последовательно экстракцией холодной и горячей водой (ВРПС1 и ВРПС2), пектиновые вещества (ПВ, экстракция 0,5% раствором оксалата аммония), гемицеллюлозы А и Б (ГМ А и ГМ Б, экстракция 10% раствором щелочи) [1]. Соотношение выходов фракций составляет: ВРПС1 : ВРПС2 : ПВ : ГМ А : ГЦ Б = 1 : 1 : 3,8 : 7,1 : 2,3. Общее содержание полисахаридов в надземной части составило не менее 35% (табл.).

Состав моносахаридов выделенных фракций устанавливали с помощью кислотного гидролиза (1 моль/л серная кислота, 36 ч). Моносахариды в гидролизатах определяли методом хроматографии на бумаге в сравнении с достоверными образцами сахаров в системе растворителей: н-бутанол : пиридин : вода (6 : 4 : 3). Детекцию проводили анилинфталатным реактивом при нагревании. В результате было установлено, что основными мономерными единицами ПС являются глюкоза, арабиноза, рамноза, галактоза, глюкуроновая и галактуроновая кислоты (табл.).

Состав и выходы полисахаридных фракций из надземной части
василька шероховатого

Название фракции	Выход, %	Моносахаридный состав
ВРПС 1	2,64	глюкоза, арабиноза, рамноза, глюкуроновая кислота
ВРПС 2	2,70	глюкоза, арабиноза, рамноза, глюкуроновая кислота
ПВ	9,98	глюкоза, арабиноза, галактоза, глюкуроновая и галактуриновая кислоты
ГЦ А	18,77	глюкоза, арабиноза, рамноза
ГЦ Б	6,07	глюкоза, арабиноза, рамноза

Количественное определение ВРПС и ПВ проводили гравиметрией [2] и спектрофотометрическим методом, основанном на измерении оптической плотности продуктов реакции ПС с антронсерным реактивом [3]. Для выбора стандарта были сняты 2 спектра поглощения продуктов реакции глюкозы и ПС василька шероховатого с антронсерным реактивом в одних и тех же условиях: оба спектра имеют выраженные максимумы поглощения при длине волны 620 нм. Вычисление процентного содержания ПС проводили по калибровочному графику ($4,7 \pm 0,4\%$). Количественное содержание ВРПС и ПВ, определенное гравиметрическим методом, составляет в траве $6,2 \pm 0,5\%$ и $7,7 \pm 0,5\%$, в листьях $8,4 \pm 0,5\%$ и $14,8 \pm 0,5\%$, в цветочных корзинках $4,3 \pm 0,5\%$ и $6,3 \pm 0,5\%$ и в стеблях менее $0,5\%$ и $6,5 \pm 0,5\%$ соответственно.

Вывод

Проведенный фракционный анализ показал наличие значительных количеств всех фракций ПС. Общее содержание всех ПС составило не менее 35%, из них ВРПС и ПВ в сумме более 14%. Установлен качественный и количественный моносахаридный состав исследуемых фракций. Таким образом, в результате исследований нами установлено, что максимальное количество ВРПС и ПВ содержится в листьях василька шероховатого, а высокий их выход свидетельствует о перспективном изучении указанного вида.

Литература

1. Дудкин М.С., Денисюк Н.А. // Химия природных соединений. 1984. №1. С. 15–20.
2. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. 11-е изд. М., 1990. 337 с.
3. Сафонов М.Ю., Саканян Е.И., Лесиовская Е.Е. // Растительные ресурсы. 1999. Т. 35. №2. С. 101–105.

ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕВОДНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ *CALLISIA FRAGRANS*

В.И. Мышкина, А.Б. Шиповская

*Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов (Россия)
E-mail: MyshkinaVI@mail.ru*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проект №06-08-00892а).*

В настоящее время наблюдается все более возрастающий интерес исследователей к полисахаридам растительного происхождения. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром их физиологической активности – противоязвенной, противоопухолевой, иммуномодулирующей и т.д. [1, 2].

В последние несколько лет появилось большое количество лекарственных препаратов на основе *Callisia fragrans* (семейство коммелиновых). Между тем, биохимический, и в частности, углеводный состав данного растения практически не изучен. В работе исследовали качественный и количественный состав низко- и высокомолекулярных сахаров водных экстрактов *Callisia fragrans*.

Обсуждение результатов

Изучение состава углеводных компонентов *Callisia fragrans* проводили по схеме последовательной обработки растительного сырья различными растворителями (рис. 1), предложенной Оводовой Р.Г. с соавторами [2], ограничившись экстракцией при комнатной температуре.

Выделение низкомолекулярных сахаров, пигментов и других сопутствующих веществ осуществляли кипячением свежесрезанных ортотропных побегов *Callisia fragrans* в 96% этиловом спирте.

Далее исчерпывающей экстракцией дистиллированной водой при температуре 20±2 °С извлекали водорастворимые полисахариды. Экстракты объединяли и концентрировали до минимального объема. Водорастворимый полисахарид, перешедший в раствор, осаждали трехкратным объемом 96% этилового спирта на холоду. Осадок отделяли центрифугированием, перерастворяли в минимальном объеме дистиллированной воды и подвергали очистке и фракционированию методом

гель-фильтрации на колонке с Sephadex G-50. В ходе хроматографирования смесь полисахаридов разделялась по молекулярным массам. Отдельные фракции объединяли и лиофильно высушивали.

Количественное содержание углеводов в экстрактах на каждой стадии исчерпывающего извлечения контролировали по фенол-серноокислому методу [3]. Количественный углеводный состав представлен в таблице 1. Видно, что суммарный выход водорастворимых углеводов составляет ~ 1,5% от массы воздушно-сухого сырья.

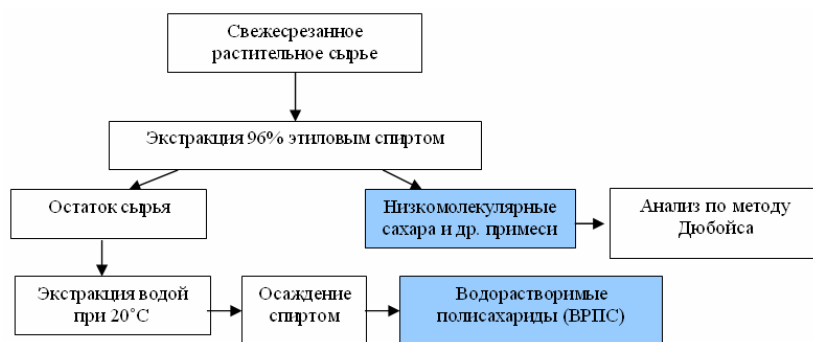


Рис. 1. Схема последовательной обработки *Callisia fragrans*

Таблица 1. Количественное содержание углеводов на каждой стадии исчерпывающей экстракции растительного сырья *Callisia fragrans*

Вид экстракции	№	Суммарный выход углеводов, в % от массы свежесрезанного растительного сырья	Суммарный выход углеводов, в % от массы воздушно-сухого растительного сырья*
Кипячение с этиловым спиртом	1	0,89	12,7
Экстракция дистиллированной водой при температуре 20 °С	2	0,0071	0,101
	3	0,0092	0,131
	4	0,0085	0,121
	5	0,0234	0,335
	6	0,059	0,852
	7	0	0
	Σ	0,1072	1,54

*Влажность свежесрезанного растительного сырья составила 93±0,4%

Полученные на каждой стадии экстракты объединяли (рис. 2) и очищали от сопутствующих примесей методом проникающей гель-фильтрации. Хроматографирование показало, что в ходе очистки объединенных экстрактов, углеводы в них разделяются еще на 2 фракции. Первой элюируется фракция препарата с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением (ВРПС 1 и ВРПС 2, соответственно). Второй – некоторое количество низкомолекулярных углеводов: олигосахара 1 и олигосахара 2 (рис. 2).

Количественный выход углеводов в каждой фракции после проведения разделительной хроматографии представлен в таблице 2.

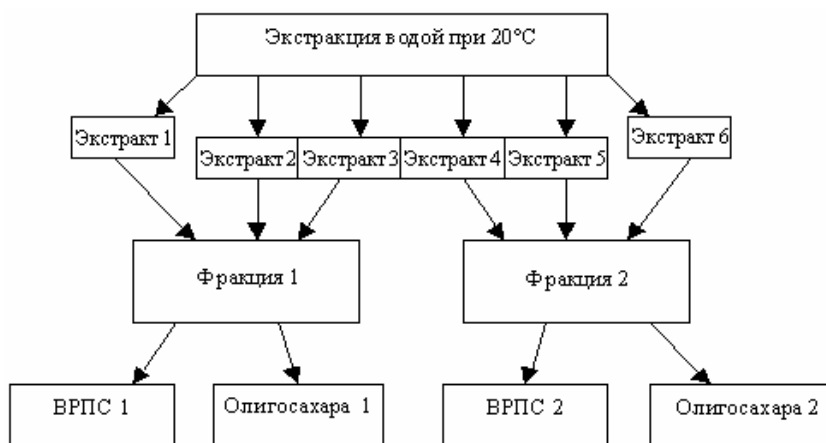


Рис. 2. Схема последовательных объединения и очистки полученных экстрактов

Таблица 2. Количественное содержание углеводов во фракциях после гель-фильтрации

№ фракции	Название углеводсодержащей фракции	Выход углеводов, в % от массы свеже-срезанного сырья	Выход углеводов, в % от массы воздушно-сухого сырья
Фракция 1	ВРПС 1	0,031	0,44
	Олигосахара 1	0,0126	0,179
Фракция 2	ВРПС 2	0,0258	0,369
	Олигосахара 2	0,012	0,172

Фракции ВРПС 1 и ВРПС 2 гидролизovali и определяли качественный моносахаридный состав в гидролизате методом бумажной хроматографии. Параллельно определяли состав моносахаридов спиртовой фракции. В результате в спиртовом экстракте установлено наличие глюкозы, маннозы, глюкуроновой кислоты, глюкоз- и галактозамина. В гидролизате водных экстрактов обнаружены глюкоза и аminosахара, которые в данный момент идентифицируются.

Экспериментальная часть

Общие экспериментальные условия. Объектом исследования служили свежесрезанные побеги *Callisia fragrans*, которые замораживали в морозильной камере и измельчали. Суммарное содержание углеводов во всех фракциях определяли фенол-сернокислым методом [3]. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Specol 221. Экстракты упаривали на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и давлении 4 атм. Центрифугирование проводили при скорости вращения ротора 12000–15000 об/мин в течение 20 мин.

Выделение углеводов. Измельченные побеги *Callisia fragrans* массой ~20г заливали 100мл 96% этилового спирта. Колбу с растительным сырьем и экстрагентом помещали на водяную баню, трижды доводили до кипения, затем охлаждали и фильтровали через бумажный фильтр.

Из полученного спиртового экстракта отбирали аликвотную часть, добавляли эквивалентные количества воды и хлороформа. Систему энергично встряхивали и после разделения на две фазы отбирали неокрашенную и исследовали на содержание сахаров.

Очищенное воздушно-сухое сырье несколько раз (до 6–7) экстрагировали дистиллированной водой (по 150 мл) при перемешивании в течение 3 ч до отрицательной реакции по фенол-сернокислому методу [3]. Остаток отделяли центрифугированием. Растворы объединяли по три последовательных экстракта и концентрировали до 30 мл. Высокомолекулярные углеводы осаждали 3-кратным объемом 96% этилового спирта. Выпавшие осадки отделяли центрифугированием, растворяли в 2,5 мл дистиллированной воды и наносили на колонку с Sephadex G-50. Полученные отдельные фракции собирали и лиофильно высушивали. В итоге были получены фракции ВРПС 1, олигосахара 1, ВРПС 2, олигосахара 2 (табл. 2).

Гидролиз. Навеску ВРПС 1 и ВРПС 2 массой 1 мг растворяли в 2 мл 4Н раствора трифторуксусной кислоты и гидролизovali 4 ч при

100 °С. Гидролизат очищали от остатков кислоты. Полученный осадок растворяли в воде и использовали для идентификации моносахаров в гидролизате.

Авторы выражают особую благодарность Конновой О.Н., Федоненко Ю.П. за неоценимую помощь в проведении экспериментальной части работы.

