МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОЛОСОВ ПЕТР ВЛАДИМИРОВИЧ
БАЗАРНОВА НАТАЛЬЯ ГРИГОРЬЕВНА
МАРКИН ВАДИМ ИВАНОВИЧ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

МОНОГРАФИЯ

Рецензент:

Калюта Елена Владимировна*, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии Алтайского государственного аграрного университета*

Колосов П.В., Базарнова Н. Г., Маркин В.И.

Высокомолекулярные продукты карбоксиметилирования растительного сырья с сорбционными свойствами [Текст] / П.В. Колосов, Н.Г. Базарнова., В.И. Маркин – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2013. 157 с.

Монография посвящена получению и изучению высокомолекулярных полимерных композиций из древесины и формальдегида; карбоксиметилированной древесины и фталевого или малеинового ангидридов, проявляющих сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам, нефти. Монография будет полезна специалистам, исследователям, аспирантам, студентам проявляющим интерес к химии древесины и химической технологии переработки растительного сырья.

СОДЕРЖАНИЕ

Сокращения 6
Введение 7
1 Строение древесины и ее химическое модифицирование 9
1.1 Химический состав древесины 9
1.2 Карбоксиметилирование растительного сырья 12
1.3 Делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами 19
1.4 Химическое сшивание полимерных материалов 27
1.5 Общая характеристика сорбентов на основе растительного сырья ... 40
2 Способы получения и исследования продуктов модифицирования древесины 45
2.1 Подготовка и очистка химических реагентов 45
2.2 Характеристика исходного растительного сырья 45
2.3 Методика делигнификации древесины смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 45
2.4 Методики определения целлюлозы, лигнина в образцах исходной и делигнифицированной древесины 46
2.5 Модифицирование древесины раствором формальдегида 46
2.6 Методика карбоксиметилирования исходной и модифицированной древесины 46
2.7 Получение продуктов карбоксиметилирования в Н-форме 47
2.8 Ацилирование продуктов карбоксиметилирования древесины фталевым и малеиновым ангидридами 47
2.8.1 Методика гидролиза модифицированных продуктов карбоксиметилирования 48
2.9 Исследование свойств продуктов карбоксиметилирования древесины 48
2.9.1 Определение содержания карбоксиметильных групп и растворимости продуктов 48

2.9.2 Выделение модифицированной целлюлозы из модифицированной древесины 49
2.9.3 Определение степени полимеризации карбоксиметилцеллюлозы 49
2.9.4 Проведение ИК–спектроскопического исследования 50
2.10 Изучение сорбционных свойств модифицированных продуктов ... 50
2.10.1 Определение удельной поверхности 50
2.10.2 Определение концентрации ионов Fe (III), Cr (VI) 51
2.10.3 Методика сорбции нефти 52
3 Исследование влияния предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2SO_4 – H_2O на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины 54
3.1 Свойства древесины, обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 55
3.2 Свойства продуктов карбоксиметилирования из древесины, делигнифицированной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 58
3.3 ИК-спектроскопические исследования продуктов карбоксиметилирования из древесины, делигнифицированной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 63
3.4 Изучение условий реакции карбоксиметилирования древесины, предварительно обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 66
3.5 Молекулярно-массовые характеристики целлюлозы при ее карбоксиметилировании в составе древесины, предварительно обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 69
4 Взаимодействие древесины с раствором Формальдегида и последующее карбоксиметилирование 76
4.1 Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины, модифицированной раствором формальдегида в кислой среде ... 76

4.2 Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде 85
4.3 Сорбционные свойства продуктов карбоксиметилирования..... 87
4.3.1 Удельная поверхность и сорбционные свойства модифицированных продуктов по отношению к ионам Fe (III) и Cr (VI) 88
4.3.2 Сорбционная емкость модифицированных продуктов древесины по отношению к нефти 106
5 Ацилирование карбоксиметилированной древесины малеиновым и фталевым ангидридами и изучение сорбционных свойств продуктов 108
5.1 Химический состав, молекулярно-массовые характеристики продуктов ацилирования карбоксиметилдревесины 108
5.2 Удельная поверхность и сорбционные свойства модифицированных продуктов по отношению к ионам Fe (III) и Cr (VI)..... 122
Заключение 140
Библиографический список 142

