

УДК 634.0.86

СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ РАСТВОРОМ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© П.В. Колосов, В.И. Маркин*, Н.Г. Базарнова, В.Р. Юсупов, Е.Н. Генералова

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

В работе изучены условия получения карбоксиметилэфиров на основе древесины сосны с применением обработки раствором формальдегида в щелочной среде и их свойства. Показано, что оптимальное мольное соотношение формальдегида к гидроксильным группам субстрата 1 : 1. Установлено, что карбоксиметилцеллюлоза, выделенная из полученных продуктов, имеет более высокие значения СП (1260–2700), чем КМЦ, изолированная из карбоксиметилированной древесины, синтезированной без обработки формальдегидом (800). Показана возможность использования полученных продуктов в качестве сорбентов тяжелых металлов.

Ключевые слова: карбоксиметилирование, древесина, формальдегид, сорбент, тяжелые металлы.

Введение

Карбоксиметилирование древесины и другого растительного сырья проводится суспензионным и твердофазным способами [1–3]. Карбоксиметилирование суспензионным способом осуществляется в две стадии – предварительной щелочной обработкой и карбоксиметилированием. Показано, что при карбоксиметилировании суспензионным способом стадией, оказывающей наибольшее влияние на свойства продуктов, является стадия предварительной щелочной обработки [2]. На этой стадии происходит не только увеличение доступности реакционно-способных групп, но и значительная деструкция как межкомпонентных связей, так и самих компонентов. В результате получают продукты, водные растворы которых имеют узкий интервал невысоких значений вязкости, что снижает область их возможного использования. Необходим поиск таких способов предварительной обработки, который позволит уменьшить деструкцию высокомолекулярных компонентов растительного сырья либо использование дополнительного модифицирования продуктов карбоксиметилирования, в результате которых можно получить более высокомолекулярные продукты.

Один из приемов, способствующих увеличению или сохранению молекулярных масс в синтезе или модифицировании высокомолекулярных соединений, – использование сшивающих агентов. При правильном подборе объекта сшивания, сшивающего реагента и условий реакции сшивания он позволяет широко варьировать специфические свойства продуктов.

Так, в работе [4] исследовали химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с формальдегидом, диметилэтилен- и диметиллолдиоксиэтиленмочевинной и показали, что лучшим из исследуемых сшивающих реагентов является формальдегид, с которым реакция химического сшивания протекает при комнатной температуре, и степень набухания полученного продукта меняется пропорционально содержанию поперечносвязанных групп.

Основываясь на литературных данных о взаимодействии полифункциональных соединений, обуславливающих возникновение межмолекулярных сшивок с изолированными компонентами древесины, можно было ожидать, что обработка самой древесины этими соединениями даст аналогичный или близкий результат. Сшивающие реагенты, вступая во взаимодействие с гидроксильными группами углеводных компонентов древесины, образуют межмолекулярные мостичные связи, которые оказывают воздействие на химическую активность и реакционную способность полисахаридных компонентов.

* Автор, с которым следует вести переписку.

В настоящее время установлено, что взаимодействие целлюлозы с формальдегидом может осуществляться с образованием полуацеталей при взаимодействии с одной ОН-группой целлюлозы, ацеталей при взаимодействии с двумя ОН-группами соседних элементарных звеньев одной макромолекулы или ОН-группами разных макромолекул [5]. Использование формальдегида интересно тем, что в результате взаимодействия образуются ацетальные связи, по природе идентичные C_1-O-C_4 в целлюлозе.

Ранее было исследовано влияние предварительной обработки растительного сырья формальдегидом в кислой среде в различных условиях и влияние этой обработки на свойства продукта карбоксиметилирования древесины [6]. Было показано, что использование формальдегида в качестве реагента для предварительной активации при последующем карбоксиметилировании растительного сырья приводит к получению сшитых карбоксиметилпроизводных. Однако известно, что обработка формальдегидом возможна как в кислой, так и в щелочной средах [7]. Использование щелочного катализатора оправдано тем, что последующее карбоксиметилирование протекает также в присутствии гидроксида натрия.

Цель настоящей работы – исследовать условия проведения реакции карбоксиметилирования древесины сосны с предварительной обработкой формальдегидом в щелочной среде, а также свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую древесину сосны (*Pinus silvestris L.*) с фракцией опилок 0,63–0,315 мм и влажностью 5%. Содержание целлюлозы в исходной древесине сосны составило 49%, а лигнина – 27%.

Продукт карбоксиметилирования древесины сосны (КМД) получали следующим способом. К 5 г древесины сосны добавляют расчетное количество раствора формальдегида с концентрацией 30%, 35 мл пропанола-2 и 2,9 г предварительно измельченного NaOH. Данную смесь выдерживали при 40 °С в течение 2 ч. Затем ее отфильтровывают на воронке Бюхнера; добавляют 2,9 г предварительно измельченного NaOH, энергично растирают в ступке пестиком; 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, затем отмывают 70%-ным этиловым спиртом и до отрицательной реакции на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра [8].