Литература

1. Полле А.Я., Оводова Р.Г., Попов С.В. Выделение и общая характеристика полисахаридов из пижмы обыкновенной, мать-и-мачехи и лопуха войлочного // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 33–38.
2. Бушнева О.А., Оводова Р.Г., Мишарина Е.А. Силенаны – полисахариды смолевки обыкновенной (*Silene vulgaris*) // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 27–32.
3. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. P. 265–275.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОВ СОЕВЫХ СЕМЯН

М.Л. Доморощенкова, Т.Ф. Демьяненко, И.Д. Спецакова

*Всероссийский научно-исследовательский институт жиров,
ул. Черняховского, 10, Санкт-Петербург, 191119 (Россия)*

E-mail: vniig-admin@peterlink.ru

Семена сои сегодня являются одним из основных видов сырья для производства растительных масел в мире и наиболее известным растительным источником пищевого и кормового белка. Содержание липидов в семенах сои в среднем составляет 18–20%, а на долю протеина приходится порядка 30–40%. Углеводы соевых семян представлены широким спектром различных соединений, общее содержание которых в зависимости от биологических особенностей сорта по разным источникам колеблется от 17 до 38%. Из них на долю низкомолекулярных водорастворимых углеводов (моно- и олигосахаридов) приходится от 6 до 18% (в среднем 9–12%). Эти углеводы локализуются в семядолях

соевых семян и при переработке семян переходят в состав распространенных соевых белковых продуктов, таких как соевые жмыхи и шроты, соевая мука, соевое молоко или концентрируются в побочных продуктах и отходах производства пищевых соевых белков.

По своей химической природе моносахариды или простые сахара представляют собой углеводы общей формулой $(\text{CH}_2\text{O})_n$ и являются оксиальдегидами или окикетонами, в которых карбонильная группа расположена рядом с гидроксилом. Суммарное количество моносахаридов в сое составляет менее 1%, они представлены в основном фруктозой и следовыми количествами глюкозы, галактозы и других моносахаров. Олигосахариды – это полисахариды I порядка, молекулы которых содержат от 2 до 10 остатков моносахаридов, соединенных гликозидными связями. Наиболее известными олигосахаридами сои являются трисахарид раффиноза и тетрасахарид стахиоза.

Отношение к олигосахарам современных потребителей неоднозначное.

С одной стороны, повышенное содержание олигосахаров в некоторых продуктах переработки сои может оказывать негативное влияние при употреблении в пищу, особенно в тех случаях, когда они не подвергались дополнительному сбраживанию. Для расщепления α -галактозидных связей олигосахаридов с образованием простых сахаров необходим фермент α -галактозидаза, который отсутствует в тонком кишечнике человека. Поэтому данные углеводы попадают в кишечный тракт нерасщепленными. В толстом кишечнике они подвергаются воздействию бактерий, и метаболиты этого взаимодействия вызывают газообразование (метеоризм) и сопутствующие явления дискомфорта, вплоть до головных болей. Это ограничивает возможности использования углеводсодержащих продуктов переработки сои в питании. Именно поэтому в соевых белковых продуктах для детского и диетического питания, в соответствии с СанПиНом 2.3.2.1078-01, суммарное содержание олигосахаров ограничено уровнем 2%.

Сложные олигосахара не усваиваются животными с однокамерным желудком и птицей, что, в свою очередь, несмотря на высокую кормовую ценность соевых жмыхов и шротов, приводит к снижению коэффициента утилизации корма.

С другой стороны, олигосахара относятся к категории функциональных продуктов, так как они обладают пребиотическим действием в отношении бифидогенных микроорганизмов. Многие диетологи все большее внимание уделяют положительному влиянию соевых олигоса-

харидов для профилактики ряда заболеваний. Например, в Японии официально рекомендуется ежедневно включать в рацион питания 10 граммов олигосахаридов сои, так как считается, что они оказывают сразу несколько положительных воздействий на организм человека при регулярном употреблении в пищу – способствуют скорости размножения бифидобактерий; повышают иммунитет и регуляторные функции организма; снижают уровень холестерина и давление; защищают печень; могут использоваться как низкокалорийный натуральный подсластитель и не приводят к развитию кариеса. Российские специалисты, в свою очередь, разработали новые пробиотические продукты, в которых наряду с бифидобактериями содержится добавка олигосахаридов.

Для контроля и идентификации сахаридов в соевых семенах и продуктах их переработки нами была разработана схема проведения анализа и подобраны режимы извлечения суммарных моно- и олигосахаров.

Анализ суммарного содержания водорастворимых углеводов в соевом материале (семена сои, соевый шрот, соевая мука и т.д.) нами проводился по методу Бертрана. Метод Бертрана основан на способности сахаров, имеющих свободные альдегидные или кетонные группы, восстанавливать в щелочной среде окисную медь до закисной и количественном определении закисной меди объемным окислительно-восстановительным методом с использованием марганцовокислого калия.

Анализируемый материал предварительно обезжиривали серным эфиром.

Для анализа компонентного состава моно- и олигосахаридов использовался метод ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии). Анализ углеводных экстрактов проводился на жидкостном хроматографе фирмы «Laboratorní přístroje Praha», работающем в изократическом режиме, на колонке, заполненной сорбентом «Separon SGX NH₂»; В качестве подвижной фазы использовалась смесь ацетонитрил-вода, взятые в объемных соотношениях 75 : 25. Идентичность отдельных углеводов подтверждали посредством сравнения хроматографических характеристик стандартных образцов с исследуемыми (т.е. времени удерживания) и введением стандартных растворов в исследуемую смесь. Количественное определение проводили методом внутренней нормализации, т.е. на основе площади отдельных пиков хроматограмм.

Исследование полноты извлечения низкомолекулярных углеводов при подготовке образцов к хроматографическому анализу было проведено на примере соевого шрота с использованием двух способов получе-

ния экстрактов – водной экстракции с последующим осаждением водорастворимых белков и экстракции 80%-ным раствором этилового спирта.

Водная экстракция проводилась однократно, при комнатной температуре и гидромодуле экстракции 1 : 20. В качестве минеральных осадителей белковых веществ использовались 30%-ный раствор сернокислого цинка и 15%-ный раствор железистосинеродистого калия. После фильтрации производилось концентрирование водного экстракта до ~50 см³ при 60–65 °С под вакуумом. Затем проводилась дополнительная очистка добавлением к экстракту этилового спирта в соотношении 1 : 4 по объему. Выпавший осадок отфильтровывался, а раствор вновь концентрировался до нужного объема отгонкой спирта при 60 °С.

Экстракция 80–82%-ным кипящим этанолом исследуемого образца проводилась трижды при периодическом перемешивании, соотношение образец-экстрагирующий раствор этилового спирта – 1 : 10, продолжительность каждой экстракции 30 мин. Экстракт фильтровали, концентрировали и дополнительно очищали минеральными осадителями.

Было показано, что максимальное извлечение моно- и олигосахаридов из обезжиренных соевых шротов достигается при использовании водной экстракции.

3-кратная экстракция водорастворимых углеводов из соевых шротов водно-спиртовой смесью (при соотношении вода-этанол 20 : 80) позволяла извлечь до 84% сахаров от количества сахаров, извлекаемых однократной водной экстракцией. Дальнейшее увеличение кратности экстракции было нецелесообразным ввиду незначительного увеличения количества экстрагируемых углеводов.

Было установлено, что характер экстрагента (вода, водно-этанольная смесь) и кратность экстракций не влияли на соотношение извлеченных моно- и олигосахаридов. Соотношение компонентов в смеси «сумма моносахаридов:сахароза:раффиноза:стахиоза» по данным хроматографирования для одного и того же образца соевого шрота (с содержанием водорастворимых углеводов 12,1% по методу Бертрана) сохранялось одинаковым и составляло – 6 : 55 : 10 : 29.

Исследования содержания олигосахаридов в целых семенах сои, отобранных нами от семи товарных партий семян без указания сорта, показали, что семена сои содержат порядка 3,7–8,5% сахарозы, 0,8–2,0% раффинозы и 3,2–6,0% стахиозы.

При переработке сои с получением пищевых соевых белков олигосахара концентрируются в побочных продуктах и отходах основного производства. Так, в соответствии с технологией производства соевых

белковых изолятов из пищевого соевого шрота (белого лепестка), олигосахара остаются в соевой сыворотке после изоэлектрического осаждения белков из суммарного водощелочного экстракта растворимых веществ соевого шрота. По нашим наблюдениям, содержание моно- и олигосахаров в соевой сыворотке колеблется в диапазоне 0,6–1,5% или порядка 40–60% в пересчете на сухие вещества.

При производстве концентратов соевых белков из белого лепестка по технологии водоспиртовой экстракции олигосахара извлекаются в составе побочного сиропообразного продукта – соевой мелассы, получаемой после дистилляции спирта из экстракта. Концентрация моно- и олигосахаров в соевой мелассе по литературным данным составляет порядка 58–65% в пересчете на сухие вещества.

Извлечение соевых олигосахаридов из побочных продуктов и отходов производства пищевых соевых белков позволяет значительно повысить рентабельность основного производства. Была исследована возможность использования соевой сыворотки в исходном или концентрированном виде в питательных средах для выращивания пекарских или кормовых дрожжей и показана возможность частичной утилизации олигосахаридов сои при определенных условиях производства биомассы.

Одним из перспективных способов рациональной утилизации соевой сыворотки является переработка ее с помощью технологий ультраfiltrации и обратного осмоса с получением концентрированного сиропа олигосахаров, либо с получением сухого порошкообразного или таблетированного продукта после дополнительной сушки и обработки. В настоящее время ряд зарубежных фирм – производителей соевых белковых изолятов и концентратов уже наладили промышленное производство соевых олигосахаридов в виде порошков, таблеток и сиропов, в том числе для столь популярного сегодня спортивного питания и препаратов для снижения веса.

Соевые олигосахариды являются плохо усваиваемыми сахарами, имеющими пониженную калорийность, со сладостью, составляющей примерно 70% от равного количества обычного гранулированного сахара. Они устойчивы к нагреванию и кислотам и поэтому могут легко быть использованы при приготовлении разнообразных продуктов питания. Наиболее перспективным направлением использования соевых олигосахаридов, с нашей точки зрения, является производство ферментированных молочных или молочно-растительных продуктов.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КРАХМАЛА И ЕЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

В.А. Широков, В.Н. Кряжев

**ЗАО «Полицелл», ул. Б. Нижегородская, 77, Владимир, 600016
(Россия) E-mail: czpol@vtsnet.ru**

Природный полимер крахмал имеет уникальные свойства, а его производные во многих областях применения могут конкурировать с производными целлюлозы, особенно, если учесть, что крахмал получают из ежегодно возобновляемого сырья (картофель, кукуруза, рожь) в отличие от целлюлозы, выделяемой из древесины, минимальный срок созревания которой даже для быстрорастущей древесины составляет 18–20 лет.

Путем химической модификации крахмала получено большое число простых и сложных эфиров крахмала, а также привитых сополимеров крахмала, обладающих практически ценными, а в отдельных случаях и уникальными свойствами.

Даже беглый обзор публикаций и патентов по синтезу и применению производных крахмала свидетельствуют о значительном интересе исследователей и крупнейших фирм к производным крахмала, многие из которых производят значительный ассортимент модифицированных крахмалов для различных областей применения.

Анализ публикуемых материалов и патентов показывают, что исследования в области производных крахмала переживают значительный подъем.

Наряду с традиционным массовым использованием крахмала, например, в производстве бумаги и картона, где крахмал является третьим по объему продуктом, в последние годы успешно развивается ряд новых направлений исследования и применения крахмала и его производных.

1. Создание биоразлагаемых полимерных материалов и изделий на их основе, особенно разового использования, в состав которых входит крахмал и его производные в количестве 10–40%. Исследования в этом направлении проводятся по получению термопластичных композиций и композиционных материалов на основе крахмала, как путем

пластификации крахмала и его производных, так и путем совмещения с синтетическими полимерами (поливиниловым спиртом, поликапролактоном, полиамидом, полиэтиленом и др.).

2. Синтез и исследования свойств привитых сополимеров крахмала с различными мономерами, такими как акриловая кислота и производные (акрилонитрил, акриламид), винилацетат и др. Исследования в этом направлении проводят во многих странах мира, но особенно интенсивно в вузах и институтах Китая. На основе привитых сополимеров крахмала получено большое число суперабсорбентов и гидрогелей различного назначения, как для обработки вод, в том числе и сточных, так биомедицинского применения для регулируемого высвобождения лекарственных препаратов.

3. Модификация крахмала с целью получения производных с разнообразными функциональными свойствами (ацетаты, фосфаты, сукцинаты крахмала, амфифильные производные и др.). Модификацию крахмала осуществляют различными методами: в среде органических растворителей или твердофазным способом в горизонтальных аппаратах или экструдерах.

4. Постоянное расширение областей применения производных крахмала. К сравнительно новым областям относятся сухие строительные смеси, облегченные бетоны и пенобетоны, суперабсорбенты, реагенты для обработки воды, гидрогели и др. Имеются данные о комбинированном применении анионных и катионных производных крахмала, что позволяет достичь синергетического эффекта. Из анализа литературных данных следует, что исследования в области производных крахмала постоянно расширяются и на рынке появляются новые технически ценные продукты на основе крахмала. В качестве примера можно привести недавно разработанный в Веспремском университете (Венгрия) анионный флокулянт на основе фосфата крахмала для обработки воды, выпускаемый под зарегистрированным названием Greenfloc 213A.