Сокращения

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

КМД – карбоксиметилированная древесина

NaMXУК – натриевая соль монохлоруксусной кислоты

СП – степень полимеризации

КМГ – карбоксиметильные группы

ЖМ – жидкостный модуль

ММР – молекулярно-массовое распределение

ТМС – термомеханическая спектроскопия

T_c – температура стеклования

$T_{пл}$ – температура плавления

T_∞ – температура выхода на плато высокоэластичности

α_1, α_2, $\alpha_к$ – коэффициенты термического расширения

V_f – свободный геометрический объем

M_{cn} – среднечисловая молекулярная масса

M_{cw} – средневесовая молекулярная масса

M_η – средневязкостная молекулярная масса

$СП_n$ – среднечисловая степень полимеризации

$СП_w$ – средневесовая степень полимеризации

K – коэффициент полидисперсности

φ – доля структурного блока.

Введение

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

Важную часть таких исследований занимает получение из отходов растительного сырья карбоксиметилированных производных, которые находят широкое практическое применение, например, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Все большее внимание уделяется химическому модифицированию сырья без разделения его на отдельные компоненты. При этом появляется возможность получать продукты, имеющие свойства, сходные с КМЦ, но с более низкими затратами, сокращением количества и продолжительности отдельных технологических стадий производства.

Процесс карбоксиметилирования включает в себя две стадии: щелочная предобработка и взаимодействие с монохлоруксусной кислотой или ее солью. Стадия щелочной предобработки выполняет двойную функцию, во-первых, разрушение клеточной стенки, способствующее повышению доступности структурных компонентов для реагентов, во-вторых, в щелочной среде происходит образование алкоголят ионов, что способствует протеканию реакции Вильямсона. Подобная подготовка матрицы требует жестких условий, в результате чего происходит снижение молекулярных масс основных компонентов клеточной стенки. В то же время, отказ от стадии щелочной предобработки в процессе карбоксиметилирования не представляется возможным. Поэтому, актуальной задачей является поиск таких способов обработки древесины или продуктов ее карбоксиметилирования, которые позволили бы получать более высокомолекулярные карбоксиметилпроизводные, по сравнению с полученными ранее известными методами.

Монография будет полезна специалистам, исследователям, аспирантам, студентам проявляющим интерес к химии древесины и химической технологии переработки растительного сырья.

* * *

Авторы выражают благодарность всем коллегам – преподавателям и студентам кафедры органической химии Алтайского государственного университета, принимавшим участие в работе по изучению карбоксиметилирования растительного сырья: Людмиле Юрьевне Заздравных, Елизавете Николаевне Комаровой, Ольге Владимировне Ганикель, Марии Валерьевне Шелеповой, Владимиру Рафиковичу Юсупову, Елизавете Владимировне Жиляковой.

Отдельную признательность авторы выражают рецензенту: ***Калюте Елене Владимировне****, кандидату химических наук, старшему преподавателю кафедры химии Алтайского государственного аграрного университета*

1 СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ

1.1 Химический состав древесины

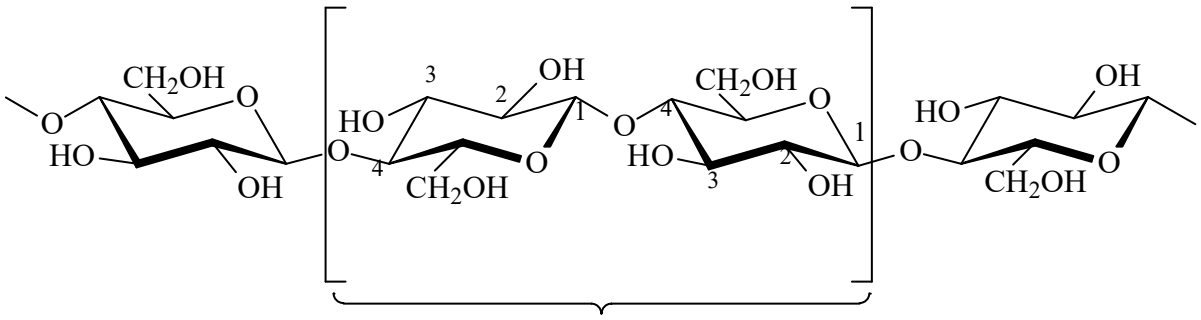
Древесина – сложный комплекс, как в биологическом, так и химическом отношении. Химический состав древесины очень сложный, включает неорганические вещества (в среднем около 1 %) и органические вещества различного происхождения. Главными из них являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Строение древесины и ее компонентный состав достаточно хорошо изучены и широко описаны в научной литературе [1, 2].