Карбоксиметилированные продукты анализировали на содержание карбоксиметильных групп (КМГ), вводимых при реакции, методом кондуктометрического титрования и на растворимость в воде [9].

Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) из КМД выделяли по методике, приведенной в работе [10]. Степень полимеризации (СП) определяли по [11]. Сорбционную емкость продуктов карбоксиметилирования по отношению к ионам Fe (III) и Cr(VI) оценивали по [12].

Обсуждение результатов

Нами было проведено изучение условий получения карбоксиметилпроизводных из древесины сосны, предварительно обработанной водным раствором формальдегида в щелочной среде. Результаты исследования представлены в таблице 1. Как следует из представленных данных, при обработке древесины сосны формальдегидом в щелочной среде происходят два параллельных процесса: деструкция и химическое сшивание. Причем с уменьшением количества добавляемого формальдегида роль деструкционных процессов увеличивается, о чем свидетельствует уменьшение СП выделенной целлюлозы.

Древесину сосны, предварительно обработанную формальдегидом в щелочной среде при различном мольном соотношении ($OH_{др} : CH_2O$), подвергли карбоксиметилированию (табл. 2).

Таблица 1. Свойства древесины сосны, после обработки формальдегидом в щелочной среде и СП целлюлозы, выделенной из нее

Соотношение $CH_2O : OH_{др}$, моль	Выход, %	Содержание целлюлозы, % ($\Delta \pm 1$)	СП целлюлозы, $\Delta \pm 20$
древесина сосны	–	49	1700
0,03 : 1	109	36	700
0,1 : 1	113	33	960
1 : 1	122	35	1380
5 : 1	127	42	1400

Таблица 2. Свойства продуктов карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной 30%-ным водным раствором формальдегида в щелочной среде

Соотношение $\text{CH}_2\text{O} : \text{OH}_{\text{др}}$, моль	Выход, %	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	Растворимость в воде, % $\Delta \pm 1$	СП КМЦ, $\Delta \pm 20$
КМД*	117	10,2	42	800
1:1**	131	26,4	31	380
0,03 : 1	137	28,7	19	1160
0,1 : 1	135	26,7	16	2020
1 : 1	110	23,3	14	2700
5 : 1	105	19,7	17	1640

* Образец карбоксиметилированной древесины сосны, полученный без предварительной обработки древесины раствором формальдегида.

** Образец карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно обработанный формальдегидом в кислой среде в условиях [6].

Увеличение СП КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины, а также более низкая растворимость карбоксиметилированных продуктов на основе древесины, подвергнутой предварительной обработке формальдегидом, по сравнению с карбоксиметилпроизводными из древесины, не подвергнутой модифицированию, могут служить свидетельством протекания процессов сшивки при модифицировании формальдегидом. Кроме того, предварительная обработка формальдегидом способствует увеличению доступности ОН-групп основных компонентов древесины для реакции с монохлорацетатом натрия. Уменьшение количества формальдегида в реакционной среде приводит к уменьшению интенсивности процессов сшивки. Как показано ранее, предварительная обработка целлюлозы небольшим количеством формальдегида сопровождается увеличением ее реакционной способности вследствие изменения надмолекулярной структуры и увеличения доступности гидроксильных групп для реагентов. При этом также возможно протекание деструкционных процессов. Увеличение количества карбоксиметильных групп и снижение СП КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины, свидетельствуют об этом. Как показывают данные, представленные в таблице 2, приемлемым соотношением $\text{CH}_2\text{O} : \text{OH}_{\text{др}}$, с точки зрения содержания КМГ в продукте карбоксиметилирования, растворимости его в воде и СП выделенной КМЦ является соотношение 1 : 1.

При обработке формальдегидом в кислой среде деструкция более интенсивна. СП КМЦ, выделенной из КМД, гораздо ниже (380), чем СП КМЦ из карбоксиметилированной древесины, не подвергнутой такой обработке (800) (табл. 2). Содержание карбоксиметильных групп сравнимо. СП КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде, значительно выше (1170–2700), чем у КМЦ, выделенной из древесины, не подвергнутой обработке (800) (табл. 2).

Наличие карбоксильных групп, способных связывать ионы металлов, трехмерная сетчатая структура сшитой карбоксиметилированной древесины, а также ее низкая растворимость в воде в Н-форме – все это является теоретическими предпосылками для использования предварительно сшитых формальдегидом карбоксиметилированных производных на основе древесины в качестве сорбентов.