В отделе эфиров целлюлозы НПО «Полимерсинтез» (с 1995 г. ЗАО «Полицелл») научно-исследовательские работы по разработке промышленных технологий получения различных производных крахмала были начаты в 1988 г. При разработке технологии получения карбоксиметилкрахмала (КМК) изучено влияние различных видов крахмала, условий проведения карбоксиметилирования, соотношения реа-

гентов: крахмала, монохлоруксусной кислоты или ее Na-соли, щелочи и др. добавок на свойства получаемых технических марок КМК. Образцы КМК со степенью замещения от 0,1 до 0,4 хорошо растворяются в холодной воде с образованием растворов различной вязкости. Установлено, что на вязкостные свойства и клеящую способность водных растворов подшито КМК большое влияние оказывает вид исходного крахмала. КМК с наибольшей вязкостью и клеящей способностью водных растворов получены из картофельного крахмала, с наименьшей – из зернового крахмала.

Характеристика КМК, полученных из разных видов крахмала представлены в таблице 1.

КМК широко применяется в нефтегазодобывающей промышленности в качестве стабилизатора и понизителя водоотдачи буровых растворов.

Полученные образцы КМК в виде 4%-ных водных растворов добавляли в буровой глинистый раствор и определяли водоотдачу на фильтр-прессе. Влияние различных видов крахмала, используемых при синтезе КМК, на водоотдачу бурового раствора представлено в таблице 2.

Таблица 1. Характеристика лабораторных образцов КМК, полученных из различных видов крахмала

Вид крахмала	Характеристика КМК	
	Динамическая вязкость 2% раствора по Хепплеру при 25°C, мПас	Прочность клеевого шва при отслаивании, 5% раствор КМК, г/см
Картофельный	900-2900	120-150
Кукурузный	200-500	50-65
Пшеничный	130-180	80-100
Ржаная мука	12-25	30-44

Таблица 2. Водоотдача буровых растворов, стабилизированных КМК на основе разных видов крахмала

Вид крахмала	Водоотдача B_{30} * бурового раствора, 1% КМК, см ³ /30 мин.
Кукурузный	6-8
Пшеничный	8-10
Картофельный	6-8
Тапиоковый	6-8
Ржаная мука	9-12

*Определено на фильтр-прессе фирмы «Бароид», буровой раствор – 24% NaCl, 6% Серпуховский глинопорошок, 2% Na₂CO₃, 1% КМК; B_{30} (без КМК) = 80 см³.

Из данных таблицы 2 следует, что образцы КМК с наименьшей водоотдачей получены из кукурузного, картофельного и тапиокового крахмалов (водоотдача 6-8 см³).

В результате проведенных исследований разработаны и реализованы технологии получения КМК различного назначения (Полицелл КМК-БУР1Н и В, КМК-БУР2Н и В; КМК-ОК, КМК-Т), карбоксиметилоксиэтилкрахмала (Полицелл ПСБ), гидроксипропилакрахмала. В настоящее время ЗАО «Полицелл» производит 7 марок производных крахмала и продолжают исследования как по расширению их ассортимента, так и областей применения.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХИТИНА И ХИТОЗАНА РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

О.Р. Гартман, В.М. Раевских, С.О. Журова

Алтайский государственный медицинский университет,

пр. Ленина, 40, Барнаул, 656054 (Россия)

E-mail: olga_gartman@mail.ru

Современные сорбенты на основе целлюлозы, декстрана, агарозы нашли широкое применение, однако поиски и создание новых сорбентов по-прежнему перспективны. Ежедневно возрастающие требования к качеству жизни активизируют поиски сорбентов как для очистки воды от различных химических и биохимических загрязнений, так и сорбентов для производства оптически чистых лекарственных средств. В поле зрения данных исследований попали аналоги целлюлозы – хитин и хитозан.

Хитин является природным полисахаридом и представляет собой полимер неразветвленного строения, состоящий из остатков N-ацетил-D-глюкозамина, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидными связями. Хитин содержится в покровных тканях гидробионтов, насекомых, клеточных стенках диатомовых водорослей и грибов. В животных и растительных организмах хитин, аналогично целлюлозе в высших растениях, выполняет опорно-механические функции. Хитозан – наиболее известное производное хитина, получают дезацетилированием последнего раз-

личными способами. Характеристики хитина и хитозана зависят как от источника, так и от способа их получения.

Определенный интерес представляет хитин и хитозан грибов для создания на их основе сорбентов различного назначения с учетом высокой реакционной способности функциональных групп и биоспецифичности самих полимеров. Исследование свойств хитина и хитозана из грибов рода Вешенка обыкновенная интересно потому, что производство грибов обеспечивает значительную сырьевую базу и высокую степень экологической чистоты полимеров. Разработанные нами методики выделения хитина из грибов рода Вешенка и его дезацетилирования позволяют использовать в качестве сырья отходы производства грибов.

Исследования последних лет свидетельствуют, что селективность и биологическая активность в сорбционных процессах хитина и хитозана связана с источником происхождения, молекулярной массой и степенью чистоты полимеров. Препараты хитина и хитозана из грибов рода Вешенка несколько отличаются по основным характеристикам (молекулярная масса, степень дезацетилирования, зольность, размер частиц, кристалличность) от хитина и хитозана ракообразных. Для идентификации хитина и хитозана образцы из грибов рода Вешенка исследовали ИК-спектроскопически (рис. 1–2).

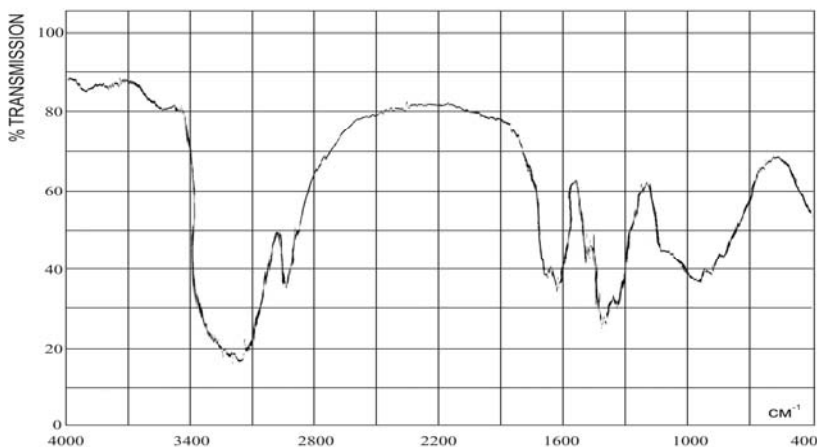


Рис.1. ИК-спектр хитина, выделенного из гриба Вешенка обыкновенная

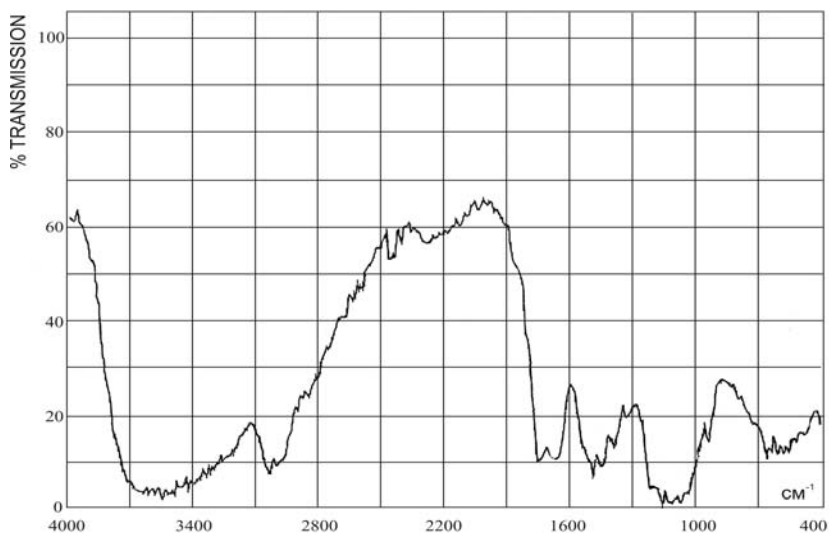


Рис. 2. ИК-спектр хитозана, полученного из хитина гриба Вешенка обыкновенная

Изучение сорбционной активности хитина и хитозана рачка Гаммарус и Вешенки обыкновенной по отношению к катионам различных металлов из растворов нами проводилось с использованием образцов полимеров полученных по запатентованным методикам. Предварительные исследования показали значительную сорбционную активность образцов хитозана по сравнению с хитином, поэтому дальнейшие исследования проводились только с образцами хитозана различного происхождения, охарактеризованными по следующим параметрам (табл.).

Стоит сразу отметить, что хитозан грибов рода Вешенка более однороден, чем хитозан многолетних морских ракообразных и однолетнего гидробионта рачка Гаммаруса, что возможно связано с коротким периодом роста грибов и особенностями способа выделения из них хитина, который ориентирован на исходный состав сырья. Влажные грибы рода Вешенка (69% влаги), выращенные в искусственных условиях, содержали 0,5% жиров, 4% протеинов, 16% минеральных солей и 10,5% хитина. Такой состав сырья предполагает проведение длительной деминерализации в кислотных растворах с последующим депротеинированием и депигментацией в органических растворителях. Обработка кислотными растворами грибов рода Вешенка возможно способствует частичному гидролизу полисахаридных цепей в деструктурирующихся областях минералорганического комплекса и усреднению степени полимеризации хитина.

Физико-химические и технологические характеристики хитозана

Показатели	Хитозан морских ракообразных	Хитозан рачка Гаммарус	Хитозан грибов рода Вешенка
Степень дезацетилирования, %	Не менее 75	80–98	88–93
Вязкость растворов в 2% уксусной кислоте, Дл/г (η)	4–30	25,0–32,3	15,0–17,3
Степень полимеризации	100–2000	1500–2200	1000–1150
Зольность, %	Не более 0,5	0,04–0,45	0,1
Остаточный белок, %	Не более 0,1	0,01–0,05	0,04
Насыпная масса, г/см ³	0,25–0,40	0,15–0,4	0,6–0,7
Влажность, %	Не более 10	7–10	8–9
Размер частиц (гранулометрический состав), мм	0,1–10	0,25–3	0,1–0,2
Уровень кислотности, pH	6,8–7,3	6,9–7,1	6,9–7,0

Для детального изучения сорбционных свойств образцов хитозана рачка Гаммарус была приготовлена серия стандартных растворов содержащих разные количества катионов цинка, свинца и мышьяка (от 0,5 до 10 ПДК), согласно соответствующим ГОСТам «Питьевая вода». Сорбцию проводили, внося определенную навеску хитозана в одинаковые объемы растворов с сорбтивом (1 : 100). Анализ содержания ионов металлов в растворе до и после сорбции показал, что концентрация всех ионов после сорбции значительно ниже, чем начальная. Сорбция происходит во всей области изучаемых концентраций, а зависимость сорбции от концентрации катионов в растворе носит нелинейный характер.

В изученном интервале концентраций наиболее полно сорбируются ионы свинца (98,3%), снижение концентрации ионов цинка достигает 64,8% от первоначального содержания. Процесс сорбции мышьяка носит более сложный характер, а равновесие наступает при различных концентрациях. В изученном интервале концентраций сорбтива поглоительная емкость хитозана достигает 150 мг/г.

Исследование сорбционной активности хитозана грибов рода Вешенка проводили аналогично по отношению к катионам цинка, свинца, меди, марганца и кадмия из водных растворов. С учетом предварительных испытаний время экспозиции образцов хитозана не изменяли, а массу образца хитозана грибов рода Вешенка уменьшили в два раза (1 : 200), при этом концентрация ионов металлов в результате сорбции также снижалась на 60–90% во всем исследованном диапазоне. Сорбционная способность хитозана грибов рода Вешенка выше к катионам цинка, свинца

и кадмия, чем меди и марганца. Причиной высокой сорбционной активности хитозана грибов (до 300 мг/г) вероятно является большая доступность ионогенных групп полимера, которая обусловлена растительным происхождением сырья и способом получения хитозана.