Органические вещества древесины подразделяют на три основные части: углеводную, ароматическую и экстрактивные вещества. Примерно 70% органических веществ древесины составляют углеводы. Около 50 % от массы древесины – целлюлоза. Остальная часть углеводов – нецеллюлозные полисахариды, называемые гемицеллюлозами (20 %). Около 30 % древесины – вещества ароматической природы, называемые лигнином. Часть древесины составляют так называемые экстрактивные вещества, т. е. вещества, способные извлекаться (экстрагироваться) из древесного материала нейтральными растворителями.

Изучение химического состава растительного сырья и выделение в чистом виде отдельных его компонентов связано с большими трудностями: во-первых, из-за сложности строения этих веществ, во-вторых, из-за существования тесной связи между отдельными компонентами в исследуемом образце [1].

В древесине различных пород деревьев массовая доля целлюлозы колеблется и составляет в среднем 40-50 %.

Целлюлоза - полисахарид, макромолекулы которого построены из остатков *D*-глюкозы (звеньев β-*D*-ангидроглюкопиранозы), соединенных β-глюкозидными связями 1–4. С общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$ [2].



элементарное звено целлобиозы

Гемицеллюлозы – нецеллюлозные полисахариды, входящие в состав холоцеллюлозы [3]. Разделить углеводную часть (холоцеллюлозу) на целлюлозу и гемицеллюлозы можно на основе различий их химических и физико-химических свойств. Гемицеллюлозы более доступны, по сравнению с целлюлозой, к действию разбавленных минеральных кислот и щелочей. Целлюлоза гидролизуется только концентрированными кислотами или же разбавленными кислотами при высокой температуре, а гемицеллюлозы в основном относятся к легкогидролизуемым полисахаридам и гидролизуются разбавленными кислотами при кипячении. Целлюлоза не растворяется в щелочах. Гемицеллюлозы могут растворяться в холодных или горячих разбавленных водных растворах гидроксидов натрия или калия. Этим способом можно извлекать гемицеллюлозы из древесины, а также определять примесь гемицеллюлоз в технических целлюлозах. Гемицеллюлозы, поскольку они имеют в основном смешанное строение, только условно подразделяются на пентозаны и гексозаны.

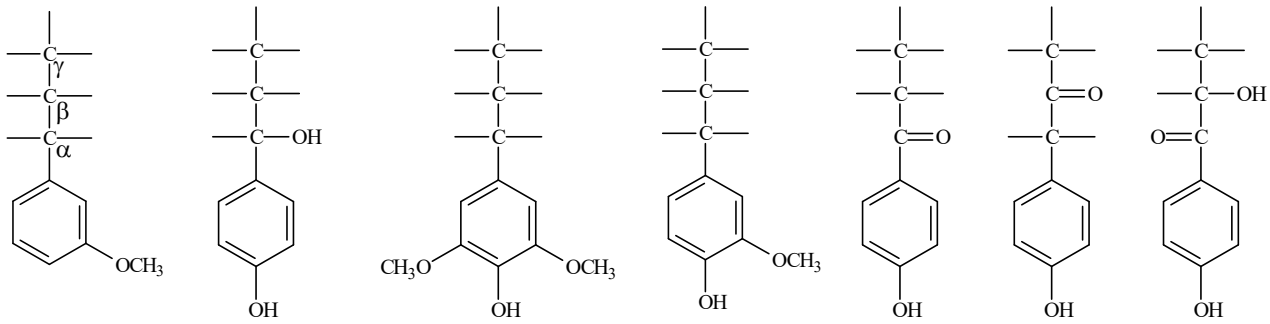
К пентозанам относятся полисахариды, макромолекулы которых состоят главным образом из звеньев пентоз [4, 5]. Их условная суммарная формула $(C_5H_8O_4)_n$.

