

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОМ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

© П.В. Колосов^{1*}, В.И. Маркин¹, Н.Г. Базарнова¹, Ю.А. Ольхов², Е.Н. Генералова¹

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

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл.
(Россия) e-mail: olkhov@icp.ac.ru

В работе изучены условия получения карбоксиметилловых эфиров на основе древесины сосны с применением обработки раствором формальдегида и их свойства. Показано, что оптимальное мольное соотношение формальдегида к гидроксильным группам субстрата – 1 : 1. Предложен способ увеличения степени сшивки формальдегидом древесины сосны путем нагревания при температуре 105 °С в течение 15–90 мин. Показано, что КМЦ, выделенная из продуктов, полученных с использованием термической обработки, имеет более высокие значения СП (1220–1880), чем КМЦ, выделенная из карбоксиметилированной древесины, полученной без обработки формальдегидом (800). Химическое модифицирование древесины сосны раствором формальдегида и последующее карбоксиметилирование приводит к значительным изменениям молекулярно-топологической структуры.

Ключевые слова: карбоксиметилирование, формальдегид, термомеханическая спектроскопия

Введение

Химическая переработка биомассы растительного сырья занимает одну из ключевых позиций в современной химической технологии [1]. Одним из перспективных направлений так называемой «зеленой химии» является разработка малостадийных технологических процессов с использованием возобновляемого растительного сырья. В связи с этим необходимо решать две задачи: использование возобновляемого растительного сырья и внедрение его комплексной переработки, в том числе использование в качестве сырья отходов и вторичных ресурсов.

Одним из направлений комплексной химической переработки растительного сырья является получение из него карбоксиметилловых эфиров, без предварительного разделения на отдельные компоненты. Этот путь позволяет значительно снизить стоимость конечного продукта, сократить время производства и повысить «экологичность» производства. Особый интерес представляет изучение влияния химического сшивания на свойства исходного растительного сырья и продуктов карбоксиметилирования. Продукты такого модифицирования могут быть использованы в химической, фармацевтической и многих других отраслях промышленности. Ранее показано, что одним из лучших сшивающих реагентов является формальдегид [2, 3].

Цель работы – изучить условия получения карбоксиметилловых эфиров на основе древесины сосны с применением обработки раствором формальдегида и изучить их свойства.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую древесину сосны (*Pinus silvestris L.*) с фракцией опилок 0,63–0,315 мм. Продукт карбоксиметилирования древесины сосны (КМД) получали следующим способом [4].

К 5 г древесины сосны добавляют расчетное количество раствора формальдегида с концентрацией 30%, 35 мл пропанола-2 и 17 мл серной кислоты 0,003 М. Полученную смесь выдерживали при 40 °С в течение 3 ч; нейтрализуют NaOH до нейтральной реакции и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Добавляют 2,9 г пред-

* Автор, с которым следует вести переписку.

варительно измельченной NaOH, энергично растирают в ступке пестиком. Затем добавляют пропанола-2 (35 мл), тщательно перемешивают и помещают в реакционную колбу, которая термостатируется при температуре 60 °С в течение 2 ч; добавляют 4,9 г натриевой соли монохлоруксусной кислоты, тщательно перемешивают до получения однородной массы. Затем смесь переносят в реакционную колбу и термостатируют при температуре 60 °С в течение 1 ч. Полученный продукт отмывают 70%-ным этиловым спиртом. Добавляя для нейтрализации 90%-ную уксусную кислоту, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид ионы с раствором нитрата серебра.

Карбоксиметилированные продукты анализировали на содержание карбоксиметильных групп (КМГ), вводимых при реакции, методом кондуктометрического титрования и на растворимость в воде [5, 6].

Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) из КМД выделяли по методике, приведенной в работе [7]. Степень полимеризации (СП) определяли по [8].

Для исследования молекулярно-топологической структуры образцов полученных полимерных композиций использован метод термомеханической спектроскопии [9].