В ходе испытаний выяснилось, что хитин, выделенный из грибов рода Вешенка, обладает большей сорбционной активностью, чем хитин ракообразных, но поглотительная способность его меньше, чем у хитозана. Результаты проведенного исследования позволяют предположить, что хитозан грибов рода Вешенка имеет высокую поглотительную способность по отношению к катионам тяжелых металлов, а сорбционные процессы на хитозане имеют сложный физико-химический механизм.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК

Т.А. Кондратюк, А.А. Ефремов

*Красноярский государственный торгово-экономический
институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: t_kondratyuk@mail.ru*

Пектиновые вещества широко распространены в природе: они встречаются в плодах, соках, корнях, стеблях большинства растений. Сырьем для получения пектина традиционно служат свекловичный жом, яблочные выжимки, корочки цитрусовых и др. [1]. Желирующий пектиноводный концентрат, полученный из яблочных выжимок, содержит 10–16% сухих веществ, свекловичный жом содержит 10% пектина, но он имеет невысокое качество.

Пектин широко применяется в различных областях народного хозяйства: для технических целей, в медицине, косметологии [2]. Однако, основное применение пектина - в кондитерской промышленности для придания продуктам желаемой консистенции (мармелад, желе, мороженое, майонез), для осветления фруктовых соков [3].

Основные поставщики пектинов на мировом рынке – фирмы Германии, Дании, Италии, Швейцарии, Германии, Франции [4]. Учитывая, что в настоящее время производство пектина в России отсутствует [5],

получение относительно дешевых пектиновых веществ позволило бы решить в какой-то степени эту проблему. Несмотря на то, что пектин выделяют из традиционного сырья, для его получения может использоваться и нетрадиционное сырье.

Кора лиственницы сибирской, являясь в настоящее время обременительным отходом при лесозаготовках, может служить альтернативным источником получения пищевого пектина – дефицитного продукта для отечественной пищевой промышленности.

Проведенный анализ литературных источников показал [6], что содержание пектиновых веществ в коре лиственницы в среднем составляет 4–5% (колебания 3–10%). Особенно много пектиновых веществ обнаружено в лубе (11–16%). Собственно в древесине пектинов немного (0,5%). Наибольшее их количество находится в коре молодых частей дерева, составляющих отходы лесозаготовок. Установлено, что содержание пектинов с возрастом дерева уменьшается. Содержание пектиновых веществ увеличивается по высоте ствола от комля к вершине.

В данной работе из коры лиственницы сибирской выделен пектин, и исследованы его основные физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

Кора лиственницы сибирской подвергалась кислотному гидролизу – экстрагированию с применением 1,1% HCl в течение 1–2 ч при температуре 70–90 °С. Для осаждения пектина из солянокислой вытяжки применялись органические осадители (спирт, ацетон). Фракция пектиновых веществ коры лиственницы по весу составляет 2–7% от абсолютно сухой навески коры, что достаточно для промышленного выделения. Выделенный пектин промывали и высушивали на воздухе.

Результаты и обсуждение

Сухой пектин имеет вид однородного серовато-белого порошка, обладает слабокислым вкусом, не имеет постороннего привкуса и запаха. По органолептическим свойствам он не уступает яблочному.

Физико-химические показатели пектина, выделенного из коры лиственницы, приведены в таблице 1. Для сравнения приводятся литературные данные для пектина, полученного из свекловичного жома и яблочного жмыха.

Из таблицы видно, что выделенный из коры лиственницы пектин обладает удовлетворительным студнеобразованием. Проведенные вычисления молекулярной массы пектина, выделенного из коры лиственницы сибирской, вискозиметрическим методом в присутствии сахарозы показали, что эта величина соответствует значению 14130.

Полноценный пектин обладает большой гидрофильностью и растворим в воде. Растворимость его увеличивается при повышении степени этерификации метиловым спиртом и уменьшении величины молекулы. Не растворяются в воде содержащиеся в пектине пектовые кислоты, полностью лишенные метоксильных групп. Пектиновые кислоты растворяются в воде с образованием растворов, отличающихся большой вязкостью.

Растворы пектина отличаются значительной вязкостью, которая зависит, прежде всего, от степени полимеризации молекул, а также от сил взаимодействия между молекулами пектиновых веществ и молекулами воды. Абсолютная вязкость растворов пектина увеличивается с повышением концентрации пектина. Как показывают проведенные исследования, в водных растворах пектина (без сахара и с сахаром) при переходе от очень малых концентраций пектина (0,03%) к более высоким (1%) происходит весьма сильное возрастание их вязкости (в 1,5–2 раза).

Влияние влажности пектиновых студней на время их образования приведено в таблице 2.

Приведенные в таблице данные пектиновых студней указывают на ускорение образования студня с повышением влажности пектина.

Таблица 1. Физико-химические показатели пектина

Показатели	Свекловичный	Яблочный	Лиственный
Влажность, %	1,20	11,9	13,5
Активная кислотность 1% раствора пектина,	3,0	3,2	3,2
Содержание пектина по пектату Са, %	72,0	60,4	60,6
Степень этерификации, %	40,0	73,9	43,2
Содержание свободных карбоксильных групп, %	45,6	17,6	32,6
Содержание, %			
метоксильных групп	5,5	7,4	5,1
ацетильных групп	8,0	0,4	0,3
Внутренняя вязкость	2,2	3,1	3,5
Средняя молекулярная масса	28000	35480	14130
Содержание общей золы, %	1,2–1,7	3,4	3,5
Растворимость, %	90,0	90,0	90,0
Прочность 15%-ного сахаропектинового студня, кПа	56,7	60,0	69,3
Содержание свободных минеральных кислот	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
Содержание свинца	Отсутств.	Отсутств.	Отсутств.
Содержание мышьяка, мг/кг	50	50	<50

Таблица 2. Продолжительность образования студней

Влажность, %	Продолжительность образования студня, ч
9,2	1,3–2,0
14,0	1,0–1,2
19,2	0,4–0,5
23,6	0,2–0,3

Это можно объяснить ускорением ориентации цепеобразных молекул пектина, чему способствует понижение вязкости дисперсионной жидкости. Нормальное содержание воды в пектиновом студне колеблется от 32 до 33%.

Следует отметить, что пектины не являются однородными по своему составу, и, соответственно, свойствам. Так, в результате фракционирования пектиновых веществ, выделенных из коры лиственницы, выделено 6 фракций. Элюирование проводилось смесью этилового спирта и воды, взятых в различных соотношениях, начиная с соотношения 1 : 1. Каждая последующая фракция извлекалась смесью, содержащей меньше спирта и больше воды, чем предыдущая. Данные по фракционированию приведены в таблице 3.

По данным таблицы можно сделать вывод, что каждая последующая фракция пектина отличалась от предыдущей более высокой молекулярной массой и, вместе с тем, в каждой последующей фракции увеличивалась вязкость растворов.

На основе пектина из коры лиственницы проведены опытные варки конфет на желевой основе. Качество их признано экспертами хорошим.

Таким образом, из коры лиственницы сибирской в лабораторных условиях выделен пектин в чистом виде. Проведенные расчеты показали, что из 1 т абсолютно сухой коры в среднем можно получить 40–50 г пектина. Несмотря на то, что из коры лиственницы удалось выделить до 7% пектина, что несколько меньше, чем из основного свекловичного или яблочного сырья, можно констатировать, что по основным характеристикам он вполне пригоден для кондитерского производства.

Таблица 3. Фракционирование лиственничного пектина

Фракция	Молекулярная масса	Содержание, %
1	4260	3
2	4920	5
3	7500	12
4	10200	25
5	12120	28
6	13140	27

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что использование многотоннажного отхода деревообрабатывающей промышленности – коры лиственницы сибирской – позволяет:

- получить пищевой пектин из непищевого сырья;
- уменьшить до некоторой степени остроту проблемы использования коры, расширить ассортимент сырья для производства пищевого пектина.

Литература

1. Бузина, Г.В., Кибрик Э.Д., Парфененко В.В Производство свекловичного пектина. М., Серия 3. 1974. С. 1–26.
2. Технология кондитерских изделий: учебник / под ред. Г.А. Маршалкина. М., 1978. 446 с.
3. Сарафанова Л.А. Применение пищевых добавок. Технические рекомендации. СПб., 2005. 200 с.
4. Справочник по товароведению продовольственных товаров / Под ред. Т.Г. Родиной. М., 2003. 608 с.
5. Иванова Н.В., Остроухова Л.А. Бабкин В.А и др. Комплекс мономерных фенольных соединений коры лиственницы // Химия растительного сырья. 1999. №4. С. 5–7.
6. Пермякова Г.В. Пектин из коры лиственницы // Изучение и пути использования древесной коры. Красноярск, 1985. С. 80–82.

ОТХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

У.В. Харченко¹, Е.Д. Шкорина¹, А.В. Ковехова², Л.А. Земнухова¹

¹*Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159,
Владивосток (Россия) E-mail: kcharchenko@ich.dvo.ru*

²*Дальневосточный государственный университет,
Владивосток (Россия)*

В процессе выращивания и очистки зерна риса, гречихи и подсолнечника образуются многотоннажные отходы в виде соломы и плодовых оболочек (шелухи). Одним из направлений переработки таких отходов является использование их в качестве сырья для нужд пищевой, фармакологической промышленности и других отраслей народного

хозяйства. С другой стороны, в коррозионных исследованиях наметилась тенденция поиска новых, экологически безопасных и более дешевых соединений-ингибиторов среди экстрактов растительного сырья [1, 2]. Настоящая работа посвящена исследованию ингибиторных свойств экстрактов рисовой шелухи (РШ), шелухи гречихи (ГШ), соломы гречихи (ГС) и подсолнечной шелухи (ПШ) по отношению к коррозии стали марки Ст3 в водно-солевой и кислой среде.

Водные экстракты получали кипячением сырья в дистиллированной воде в течение 3 ч с последующей фильтрацией и упариванием растворов. Кислый экстракт готовили с использованием 0,1 н соляной кислоты (для РШ) или 0,5 н раствора оксалата аммония (для ГШ, ГС и ПШ). Отношение Т : Ж во всех опытах составляло 1 : 10.

Исследование химического состава водных и кислых экстрактов РШ, ГШ, ГС и ПШ показало наличие в них разных групп веществ, в том числе и полисахаридов (ПС) [3–4]. Содержание ПС в экстракте и его моносахаридный состав, зависящие от сорта растения, показаны в таблице 1.

Данные таблицы 1 показывают, что среди водных экстрактов наибольший суммарный выход полисахаридов характерен для гречневой соломы. За ними в порядке убывания количества экстрагируемых ПС следуют водные экстракты ГШ, ПШ и РШ, т.е водные экстракты рисовой шелухи содержат наименьшее количество полисахаридов. Среди кислых экстрактов наибольшим содержанием полисахаридов отличаются экстракты рисовой шелухи.

Таблица 1. Содержание и моносахаридный состав полисахаридов из экстрактов шелухи риса (РШ), гречихи (ГШ), подсолнечника (ПШ) и соломы гречихи (ГС)

Сырье	Экстрагент	Выход ПС от массы сырья, %	Моносахаридный состав*, молярные %					
			Rha	Ara	Xyl	Man	Glc	Gal
РШ	H ₂ O	0,9–1,2	–	следы	1–3	следы	91–100	0–9
	HCl	2,0–14,5	–	1–11	1–19	следы	64–100	0–6
ГШ	H ₂ O	2,14–2,76	1–3	4–6	следы	7–13	64–73	14–21
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,52–1,52	4–8	13–21	5–8	7–9	39–61	8–21
ГС	H ₂ O	4,84–9,28	4–9	4–19	2–8	5–8	16–59	4–9
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1,60–2,71	12–17	21–41	4–8	1–7	11–32	22–24
ПШ	H ₂ O	1,46–1,78	14–24	16–21	следы	8–10	18–25	24–44
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	2,46–3,09	28–37	24–33	–	–	7–25	17–27

*Свободные моносахариды: Rha – рамноза, Ara – арабиноза, Xyl – ксилоза, Man – манноза, Glc – глюкоза, Gal – галактоза.

Анализ моносахаридного состава ПС показал, что водные и кислые экстракты рисовой шелухи отличаются повышенным содержанием глюкозы в отличие от экстрактов ГС, ГШ и ПШ, имеющих более сложный состав. Так, в полисахаридах водной экстракции шелухи подсолнечника обнаружено повышенное содержание остатков галактозы, а в кислых экстрактах – рамнозы.

Кроме полисахаридов в водных экстрактах ГС обнаружено присутствие инозита (17–31 мол %), в водных и кислых экстрактах ГШ, ГС и ПШ – галактуроновой кислоты [3]. Особенно велико содержание галактуроновой кислоты в экстрактах шелухи подсолнечника (до 71 мол%) [4].

Изучение ингибирующего действия водных экстрактов на скорость коррозии стали Ст3 проводилось в 3%-ном растворе хлорида натрия, а кислых – в 0,1 н растворе соляной кислоты гравиметрическим методом. Скорость коррозии образцов рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{P_1 - P_2}{St},$$

где K – скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$; P_1 – масса стального образца до эксперимента, г; P_2 – масса образца после эксперимента, г; S – площадь образца, м^2 ; t – время экспозиции, ч.