К гексозанам относят полисахариды, макромолекулы которых состоят главным образом из звеньев гексоз. Их условная суммарная формула $(C_6H_{10}O_5)_n$ [2].

Ароматическая часть древесины – лигнин. Он представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения фенольной природы, построенных из мономерных звеньев, называемых фенилпропановыми

структурными единицами [2].

Между структурными единицами в лигнине отсутствует единый вид связи. Отдельные фрагменты структуры можно представить так:



Многочисленные исследования показали, что в древесине лигнин находится не в свободном состоянии, а в виде соединений ковалентного характера с другими ее компонентами, что затрудняет его выделение. Из многочисленных экспериментальных факторов стало очевидным, что наряду с химическими связями между лигнином и полисахаридами возможны другие типы ассоциации (водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса, хемосорбция) [6].

Небольшая часть низкомолекулярного лигнина, возможно, находится в свободном состоянии и может извлекаться подходящими растворителями в отсутствие кислотных катализаторов. Основная же часть лигнина может быть выделена только при помощи сравнительно жестких обработок, разрушающих химические связи лигнина с углеводами, но изменяющих в какой-то степени сам лигнин [2].

Низкая гидролизуемость лигнифицированных растительных материалов обусловлена в основном тормозящим действием сетки лигнина в клеточных оболочках. Для повышения гидролизуемости целлюлозосодержащее сырье подвергают различным предварительным обработкам, целью которых является ослабление лигноуглеводных и других химических связей, увеличение степени набухания клеточных оболочек и объема субмикроскопических капилляров, а также перевод части

гемицеллюлоз и лигнина в водорастворимую форму. Все эти связи способны гидролизоваться под действием кислот и несколько труднее щелочей.

При всех способах предварительной обработки относительное содержание лигнина в образцах уменьшается, а суммарное содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ увеличивается по сравнению с их содержанием в нативной древесине. После промывки и высушивания предварительно обработанной древесины получены образцы, обогащенные целлюлозой и имеющие пониженное по сравнению с контролем содержание легкогидролизуемых веществ и лигнина [7, 8].

Таким образом, древесина, состоящая на 85 – 95 % из высокомолекулярных веществ, целлюлозы гемицеллюлоз и лигнина, является сложной полимерной композицией. Основные компоненты древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) содержат общую в своем составе функциональную группу – гидроксильную, по которой возможно осуществление ряда реакций, таких как алкилирование, ацилирование и др. Химическое модифицирование компонентов непосредственно в структуре клеточной стенки осложняется строением древесного вещества в целом и его отдельных высокомолекулярных компонентов, то есть состоянием древесной матрицы. Поиск условий разрушения лигноуглеводной матрицы, с целью сохранения высокомолекулярных структурных компонентов, при их модифицировании непосредственно в клеточной стенке, остается актуальным, несмотря на то, что в этом направлении выполнены определенные исследования.

1.2 Карбоксиметилирование растительного сырья

Химическая переработка древесины и других однолетних растений в высокомолекулярные композиции, содержащие в своем составе производные гемицеллюлоз, лигнина, целлюлозы – новое направление в химии древесины, которое развивается на кафедре органической химии АлтГУ. Исследования в

этом направлении активно ведутся во всем мире в последние 10–15 лет [9].

Очевидны как экономические, так и экологические преимущества в использовании для реакции карбоксиметилирования всего лигноуглеводного комплекса без разделения его на отдельные компоненты. Во-первых, значительно удешевляется конечный продукт (стоимости целлюлозы для химической переработки и лигноуглеводных материалов несопоставимы). Во-вторых, появляется возможность реализации безотходного производства (все основные компоненты: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы карбоксиметилируются и в дальнейшем используются). В-третьих, отпадает необходимость разделения лигноуглеводной матрицы на лигнин и углеводную часть. Кроме того, натриевые соли карбоксиметиловых эфиров лигноуглеводных материалов обладают более широким спектром свойств, чем натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы [10].