Обсуждение результатов

Было изучено влияние предварительной обработки раствором формальдегида древесины сосны на свойства продуктов их карбоксиметилирования (табл. 1). Из полученных данных следует, что при взаимодействии формальдегида с компонентами клеточной стенки происходит ряд сложных параллельных процессов. Во-первых, разрушение надмолекулярной структуры основных компонентов клеточной стенки, вследствие чего увеличивается доступность гидроксильных групп всех основных компонентов в реакции карбоксиметилирования. Предварительная обработка раствором формальдегида древесины сосны при любых мольных соотношениях формальдегида и OH-групп основных компонентов древесины ($v_{CH_2O} : v_{OH}$) приводит к тому, что при последующем карбоксиметилировании содержание КМГ увеличивается более чем в два раза, по сравнению с древесиной, не подвергнутой такой обработке. Во-вторых, реакции взаимодействия формальдегида с гидроксильными группами основных компонентов, приводящие к сшиванию. С увеличением соотношения $v_{CH_2O} : v_{OH}$ содержание КМГ уменьшается, так как общее количество доступных OH-групп понижается в результате реакции сшивания. Растворимость невысокая и практически не зависит от соотношения реагентов. Выход продукта, предварительно сшитого, увеличивается, что связано с ростом количества сшивающего реагента. Выход карбоксиметилированного продукта растет, а при соотношении $v_{CH_2O} : v_{OH} = 5 : 1$ происходит его спад, что, очевидно, обусловлено деструкцией в щелочной среде на стадии предварительной обработки при карбоксиметилировании вновь образованных ацетальных и полуацетальных связей. При этом образуются низкомолекулярные соединения, которые вымываются при выделении конечного продукта. Таким образом, оптимальным соотношением в выбранных условиях является $v_{CH_2O} : v_{OH} = 1 : 1$.

Ранее показано, что термическое воздействие («термофиксация») при повышенных температурах (105 °С) на сшитые формальдегидом образцы КМЦ приводит к дополнительному «досшиванию» [10]. Нами изучены свойства карбоксиметилпроизводных, полученных из древесины сосны, обработанной раствором формальдегида и подвергнутой термической обработке при 105 °С. Результаты представлены в таблице 2.

Растворимость в воде и содержание КМГ понижаются с увеличением продолжительности термической обработки, что связано с процессами досшивания – реакциями, протекающими по гидроксильным группам (рис. 1).

Таблица 1. Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида

Соотношение $v_{CH_2O} : v_{OH}$	КМГ, %	Растворимость в воде, %	Выход, %	
			после обработки формальдегидом	после карбокси- метилирования
—*	10,3	81	—	91
1 : 30	21,9	30	112	125
1 : 10	28,6	34	118	127
1 : 1	26,4	31	123	131
5 : 1	21,4	33	126	125

Примечание: * Без предварительной обработки раствором формальдегида.

Таблица 2. Влияние продолжительности термической обработки при 105 °С на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида ($v_{\text{CH}_2\text{O}} : v_{\text{OH}} = 1 : 1$)

Продолжительность термической обработки, мин	КМГ, %	Растворимость в воде, %
без обработки	26,4	31
15	19,5	30
30	16,3	28
60	15,6	23
90	5,8	7

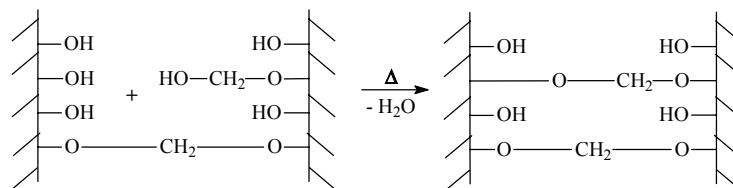


Рис. 1. Пример реакции досшивания при нагревании

Из образцов КМД, подвергнутых термической обработке, была выделена КМЦ 15% надуксунной кислотой в течение 15 мин [7]. Результаты представлены в таблице 3. Из полученных данных следует, что повышение выхода КМЦ с увеличением продолжительности термической обработки связано с более интенсивными процессами сшивки. Содержание КМГ в КМЦ понижается вследствие уменьшения доступных для карбоксиметилирования гидроксильных групп. СП КМЦ, выделенной КМД, значительно выше по сравнению с несшитым образцом, что обусловлено сшивающим действием формальдегида, которое усиливается в процессе термической фиксации.

С целью выявления влияния каждой стадии на топологическую структуру полученных продуктов некоторые образцы были изучены методом термомеханической спектроскопии. На рисунке 2 представлена диаграмма количественного содержания молекулярно-топологических блоков в каждом исследованном образце. Как можно заметить, на каждой стадии происходят существенные изменения молекулярно-топологической структуры. Обработка раствором формальдегида, как с термообработкой (ДС-ФТ), так и без нее (ДС-Ф), приводит к уменьшению высокотемпературного кристаллического блока и увеличению низкоплавкого кристаллического блока. Однако последующее карбоксиметилирование приводит к обратным изменениям. Стадия термического воздействия после обработки формальдегидом приводит к тому, что полностью исчезает высокотемпературный кристаллический блок, в то же время образуется два высокотемпературных аморфных блока.