Степень защиты экстрактов растительного сырья (Z) определялась по формуле:

$$Z = \frac{K - K_0}{K} \cdot 100\%,$$

где K и K_0 – скорость коррозии Ст3 соответственно в контроле и с добавкой экстракта, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Концентрация добавок составляла 10 мл/л.

В таблице 2 представлены результаты коррозионных экспериментов. Согласно представленным данным все экстракты снижают скорость коррозии. В растворе NaCl (pH 7,0) наиболее эффективным оказался водный экстракт соломы гречихи. Значительный защитный эффект оказали также водные экстракты шелухи подсолнечника и гречихи. Однако наибольшая ингибирующая эффективность всех экстрактов, кроме экстракта ПШ, проявилась в кислой среде при pH 1. В этих условиях защитный эффект экстрактов рисовой шелухи достигает 94, соломы гречихи – 93, а шелухи гречихи – 90%.

Таблица 2. Среднее значение скорости коррозии стали ($K \pm$ стандартное отклонение) и защитный эффект экстрактов шелухи риса (РШ), гречихи (ГШ), подсолнечника (ПШ) и соломы гречихи (ГС)

Сырье	Экстракт + рабочий раствор	$K, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$Z, \%$
РШ	Водный экстракт + NaCl	$0,0570 \pm 0,002$	14,0
	Кислый экстракт + HCl	$0,1317 \pm 0,041$	94,9
ГШ	Водный экстракт + NaCl	$0,0322 \pm 0,001$	51,4
	Кислый экстракт + HCl	$0,4365 \pm 0,023$	83,2
ГС	Водный экстракт + NaCl	$0,0157 \pm 0,0005$	76,3
	Кислый экстракт + HCl	$0,3531 \pm 0,013$	86,4
ПШ	Водный экстракт + NaCl	$0,0175 \pm 0,005$	73,6
	Кислый экстракт + HCl	$2,5088 \pm 0,062$	3,5
	Контроль (NaCl)	$0,0663 \pm 0,011$	
	Контроль (HCl)	$2,5998 \pm 0,051$	

Среди водных экстрактов уменьшение ингибирующей эффективности наблюдается в ряду: ГС > ПШ > ГШ > РШ; среди кислых экстрактов защитный эффект убывает в ряду: РШ > ГС > ГШ > ПШ. Сопоставляя данные таблиц 1 и 2, можно заметить, что экстракты, в большей степени снижающие скорость коррозии как в водно-солевой, так и в кислой среде, отличаются повышенным суммарным выходом полисахаридов. Низким содержанием полисахаридов в водных экстрактах рисовой шелухи можно объяснить невысокую эффективность данных экстрактов в растворе NaCl по отношению к коррозии стали. В кислой среде наименее эффективным оказался экстракт шелухи подсолнечника, хотя при этом содержание полисахаридов в экстракте достаточно высоко. Учитывая, что полисахариды шелухи подсолнечника значительно отличаются по качественному составу от других исследованных полисахаридов, можно предположить, что в данном случае моносакхаридный состав полисахарида не обеспечивает проявления ингибиторных свойств.

Таким образом, проведенные исследования позволили нам сделать заключение, что все исследованные экстракты отходов производства растительного сырья (за исключением кислого экстракта ПШ) эффективно снижают скорость коррозии малоуглеродистой стали Ст3 в агрессивных средах, особенно в растворе HCl. Для выяснения механизма снижения скорости коррозии стали в присутствии экстрактов требуется проведение дальнейших исследований.

Литература

1. El-Etre A.Y. // Corrosion Science. 2001. Vol. 43. №6. P. 1031–1039.
2. El-Etre A.Y. // Corrosion Science. 2003. Vol. 45. №11. P. 2485–2495.
3. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Шкорина Е.Д., Клыков А.Г. // ЖПХ. 2004. Т. 77. №7. С. 1192–1196.
4. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А. и др. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 11. С. 1901–1904.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕЛИКВИДНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Ю.Я. Симкин

*Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: simkinyurii51@mail.ru*

Лес – один из самых важных источников сырья, способных приносить России ей доход и в необозримом будущем за счет своего возобновления. Полное освобождение его от отходов лесозаготовок и погибшей древесины, приводит к улучшению экологической обстановки и его оздоравливанию.

Биомасса лесосеченого фонда включает ликвидную древесину, малоценную древесину, а также сучья, ветви и вершины, которые по среднестатистическим данным образуют 9,8% биомассы, древесная зелень – 5,2%, пни и корни – 12,3%, кора – 7,7%. Доля стволовой древесины от всей биомассы дерева составляет около 65%. Оставшиеся 35% считаются отходами и не вовлекаются в переработку. Вывозится из леса только кругляк. Ценным признается только ствол, причем иногда лишь его лучшая часть. Очевидно, что не все эти отходы могут быть использованы: в лесозаготовительном процессе необходимо выполнять экологические и восстановительные требования. Однако, даже с учетом этих ограничений масса древесных отходов, которым можно было бы найти применение в промышленности России, составляет около 34 млн тонн (данные за 2005 г.).

В дальнейшем образующиеся в процессах механической обработки стволовой части древесины кора, опилки, откомлевка используется

не всеми предприятиями. При этом выход готовой продукции в лесопилении составляет 50%. Итого, в результате лесопиления и механической обработки от всей биомассы дерева в отходы уходит 65–70%.

Кроме отходов древесины, возникающих во всем цикле получения готовых изделий из древесины, существуют большие массивы леса, занятые малоценной древесиной, не используемой промышленностью. Сюда относятся сухостойная и горелая древесина, шелкопрядники. Площади лесов заселенных сибирским шелкопрядом составляли к концу 2000 г. более 6 млн га [1]. В Красноярском крае только в 1996 г. погибло более 140 тыс. га леса, было потеряно около 50 млн м³ древесины. Через пять лет, благодаря нападению на ослабленные деревья большого черного усача, площадь усохших лесов удвоилась [2].

Участки тайги, поврежденные сибирским шелкопрядом, превращаются в распространителей других вредителей леса, а также представляют собой склад сухой древесины. Это стимулирует возникновение частых и очень интенсивных пожаров, охватывающих обширные пространства [3] и намного увеличивающие потери от гибели лесов. Таким образом, поиск и применение различных способов промышленного использования древесных отходов и малоценной древесины представляет собой большую злободневность настоящего времени. В решении данной проблемы значительную роль могут сыграть термохимические методы переработки древесины, способные создавать эффективные производства, максимально приближенные к местам сосредоточения отходов и массивам малоценной древесины.

Здесь необходимо отметить интересную ситуацию сложившуюся в производстве древесного угля. Сегодня в России производится немногим более 100 тыс. т древесного угля в год (в канун перестройки производилось 350 тыс. т/год). 2 крупных завода, оставшихся после перестройки в работоспособном состоянии, и мелкие производители, большинство которых имеет мощность 100–400 т/год древесных углей, не могут обеспечить существующие потребности промышленности. В Россию ввозят уголь из Белоруссии, Украины, Китая.

При этом только в Красноярском крае – при существующем объеме лесозаготовок 9 млн м³ ежегодно в результате лесозаготовки, лесопереработки образуется более 5 млн м³ древесных отходов, из которых можно получить около 800 тыс. т древесного угля.

Предпочтительным сырьем для углечения является твердолиственная древесина. Из нее получается более прочный и плотный уголь.

В России с этой целью практически повсеместно используют древесину березы. Вместе с тем, в восточных регионах больше распространены хвойные леса, деловая древесина которых используется в больших объемах в деревопереработке. Среди хвойных пород особое положение занимает лиственница.

В лесах Сибири и Дальнего Востока лиственничники занимают более половины покрытой лесом площади. По плотности древесина лиственницы немного превосходит древесину березы и уступает незначительно ей при ударном изгибе, и скалывании вдоль волокон [4]. Анатомическое строение лиственницы отличается от других хвойных пород развитой смолоносной системой и повышенным содержанием коры [5]. Большое влияние на пористое строение древесных и активных углей может оказывать капиллярная система древесины. Так 90% объема древесины лиственницы составляют трахеиды, которые примерно в 3 раза длиннее либриформа, основного клеточного элемента лиственной древесины. Содержание зольных элементов в древесине лиственницы больше на 0,3–0,5%, что сказывается на более высокой зольности лиственничных древесных и активированных углей. За счет большего содержания лигнина на 4–9%, являющегося основным углеобразующим компонентом, выход угля при пиролизе из лиственницы на 2–4% больше, чем из березы [6].

Было изучено влияние давности поражения дерева, в результате повреждения его сибирским шелкопрядом на химический состав, анатомическое строение и углеобразующие свойства древесины.

Результаты исследований показали, что в древесине первых двух лет поражения заметных изменений в химическом составе не обнаружено. В древесине давностью поражения 3 года и более начинаются изменения химического состава и анатомического строения. Термический анализ позволил выявить изменение механизма термического разложения древесинного вещества пораженных лиственниц в сравнении с разложением древесины здоровых деревьев, что является следствием изменений химического состава и внутренних связей древесинного вещества. Вместе с тем в древесине лиственниц давностью поражения до 12 лет основные углеобразующие вещества остаются в достаточном количестве, сохраняется пористая структура и конечным твердым продуктом пиролиза является древесный уголь.

По техническим свойствам уголь-сырец, полученный из древесины лиственниц давностями поражения до 12 лет, удовлетворяет требо-

ваниям для углей марок «Б» и «В». Активные угли, полученные в оптимальных режимах из древесины, лиственниц давностями поражения до 12 лет, соответствуют требованиям ГОСТ 4453-74 и ГОСТ 6217-74 на активные угли марок ОУ-А и БАУ-Б и, как показали испытания, могут полноценно заменять в процессах очистки растворов адсорбенты из березовой древесины соответствующих марок.

В связи с тем, что лиственница среди других сибирских пород древесины отличается высоким содержанием коры – 18–25%, то есть в 2 раза больше, чем у сосны и в 3 раза больше чем у ели, в местах ее переработки образуются значительные массы отходов окорки древесины. Отходы окорки, имеющие низкую механическую прочность и большую дисперсность фракционного состава существенно уступают древесному сырью, применяемому при пиролизе и поэтому совершенно не используются в термохимической переработке. В данном случае определяющим фактором является слабая механическая прочность коры, которая обусловлена высоким содержанием в ее анатомическом строении слабых пробковых клеток. Для того, чтобы из отходов окорки получить материал, удовлетворяющий требованиям технологии переработки было осуществлено их прессование на прессе ГСМ-50. При этом учитывалось повышенное содержание лигнина в коре в сравнении с стволовой древесиной. Как известно, лигнин в определенных условиях способен играть роль связующего вещества. В пресс-форме без применения связующего материала, при комнатной температуре, при давлениях прессования от 60 до 300 МПа были получены брикеты в виде цилиндров, размеры которых составляли: высота – 20 мм, диаметр – 37,5 мм.

Брикеты из отходов сухой окорки были пропиролизованы со скоростью нагрева 2 °С/мин. при конечной температуре 500 °С с выдержкой при этой температуре в течение одного часа. Угли, полученные из брикетов, сохраняют исходную форму цилиндра. Их размеры: высота – 17 мм, диаметр – 32,5 мм. Механическая прочность на сжатие пиролизованных брикетов составляет 20,5–25,6 МПа. Она сравнима с прочностью древесного угля, что позволяет полученные угли направлять на дальнейшее использование в различные отрасли народного хозяйства, заменяя в некоторых случаях древесные угли. Изучение влияния давления прессования на механическую прочность брикетов и углей, получаемых из них, показало, что величины давления в 100 МПа при прессовании вполне обеспечивают брикетам и углям из них достаточ-

ные механические свойства, а дальнейшее увеличение давления пресования оказывает на эти свойства несущественное влияние.

Угли из брикетов окорки лиственницы сибирской без предварительного измельчения были проактивированы водяным паром при температуре 850 °С во вращающейся печи активации. Проведенный анализ полученных активных углей показал, что их сорбционные характеристики равномерно снижаются с увеличением давления прессования. Данные результаты свидетельствуют, что увеличивать давление пресования при брикетировании отходов окорки более 100 МПа нерационально, так как механическая прочность получаемых активных углей с дальнейшим увеличением давления пресования практически не изменяется, в то время как их сорбционные свойства снижаются.

Полученные из переугленных брикетов в оптимальных режимах активные угли по сорбционным характеристикам соответствуют углям промышленных марок ОУ-А и БАУ-Б и могут быть использованы при очистке растворов от примесей.