Сорбционную способность продуктов модифицирования оценивали по их взаимодействию с ионами железа (III) с концентрацией ионов 0,6 мг/мл (рис. 1). Образцы, полученные из древесины, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде, сорбируют железа (III) в 6 раз больше, чем исходный образец КМД, и в 3 раза больше, чем образец, полученный обработкой формальдегидом в кислой среде. Сорбционную способность продуктов модифицирования оценивали по их взаимодействию с ионами хрома (VI) с концентрацией ионов 0,1 мг/мл (рис. 2). Образцы, полученные из древесины, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде, сорбируют хром (VI) в 2–3 раза меньше, чем исходный образец КМД и образец, полученный обработкой формальдегидом в кислой среде.

Такое различие в поведении сорбентов, полученных обработкой формальдегидом в кислой и щелочной средах, свидетельствует об образовании различных надмолекулярных структур. Таким образом, механизмы, протекающие при модифицировании древесины раствором формальдегида в кислой и щелочной средах, значительно отличаются.

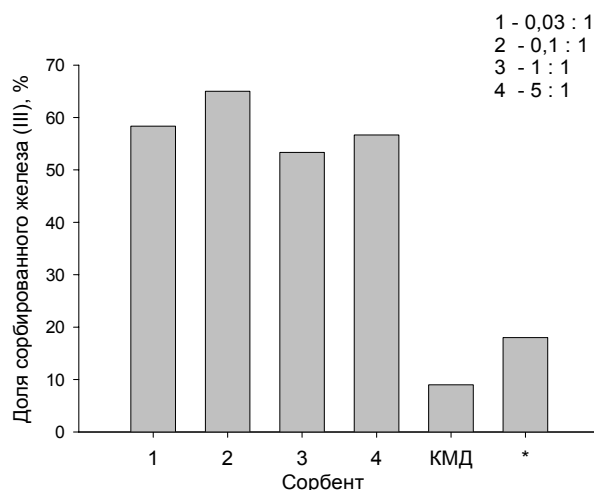


Рис. 1. Доля сорбированных ионов железа (III) из раствора с концентрацией 0,6 мг/мл, образцами карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде при различном мольном соотношении $V_{CH_2O} : V_{OH}$

Примечание: КМД – образец карбоксиметилированной древесины сосны, полученный без предварительной обработки древесины раствором формальдегида; * – образец карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно обработанной формальдегидом в кислой среде в условиях [6].

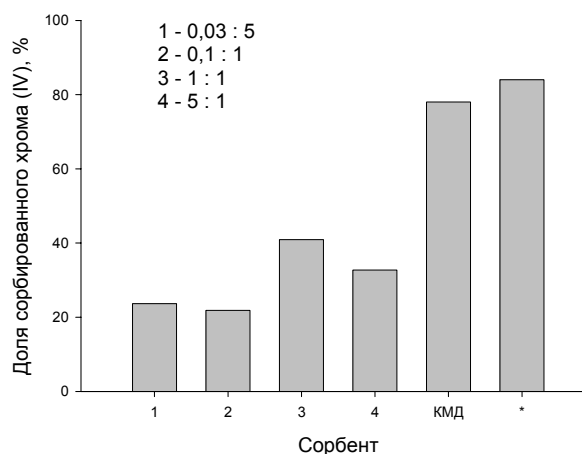


Рис. 2. Доля сорбированных ионов хрома (VI) из раствора с концентрацией 0,1 мг/мл, образцами карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде при различном мольном соотношении $V_{CH_2O} : V_{OH}$

Выводы

Предварительная обработка древесины сосны водным раствором формальдегида в щелочной среде способствует получению при дальнейшем карбоксиметилировании высокомолекулярных полимерных композиций с высоким содержанием карбоксиметильных групп и низкой растворимостью. Показана возможность использования полученных продуктов в качестве сорбентов тяжелых металлов.

Список литературы

1. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 26–28.
2. 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. №5. С. 108–112.
3. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. №3. С. 223–227.
4. Тураев А.С., Худайкулов Ю.Ч., Наджимутинов Ш. Химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1990. №5. С. 14–18.
5. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М., 1999. 247 с.
6. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Генералова Е.Н. Влияние предварительной обработки раствором формальдегида на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 55–58.
7. Патент №2252941 (Россия). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / О.В. Броварова, В.Ю. Беляев, Л.С. Кочева, А.П. Карманов / 27.05.05, БИ. №15. 6 с.
8. Заявка на патент №2008111424/04. Способ получения сшитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала / П.В. Колосов, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, Е.Н. Генералова / 15.09.2008.
9. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов: метод. пособие. Барнаул, 2002. 52 с.
10. 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.
11. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Horst Dautzenberg. Гидродинамические свойства и конформационные характеристики молекул низкодзамененной карбоксиметилцеллюлозы в растворе // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2000. Т. 42. №7. С. 1130–1137.
12. Колосов П.В. Модифицирование продуктов карбоксиметилирования, полученных из исходной древесины и обработанной реагентами: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2008. 157 с.

Поступило в редакцию 10 декабря 2008 г.

После переработки 25 мая 2009 г.