В результате всех стадий в аморфном блоке увеличивается свободный объем, т.е. происходит разрыхление надмолекулярной структуры. Усредненная молекулярная масса в результате обработки формальдегидом в обоих случаях уменьшается, однако последующее карбоксиметилирование ведет к увеличению этого параметра, причем в образце с термической обработкой в большей степени.

Таблица 3. Влияние продолжительности термической обработки на свойства КМЦ, выделенной из полученных продуктов

Продолжительность термической обработки, мин	Выход, %	КМГ, %	СП
без обработки	57	10,2	800
15	13	9,1	1220
30	36	7,5	1880
60	51	4,0	1420
90	61	4,5	1720

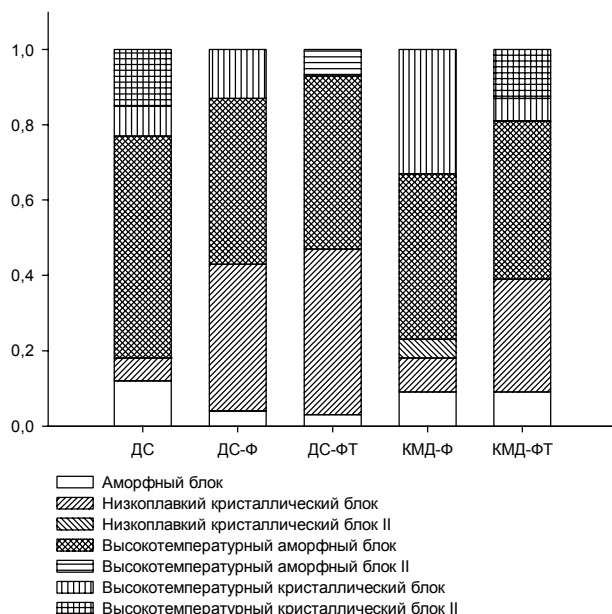


Рис. 2. Количественное содержание молекулярно-топологических блоков в различных образцах модифицированной древесины: DC – исходная древесина сосны; DC-F – древесина сосны, обработанная раствором формальдегида; DC-F-T – древесина сосны, обработанная раствором формальдегида и подвергнутая термической обработке; KMD-F – карбоксиметилированная древесина сосны после обработки раствором формальдегида; KMD-F-T – карбоксиметилированная древесина сосны после обработки раствором формальдегида и термической обработки

Выводы

1. Исследовано влияние предварительной обработки раствором формальдегида древесины сосны на свойства продукта карбоксиметилирования. Показано, что оптимальное мольное соотношение формальдегида к гидроксильным группам субстрата – 1 : 1.
2. Предложен способ увеличения степени сшивки формальдегидом древесины сосны путем нагревания при температуре 105 °С в течение 15–90 мин. При этом содержание КМГ и растворимость в воде ее карбоксиметилпроизводных уменьшаются.
3. Показано, что КМЦ, выделенная из продуктов, полученных с использованием термической обработки, имеет более высокие значения СП (1220–1880), чем КМЦ, выделенная из карбоксиметилированной древесины, полученной без обработки формальдегидом (800).
4. Химическое модифицирование древесины сосны раствором формальдегида и последующее карбоксиметилирование приводят к значительным изменениям молекулярно-топологической структуры.

Список литературы

1. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. №2. С. 105–123.
2. Тураев А.С., Худайкулов Ю.Ч., Наджимутдинов Ш., Ташпулатов Ю.Т. Химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1990. №5. С. 14–18.
3. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988. 298 с.
4. Заявка на патент №2008111424/04. Способ получения сшитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Колосов П.В., Генералова Е.Н.
5. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 26–28.
6. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов: метод. пособие. Барнаул, 2002. 52 с.
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.
8. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Horst Dautzenberg. Гидродинамические свойства и конформационные характеристики молекул низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы в растворе // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2000. Т. 42. №7. С. 1130–1137.
9. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул, 2002. 160 с.
10. Патент №2260471 (Россия) Сверхабсорбирующий полимер / Уэст Хью, Уэстланд Джон / БИ №26. 9 с.

Поступило в редакцию 10 ноября 2007 г.

После переработки 10 июля 2008 г.