Так как лесосечные отходы представляют собой остающиеся на лесосеке сучья, ветви и вершинник, которые существенно отличаются от стволовой части своими размерами, анатомическим строением и физико-химическими свойствами была изучена возможность получения из них древесных и активных углей. Для ветвей типичны короткие, узкие волокна и обилие сердцевидных лучей, большое количество смоляных ходов, которые уже, чем ходы в стволе. Плотность древесного вещества ветвей больше, чем ствола. В зависимости от породы, условий произрастания, способов трелевки и вывозки деревьев, размеры поступающих на нижний склад отходов лесосек различны. Около 40% сосновых, до 70% еловых, до 45% березовых и до 25% осиновых сучьев имеют диаметр у основания до 30 мм, остальные – 30–100 мм, длина их составляет 0,5–5 м. Содержание коры в среднем составляет до 20% от общей массы отходов [7]. Содержание лигнина, пентозанов, веществ экстрагируемых водой и эфиром в лесосечных отходах значительно выше, чем в стволовой древесине и, наоборот, по содержанию целлюлозы стволовая древесина несколько превосходит древесину сучьев [8].

Уголь-сырец из лесосечных отходов лиственницы соответствует маркам Б и В. Лиственничный древесный уголь при механической прочности, не уступающей березовому углю, имеет за счет лучше развитой пористой структуры кажущуюся плотность ниже [7]. Вместе с тем известно, что лучше развитая пористая структура, как правило,

обеспечивает углю более высокие адсорбционные свойства и более высокую реакционную способность – одно из самых важных свойств угля-сырца, например, при использовании его в качестве восстановителя. Получаемые из таких древесных углей активные угли имеют более высокоразвитую мезо- и макропористую структуру, что ориентирует на использование их предпочтительно в очистке растворов от примесей, содержащих крупные молекулы.

Кроме породы древесины на выход и качество получаемых древесных углей и вырабатываемых из них активных углей большое влияние могут оказывать другие сырьевые технологические факторы. Было изучено влияние на характеристики углей размеров древесины, ее влажности, скорости нагрева при пиролизе древесины от 20 до 500 °С, скорости нагрева полученных углей до температуры активирования в интервале 500–750 °С, продолжительности температурной выдержки перед началом активирования. Выявлено, что все изучаемые факторы в большей или меньшей мере влияют на качество получаемых углей. С учетом полученных результатов разработан способ получения сорбентов на стадии пиролиза древесины [9]. Полученные по данному способу из лесосечных отходов хвойных пород угли по сорбционным свойствам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к активным углям марок ДАК и БАУ-Б.

Разработаны режимы получения активных углей в совмещенных процессах пиролиза и активации. Режимы учитывают формирование структуры угля на предварительной стадии пиролиза под воздействием характеристик используемого древесного сырья и параметров самого пиролиза, а также параметры активации углей водяным паром.

Осуществление пиролиза древесины в небольших установках связано с необходимостью утилизации парогазов пиролиза, содержание в которых большого количества вредных химических веществ способно нанести большой вред окружающей среде и человеку. В связи с этим разработан способ использования парогазов пиролиза древесины в качестве активирующего агента при получении активных углей [10]. Полученные по этому способу активные угли удовлетворяют требованиям ГОСТ 6217-74 и ГОСТ 4453-74 на активные угли марок БАУ-МФ и ОУ-А.

Разработано устройство для получения активированного угля по предлагаемым способам [11]. С учетом полученных результатов разработана технология получения активных углей. На опытно-промышленной

установке по разработанной технологии получены из лесосечных отходов активные угли, которые по результатам испытаний рекомендованы для использования в очистке растворов препаратов мономицина, неомицина, стрептомицина, диклоксациллина.

Также разработаны варианты технологии получения активных углей из древесины лиственных шелкопрядников и брикетов сухой окорки, учитывающие особенности термохимической переработки используемых видов сырья.

Литература

1. Рукусуева В.М. Сибирский шелкопряд и снова бой // Лесное Красноярье. 2003. №3(46). С. 5.
2. Баранчиков Ю.Н., Кондаков Ю.П. Массовые размножения сибирского шелкопряда: система мониторинга и комплексная оценка последствий // Структурно-функциональная организация и динамика лесов: сб.ст. Красноярск, 2004. С. 256–258.
3. Фуряев В.В. Шелкопрядники тайги и их выжигание. М., 1966. 90 с.
4. Химия древесины / пер. с фин. Р.В. Заводова; под ред., М.А. Иванова. М., 1982. 400 с.
5. Левин Э.Д., Денисов О.Б., Пен Р.З. Комплексная переработка лиственницы. М., 1978. 224 с.
6. Славянский А.К., Медников Ф.А. Технология лесохимических производств. М., 1970. 393 с.
7. Коробов В.В. Комплексное использование древесины. М., 1981. 84 с.
8. Коссой А.С. Промышленное использование лесосечных отходов. М., 1964. 116 с.
9. А.с. 1271560 СССР, МКИ³ В 01/20/20 Способ получения древесного угля / Ю.Я. Симкин, В.С. Петров, А.В. Иванченко / Опубл. 23.11.86., Бюл. №43. 2 с.
10. А.с. 1432002 СССР, МКИ³ С01В 31/08, С10В 3/00. Устройство для получения активированного угля / Петров В.С., Симкин Ю.Я. / Опубл. 23.10.88. Бюл. №39
11. А.с. 1188097 СССР, МКИ³ С01В 31/08 Способ получения активированного угля / Ю.Я. Симкин, В.С. Петров, А.В. Иванченко / Опубл. 30.10.85. Бюл. №40-20.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГРАФИТА

Н.В. Чесноков^{1,2}, Н.М. Микова¹, В.А. Дроздов³, Б.Н. Кузнецов¹

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Марка, 42, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail:cnv@icct.ru*

²*Красноярский государственный торгово-экономический
институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)*

³*Институт проблем переработки углеводородов,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 (Россия)*

Пористые углеродные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Основные области использования – системы адсорбционной очистки и разделения газовых и жидких сред. Расширяется использование пористых (ПУМ) углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов, гемосорбентов, адсорбентов для хроматографии и систем хранения газов и т.д. Однако, масштабы использования ПУМ, во многом ограничиваются достаточно высокой стоимостью. Поэтому актуальной задачей является разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевых видов природного сырья, например растительных полимеров, графита.

Основной проблемой, затрудняющей использование графита в производстве пористых углеродных материалов, является его низкая реакционная способность, вследствие чего традиционные методы активации водяным паром или диоксидом углерода оказываются недостаточно эффективными.

Для развития нанопористой структуры графита можно использовать методы химической модификации. Одним из наиболее интересных свойств некоторых соединений интеркалирования графита является их способность многократно увеличиваться в объеме при нагревании с образованием терморасширенного графита.

Перспективным направлением конструирования ПУМ может быть создание композитных углерод-углеродных материалов, полученных из различных углеродсодержащих материалов. Такие ПУМ будут обла-

дать свойствами, отличными от свойств ПУМ, полученных из каждого компонента по отдельности.

В настоящей работе представлены данные о получении и изучении текстурных характеристик композитных ПУМ из природного графита и целлюлозы.

В качестве исходных материалов получения ПУМ использовали терморасширенный графит, полученный скоростным нагревом соединений интеркалирования природного графита Завальевского месторождения (Украина) и гелеобразные растворы микрокристаллической целлюлозы, полученной методом органо-солвентной варки из древесины осины.

Интеркалирование осуществляли обработкой образцов предварительно обеззоленного графита концентрированной азотной и ледяной уксусной кислотой. Термообработку (терморасширение) интеркалированных графитов проводили в стационарном реакторе при температуре 900 °С, время термообработки составляло 30 сек. При этом образуется углеродный материал с насыпной плотностью 0,01–0,005 г/см³.

Для получения растворов микрокристаллическую целлюлозу суспендировали в водном растворе четвертичного аммониевого основания и затем замораживали жидким азотом. После этого замерзшую массу подвергали медленному оттаиванию при комнатной температуре. Разбавление полученной гелеподобной массы дистиллированной водой позволяет получать устойчивые растворы целлюлозы.

Использование в качестве реагента для растворения целлюлозы четвертичных аммониевых оснований типа $(C_2H_5)_4NOH$ или $(C_4H_9)_4NOH$ дает возможность получать гелеобразные системы уже при комнатной температуре. Варьирование соотношения целлюлозы и концентрации аммонийного основания позволяет приготавливать системы различной вязкости: от студней до гелей и растворов.

Далее в раствор целлюлозы, при интенсивном перемешивании добавляли терморасширенный графит. Полученную смесь тщательно перемешивали для достижения полной однородности в течение 30–40 мин, после чего отфильтровывали и высушивали, сначала на воздухе до сыпучего состояния, а затем при температуре 100–105 °С. Соотношение графит : целлюлоза в приготовленных образцах составляло 1 : 1.

Карбонизацию целлюлозо-графитных образцов проводили при температуре 600 °С, в токе аргона. Нагрев осуществляли со скоростью 2 °С/мин, время выдержки при конечной температуре составляло 1 ч.

Выход твердого углеродного продукта после карбонизации целлюлозо-графитных образцов составлял в среднем 60 вес.%. Так как при карбонизации в тех же условиях чистого терморасширенного графита изменения в веса образца не наблюдалось, можно утверждать, что потеря массы вызвана термодеструкцией целлюлозной составляющей образцов.

Текстурные характеристики полученных образцов были рассчитаны из изотерм адсорбции N_2 при 77 К. Полученные результаты показали, что величина удельной поверхности полученных образцов целлюлозо-графитных ПУМ составляет 20–22 м²/г. Так как величина удельной поверхности чистого терморасширенного графита составляет 39 м²/г, а образца, полученного карбонизацией при 600 °С высушенного целлюлозного геля – 4 м²/г, можно предполагать, что терморасширенный графит является матрицей определяющей текстурные характеристики полученных ПУМ.

Сравнение текстурных характеристик исходного терморасширенного графита и полученных образцов целлюлозо-графитных ПУМ показало, что исследованные образцы различаются по удельной поверхности и пористости (табл. 1.). Хотя значения объема микропор, определенные по азоту, очень малы, тем не менее можно говорить о разнице в микротекстуре исследованных образцов.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов по данным адсорбции азота (77,4 К).

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$*S_t$, м ² /г	$V_{адс.}$, см ³ /г	$D_{пор.}$, нм	$*V_{микро.}$, см ³ /г
Терморасширенный графит	38±1	20±1	0,124	13,1	0,0068
Целлюлоза + терморасширенный графит	21±1	22±1	0,044	8,6	0,0013

*- сравнительный t-метод

Таблица 2. Рассчитанные из изотерм адсорбции-десорбции азота характеристики мезопор исследуемых образцов (метод ВЈН)

Образец	Адсорбционная ветвь			Десорбционная ветвь		
	$V_{адс.}$, см ³ /г	$S_{адс.}$, м ² /г	$D_{адс.}$, нм	$V_{дес.}$, см ³ /г	$S_{дес.}$, м ² /г	$D_{дес.}$, нм
Терморасширенный графит	0,1096	18,8	23,4	0,1126	24,2	18,6
Целлюлоза + терморасширенный графит	0,0368	8,93	16,5	0,0378	10,3	14,7

Электронно-микроскопическое исследование структуры полученных ПУМ показало, что они образованы тонкими слоями графита, упаковка которых дает большое число поверхностных дефектов.

Таким образом, показана возможность использования композитов на основе водных гелей целлюлозы и терморасширенного графита конструирования новых типов пористых углеродных материалов.

ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЯ-СЫРЦА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПОРАЖЕННОЙ ЛИСТВЕННИЦЫ

Н.С. Епифанцева, Ю.Я. Симкин

*Сибирский государственный технологический университет,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: simkin Yurii51@mail.ru*

Работами проблемной лаборатории СибГТУ было показано, что древесина здоровой лиственницы сибирской является полноценным сырьем для получения угольных материалов различного назначения. Однако, будет расточительно заготавливать для переработки на уголь свежую древесину лиственницы при наличии там же древостоев этой породы, пораженных сибирским шелкопрядом. Эти древостои низкого качества непригодны для деревообрабатывающей промышленности, а для пирогенетической переработки можно применять низкокачественной древесное сырье.

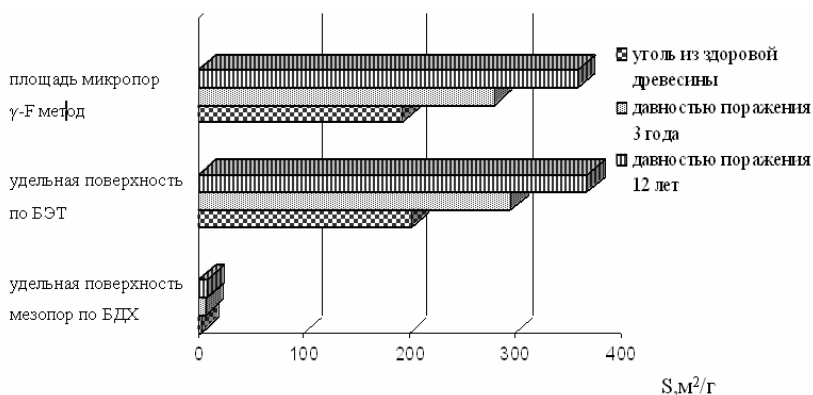
Исходным сырьем служила древесина лиственницы сибирской, пораженной сибирским шелкопрядом, давностями поражения два года, три, семь и двенадцать лет.

Для определения возможности получения качественных углей из древесины пораженных лиственниц были получены партии древесного угля. Пиролиз углей осуществлены в одном и том же режиме с одинаковыми размерами частиц материала. По аналогии с осуществляемыми в промышленности процессами конечная температура пиролиза составляла 500 °С. У полученных углей исследовались технические характеристики, сорбционные свойства, пористая структура.

По техническим свойствам уголь-сырец, полученный из древесины всех пораженных деревьев, не уступает углю из здоровой древесины и имеет: содержание золы 0,56–0,82%; содержание нелетучего углерода 89–91%; кажущуюся плотность 0,21–0,29 г/см³; массу 1 дм³ угля 141–198 г. С учетом выше перечисленных характеристик угли из древесины лиственницы как здоровой, так и пораженной удовлетворяют требованиям для марок «Б» и «В». Выход угля из древесины по мере увеличения давности поражения снижается с 33% из здоровой древесины до 28% из древесины давностью поражения 12 лет.

Установлено, что с увеличением давности поражения сорбционные свойства древесного угля возрастают. Так, уголь из древесины давностью поражения 12 лет имеет в среднем сорбционную активность по йоду 14%, по метиленовому голубому 10 мг/г, в то время, как уголь, полученный из здоровой древесины – 10% и 1,5 мг/г соответственно. Различие сорбционных свойств углей из здоровой и пораженной древесины является следствием в различии их пористой структуры.

Пористую структуру исследовали по изотермам адсорбции паров азота. Важнейшей характеристикой пористых тел является их удельная поверхность. Выявлено, что у угля, полученного из древесины сроком поражения 12 лет, удельная поверхность по БЭТ в 1,8 раза превышает удельную поверхность угля из здоровой древесины, площадь микропор в 1,9 раза, удельная поверхность мезопор в 2,8 раза (рис.).



Зависимость удельных поверхностей углей от давности поражения дерева

Более развитая пористая структура подвергшейся разложению древесины позволяет лучше удалять смолистые продукты пиролиза, в связи с чем уменьшается выход угля, большее количество продуктов пиролиза удаляется из зоны реакции вместе с парогАЗами и меньше отлагается в порах образовавшегося угля от крекинга парогАЗов в виде «углеродной кожицы», закрывающей доступ в поры.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что древесина лиственниц до давности поражения 12 лет сибирским шелкопрядом является полноценным сырьем для получения древесных углей промышленных марок, которые в отличие от углей из древесины здоровых лиственниц обладают лучше развитой пористой структурой и более высокими сорбционными свойствами.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ

Л.В. Наймушина¹, И.В. Кротова¹, М.Я. Никулин²

¹*Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск
E-mail: nauka@mail.kgti.ru*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия)*

После извлечения из лекарственного сырья полезных биологически активных компонентов оставшееся биомасса, как правило, оказывается невостребованной. Перспективным направлением утилизации таких отходов является их пиролиз с целью создания пористых углеродных материалов (ПУМ). Обладая различными структурно-текстурными характеристиками и различной адсорбционной активностью, такие материалы могут быть востребованы как адсорбенты в различных областях промышленности, в том числе фармацевтической и пищевой.

В данной работе авторы ставили целью исследование возможности применения отходов лекарственных растений после извлечения из

них экстрактивных веществ для получения ПУМ. На первом этапе ставилась задача изучения поведения образцов биомассы, взятой до и после извлечения экстрактивных веществ, при их высокотемпературной деструкции. Термическую деградацию образцов изучали методом гравиметрического (весового) анализа (ТГА). Одновременно регистрировались тепловые эффекты протекающих физико-химических процессов (дифференциальный термический анализ – ДТА).

В качестве исходного сырья использовалась высушенная подземная растительная часть целебного растения – любистока лекарственного: корни и корневища. Сырье собрано в пригородной зоне г. Красноярска в сентябре 2005 г. Для выделения экстрактивных веществ растения использовали методику фракционированного экстрагирования высушенной биомассы органическими растворителями возрастающей полярности. Наличие различных классов органических соединений определяли по поглощению экстрактами видимого и УФ-излучения [1].

Термогравиметрическую деструкцию образцов корней и корневищ любистока лекарственного проводили после их последовательной экстракции. Для сравнения регистрировались данные ТГА/ДТА для образцов исходного сырья. Термогравиметрический анализ осуществляли на воздухе с помощью дериватографа системы Paulic-Paulic-Erdey венгерской фирмы MOM при скорости нагрева образцов 20 °C/с.

Ранее нами показано, что из корней и корневищ любистока лекарственного при последовательной экстракции растворителями возрастающей полярности извлекается до 53,4% экстрактивных веществ, причем наибольшее количество таких соединений выделено водой (36,6%) [2]. Спектрофотометрическое исследование позволило зарегистрировать наличие в анализируемом образце следующих классов органических соединений: оксибензойные и оксикоричные кислоты и их эфиры, лейкоантоцианы, флаванолы, флаваноны, кумарины, терпеноиды, углеводные компоненты, горечи и дубильные вещества. Содержание целлюлозы и лигнина в исходном сырье составляло 19,1 и 12,1% соответственно [2].

Сведения о термических превращениях изучаемой биомассы получили методом дериватографии. На рисунке А представлены данные термогравиметрического анализа для исходного образца (кривая 1) и образца, после извлечения экстрактивных веществ (кривая 2). Как следует из представленной графической зависимости $\Delta m, \% - f(T, ^\circ\text{C})$ (рис.), при подъеме температуры от 100 до 150 °C можно отметить уменьшение

массы образцов до 90% от исходной навески в связи с удалением связанной воды. В данном температурном интервале отмечена небольшая разница между образцами 1 и 2 по потере массы ($\Delta m \approx 5\text{--}6\%$).

Основное различие поведения образцов 1 и 2 наблюдается в температурном интервале 175–325 °С, где начинают активно идти процессы карбонизации лигноцеллюлозной массы (рис. А).

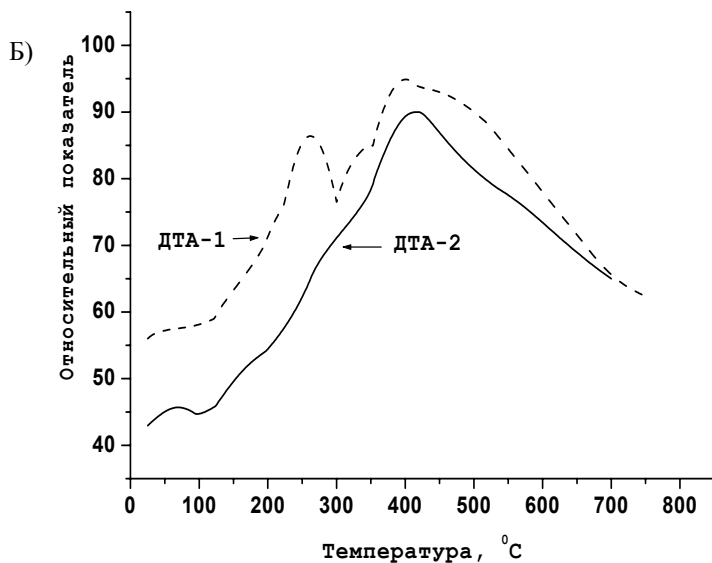
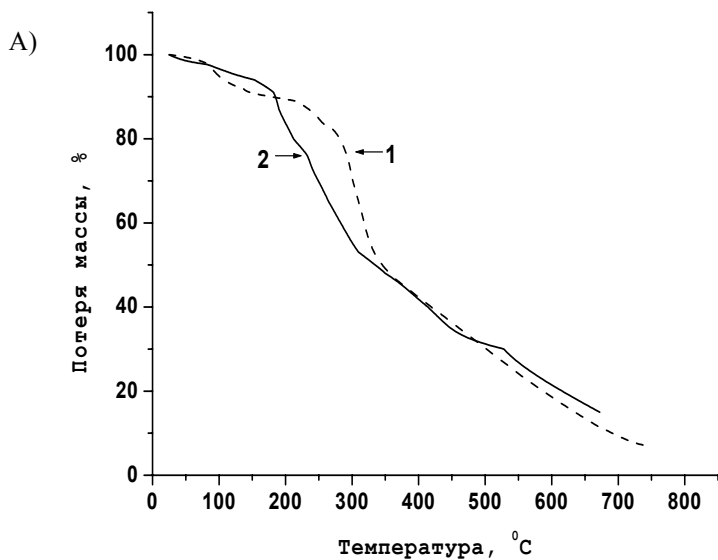
Для исходного образца основная убыль массы начинается при температуре 290 °С (рис. А, кривая 1). Предварительное удаление экстрактивных веществ из образца сдвигает начало интенсивных процессов термодеструкции лигноцеллюлозного материала на 100–110 °С (рис. А, кривая 2). При температуре 250 °С потеря массы образца 2 составила 30% от исходного веса, тогда как для образца 1 при данной температуре этот показатель равен 15%. При температурах выше, чем 340–350 °С, поведение образцов можно считать условно одинаковым. Потеря массы образцов достигает 93–95% от исходной навески при температуре 700–750 °С.

Гораздо большие различия поведения при термодеструкции образцов исходного сырья и взятого после предварительного экстрагирования наблюдаются при изучении их тепловых эффектов.

Как следует из рисунка Б для образцов как исходного сырья (кривая ДТА-1), так и взятого после экстракции (кривая ДТА-2) можно выделить практически одинаковые эндотермические эффекты при 100–125 °С, отвечающие за удаление физически связанной воды.

Основные различия связаны с проявлением экзотермических эффектов. Для образца 1 (рис. Б, кривая ДТА-1) зарегистрировано четыре экзотермического эффекта. Первый из них – с температурным максимумом при ~260 °С – связан с потерей более 40% массы от исходного веса. Поскольку для образца 2 данный экзотермический эффект не наблюдается (рис. Б, кривая ДТА-2), можно предположить, что выделение энергии обусловлено протеканием реакций высокотемпературного окисления экстрактивных веществ биомассы.

Два последующих, налагающихся экзотермических эффекта с температурными максимумами при ~320 и ~400 °С (рис. Б, кривая ДТА-1), по-видимому, связаны с началом протекания реакций деполимеризации и деароматизации лигноцеллюлозного материала. Четвертый энергетический максимум при ~475 °С отвечает за структурирование матрицы образовавшегося углеродного вещества [3].



Данные ТГА(А)/ДТА(Б) изучения корней и корневищ любистока лекарственного: 1) исходное сырье; 2) образец после последовательной экстракции растворителями возрастающей полярности

Для образца 2 в температурном интервале 100–300 °С в целом зарегистрировано меньшее по сравнению с образцом 1 количество теплоты, выделяющееся при протекании реакций окисления исследуемой биомассы (~ на 25%). Экзотермический эффект, зарегистрированный для образца 2 с максимумом при ~420 °С можно рассматривать как наложение трех экзоэффектов для образца 1 в области температур 300–600 °С (рис. Б, кривые ДТА-1, ДТА-2).

Известно, что в процессе экстракции биомассы неполярными растворителями происходит частичное извлечение лигнина. Следовательно, суммарное уменьшение количества теплоты, выделяющееся при высокотемпературном окислении предварительно экстрагированной биомассы, объясняется общим уменьшением состава различных классов органических соединений, в том числе и лигнинсодержащих биомолекул.

Таким образом, термогравиметрическое изучение поведения образцов, взятых до и после экстракции растворителями возрастающей полярности, показало, что предварительное удаление экстрактивных веществ и частично лигнина сдвигает начало протекания интенсивных процессов окислительной термодеструкции биомассы на 100–110 °С.

Результаты дифференциального термического анализа показывают, что основные процессы температурной деградации растительной массы – деполимеризации и деароматизации сложных биомолекул с образованием структурированной углеродной матрицы – протекают также в более низком интервале температур – с max при 420 °С. Основные процессы карбонизации предварительно экстрагированного сырья заканчиваются при температуре 470–500 °С. Для сравнения отметим, что исходное сырье превращается в углеродную матрицу при более высокой температуре – 580–600 °С.

Полученные данные позволяют предположить, что из предварительно экстрагированного лигноцеллюлозного сырья можно получать углеродные материалы при более низких температурах пиролиза. С учетом литературных данных при карбонизации сырья в этих условиях следует ожидать образование углеродной матрицы с более развитой поверхностью пор [3]. Следовательно, получение пористых углеродных материалов методом пиролиза биомассы можно рассматривать как одно из перспективных направлений утилизации отходов переработки лекарственного сырья.

Литература

1. Запрометов М.Н. Основы биохимии соединений. М., 1974. 213 с.
2. Кротова И.В., Наймушина Л.В., Максимов Н.Г. Химический состав корней любистока // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения (экологические аспекты): матер. Всерос. науч.-практ. конф., 15–18 сентября, 2004 г. Красноярск, 2004. С. 91–99.
3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 365 с.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АНОДНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ВТОРИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Д.В. Онищенко

*Институт химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159,
Владивосток (Россия)*

*Далневосточный государственный технический университет
им. В.В. Куйбышева, Пушкинская, 10, Владивосток (Россия)
E-mail: ondivl@mail.ru*

Введение

Основным сырьем для получения материала анода является пиролизический углерод – продукт разложения углеродсодержащих соединений на горячих поверхностях, который получается методом осаждения из нагретых гомогенно, гетерогенно или гомогенно-гетерогенно, разлагающихся газов и паров или твердых веществ. Он представляет собой класс материалов, отличающихся структурой и свойствами и объединенных только принципом получения из парогазовой или твердой фазы [1]. Источником паров, газов, твердых веществ являются природные газы, например метан, продукты их первичного пиролиза, пропан-бутановые смеси, пары жидких углеводородов: бензола, ацетилен, хлорсодержащие углероды и их производные, каменные и бурые угли. Вся эта группа химических соединений называется традиционным углеводородным сырьем, которая применяется для получения пиролитического углерода [2].

Методы получения пиролитического углерода

Технология получения пиролитического углерода классифицируется по способам получения: при атмосферном давлении и в вакууме;

по конструкции реакторов, которые обеспечивают различные направление потоков подвергаемых пиролизу газов, паров, твердых веществ. Различают стационарные реакторы, вращающиеся реакторы, реакторы с кипящим слоем. Каждый вид реактора имеет свои достоинства и недостатки и оказывает определенное влияние на микроструктуру, текстуру, свойства пиролитического углерода. В зависимости от области применения получаемого пиролитического углерода выбирают необходимый реактор. Также большое влияние на получение необходимой микроструктуры, текстуры и свойств пиролитического углерода оказывают методы нагрева: электрическим током, высокочастотный нагрев, (второй способ является более оптимальным и позволяет получать заданную микроструктуру, текстуру и свойства). В зависимости от температурных режимов нагрева углеводородного сырья, большинство исследователей пиролитический углерод называют: полукоксом (температура нагрева 400–600 °С), коксом (температура нагрева 600–950 °С), пиролитический графит (температура нагрева 950–1300 °С) [3, 4]. Традиционным сырьем для получения анодного материала являются углеводороды, но в настоящее время стоит актуальная задача замены углеводородного сырья на органическое сырье природного (растительного) происхождения, это обусловлено следующими факторами:

1. Неизбежное истощение в мире традиционных энергетических ресурсов: нефти, природного газа, каменного и бурого угля;
2. Множество стран мира, где энергетические природные ресурсы, являются дефицитом или плохо отработана технология их добычи;
3. Высокая стоимость углеводородного сырья и технологии его переработки;
4. Повышенная токсичность при переработке углеводородного сырья;
5. Высокое содержание вредных и нежелательных примесей

Результаты

Пиролизом в вакуумной печи типа СНВЭ-2.4.2/16 И2 при температурах были получены модификации углерода из нетрадиционного сырья растительного происхождения – порошка бамбука. Полученные структуры исследовали на атомно-силовом микроскопе (Solver-PRO) ЗАО NT-MDT и методом рентгенофазового анализа.

В составе полученных углеродных модификаций наблюдаются частицы овальной формы со слоистой структурой, напоминающей слоистые структуры графита. Также полученные структуры практиче-

ски аналогичны со структурой анодного материала, полученного из углеводородного сырья (коммерческое название – СМР2-модификация графита), то есть имеют кристаллическое строение, что подтверждает рентгенофазовый анализ. Тем самым можно предполагать, что в полученные модификации углеродного материала со структурой графита будут хорошо интеркалировать ионы лития, и данные модификации могут быть использованы в качестве материала анода для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов.

Заключение

Таким образом, было установлено, что в качестве материала анода можно использовать модификации углерода, полученные из растительного сырья – порошка бамбука, это подтверждает морфология поверхности структуры, полученная на атомно-силовом микроскопе и исследованная методом рентгенофазового анализа.

Полученные структуры модификаций углерода практически аналогичны со структурой анодного материала компании «TSE». Полученные порошки обладают оптимальными технологическими свойствами: хорошей прессуемостью, совместимостью со связующим веществом PVDF, загустителем DBP, метанолом, ацетиленовой сажей. При создании анодной консистенции не образуется комкообразований. Но остается неясным вопрос, насколько будет эффективным процесс интеркаляции лития в данные углеродные модификации и насколько высока будет необратимая емкость, так как на собранных вторичных источниках не было проведено электрохимическое тестирование. Но теоретически можно предположить, что использование данных модификаций углерода в паре с литированным оксидом переходного металла, например LiCoO_2 , позволит получать высокие удельные характеристики.

Литература

1. Смирнов Д.Н., Тянь Л.С., Фиалков А.С. и др. Современные представления о механизме формирования графитирующих коксов // Успехи химии. 1976. Т. 45. №10. С. 1731–1752.
2. Фиалков А.С., Бавер А.И., Сидоров Н.М., Чайкун М.И. Пирографит // Успехи химии. 1965. Т. 34. №1. С. 132–153.
3. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М., 1997.
4. Cullis C.F. Factors affecting the structure and properties of pyrolytic carbon. – In: Petroleum Derived Carbons. Ed. Deviney M.L., Grady T.M. ACS Symposium Series, V. 21, American Chemical Society, Washington, 1976. P. 228–236.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РИСОВОЙ ЛУЗГИ И ЕЕ ЗОЛЫ

Г.Ж. Оразымбетова, М.С. Жандуллаева, Л.Б. Кабулова

*Нукусский государственный педагогический институт,
ул. А. Досназарова, 104, Нукус, Республика Каракалпакстан
(Узбекистан) E-mail: guli@inbox.ru*

Рисовая лузга – отходы сельскохозяйственного производства, которые в настоящее время не находят широкого применения. Она представляет собой волокнистое вещество, в составе которого содержатся влага, лигнин, целлюлоза, пентозаны, небольшое количество белка и витаминов, а также кремнезем. В рисовой лузге органическое вещество составляет около 70–85%.

Содержание кремнезема в различных частях растения риса определялось в начале фазы цветения. Оно колебалось от 2,63 до 3,13% в зависимости от части растения. Исследования абсорбции и удельного веса показывают, что кремнезем из листового влагалища растения риса обладал очень слабыми адсорбционными свойствами и был не очень пористым.

Результаты анализа кремнезема, проведенного на различных частях растения риса, приводятся в таблице 1.

Самое высокое процентное содержание кремнезема было в листовом влагалище; а самое низкое – в соцветии. Последнее представляло собой недавно сформированную ткань, и хотя содержание кремнезема было низким, его было достаточно, чтобы указать на быстрое отложение кремнезема.

Таблица 1. Кремнезем в рисе в начальной фазе цветения

Части растения	Зола, сухое вещество, %	SiO ₂ , сухое вещество, %
Корни	11,50	5,82
Стебли	10,82	5,10
Влагалище	17,50	13,13
Листья	14,70	10,13
Соцветие	7,46	2,63

Влияние температуры и времени обжига на размер кристаллов кремнезема, полученного сжиганием вываренной лузги риса, исследовались методом расширения рентгеновских лучей. Результаты показали, что ядра неупорядоченного кристобалита присутствовали в зольном кремнеземе, а рост кристаллов регулировался двумя процессами, а именно образованием зародышей кристаллизации и ростом, происходящими одновременно со скоростью, изменяющейся с температурой обработки. Процесс зародышеобразования заявил о себе в низком температурном диапазоне от 800 до 900 °С, при этом рост было ярко выражен в температурном диапазоне от 1000 до 1100 °С, происходя при различных энергиях активизации в 81,3 и 52,4 кал/моль⁻¹ соответственно. Оба процесса протекали с одинаковой интенсивностью при температуре 964 °С.

Диапазон стабильности трех преобладающих кристаллических модификаций кремнезема рассматривается следующим образом:



Характер зольного кремнезема лузги риса при исследовании показал, что кремнезем в измельченной золе лузги представляет собой неупорядоченный кристобалит, что отражает положение главного пика в образце рентгеновской дифракции. Эта фаза существует до температуры 600 °С, а при 725 °С происходит кристаллизация. Около 70% кремнезема превращается в кристобалит. Исследование показало, что кремнезем в золе существует в двух формах; Si–O и Si–OH.

Кристобалит является кристаллической фазой, идентифицированной при температуре 800 °С и выше. Примеси благоприятствуют образованию тридимита при температуре 1200 °С. Было видно, что изменение размера кристалла происходит резко при температуре 1000 °С, что сопровождается небольшим изменением в определенной части поверхности.

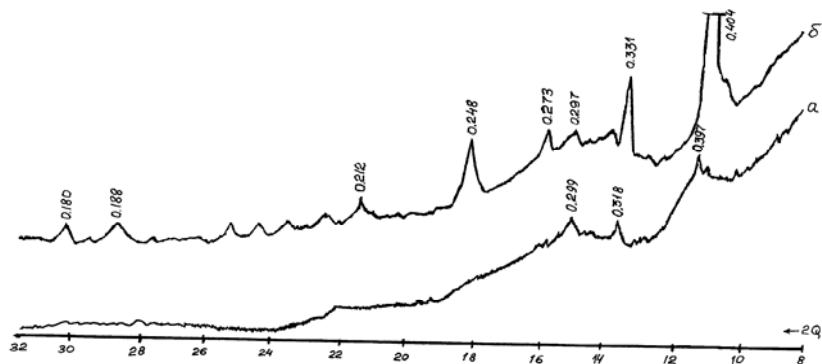
Из 1 т неочищенного риса получают около 160 кг рисовой лузги. При его сжигании образуется зола – около 20%. Зола рисовой лузги состоит в основном из кремнезема с минимальным количеством щелочей и других микроэлементов.

Проведены химический (табл. 2), рентгенофазовый (рис.) и петрографический анализы рисовой лузги и его золы.

Как видно из данных химического анализа (табл. 2.) органические вещества в рисовой лузге составляют 82% (п.п.п.), а кремнезем – около 15%. В золе рисовой лузги содержится в основном кремнезем (86,5%).

Таблица 2. Химический состав рисовой лузги и золы рисовой лузги

Наименование сырья	Содержание оксидов, %								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Рисовая лузга	0,61	15,64	0,24	0,12	0,45	0,18	0,48	0,28	82
Зола рисовой лузги	3,36	86,48	1,33	0,64	1,93	0,45	2,09	1,57	99,53



Дифрактограммы рисовой шелухи (а) и золы рисовой шелухи (б)

Обжиг золы при температуре выше 800 °С дает кристобалит [1, 5].

После обжига при температуре 1000 °С (выдержка 1 ч) наблюдаются линии сильной интенсивности. На рентгенограмме золы (рис.) присутствуют линии с $d/n=0,404$; $0,331$; $0,297$; $0,248$; $0,188$ нм, подтверждающие наличие кристобалита, являющегося высокотемпературной модификацией кремнезема.

Дифрактографический анализ (рис.) рисовой лузги показал, что дифракционные линии при $0,397$ нм расширялись со слабой интенсивностью, так как рисовая лузга состоит в основном из органических соединений. Присутствие на дифрактограмме линии с $d/n=0,397$, $0,318$ и $0,299$ нм подтверждает наличие кварца.

Физическая характеристика и химическая реакционная способность кремнезема в золе рисовой лузги зависят от температуры нагревания и времени выдержки.

Научное издание

**НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**МАТЕРИАЛЫ
III ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

КНИГА 1

Издано в авторской редакции

Подготовка оригинал-макета: Е.М. Федяева, В.И. Маркин

Изд. лиц. ЛР 020261 от 14.01.1997 г.

Подписано в печать 10.04.2007. Формат 60 × 84/16. Бумага типограф-
ская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,6. Тираж 200 экз. Заказ

Типография Алтайского государственного университета:
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66