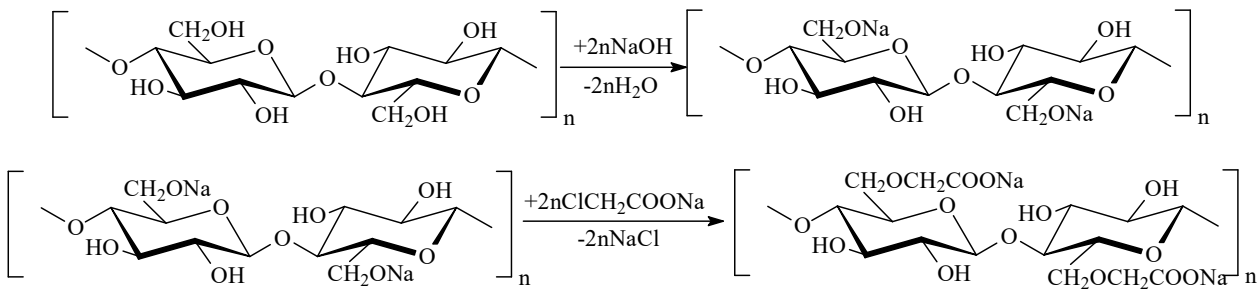
Для осуществления успешного химического модифицирования всего древесинного вещества в целом, затрагивающего все его основные компоненты, необходимо проведение такой предварительной обработки, которая позволит осуществить последовательно следующие операции: разрушение клетки древесины; разделение ее на составные части; разрушение сетчатой структуры (деструкция Н–, Л- и ЛУ–сеток). При этом она должна затронуть только межкомпонентные физические, водородные и ковалентные связи, сохранив при этом, по возможности, строение всех существующих высокомолекулярных компонентов древесины. Результатом такой предварительной обработки должна быть равнодоступность к реагенту всех реакционноспособных гидроксильных групп. Наиболее приемлемой для реакции алкилирования древесины является обработка растворами щелочей.

Процесс обработки древесины гидроксидом натрия можно условно разделить на две одновременно протекающих стадии. Первая – это изменение надмолекулярной структуры лигноуглеводного материала, разрушение как межмолекулярных, так и внутримолекулярных водородных связей, деструкция отдельных компонентов древесины и растворение

щелочерастворимых компонентов. Вторая – это химическое взаимодействие реакционноспособных групп с гидроксидом натрия. Предварительная щелочная обработка растительного сырья является весьма эффективной с точки зрения разрушения морфологии и надмолекулярной структуры, увеличения доступности реагента к гидроксильным группам при химической переработке.

Из литературных данных по карбоксиметилированию целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз (выделенных из древесины, т.е. изолированных) следует, что все компоненты лигноуглеводного материала вступают во взаимодействие с монохлоруксусной кислотой или ее солью.

Реакция карбоксиметилирования целлюлозы сравнительно проста и основана на О-алкилировании щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью по схеме в две стадии:

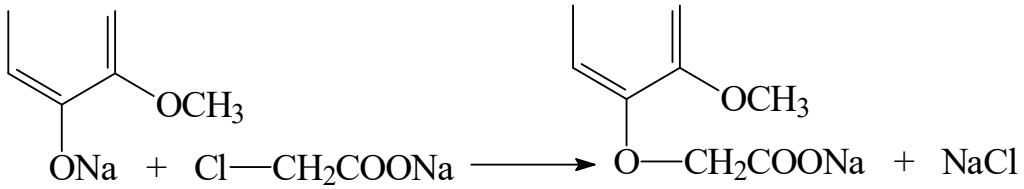


При карбоксиметилировании наиболее реакционноспособной является ОН-группа у шестого атома углерода, за ней следует гидроксильная во втором положении [11, 12].

Работы [13, 14] указывают на то, что гемицеллюлозы, как и целлюлоза, легко вступают в реакцию с монохлоруксусной кислотой с образованием водорастворимых карбоксиметиловых эфиров. Однако гемицеллюлозы в составе растительного сырья более доступны к действию реагента. Степень их полимеризации ниже, чем целлюлозы, они не образуют достаточно большой четкой структуры с водородными связями. Такая хорошая доступность к реагентам и небольшая степень полимеризации способствует образованию небольших водорастворимых фрагментов, которые легко

переходят в жидкость и соответственно вымываются.

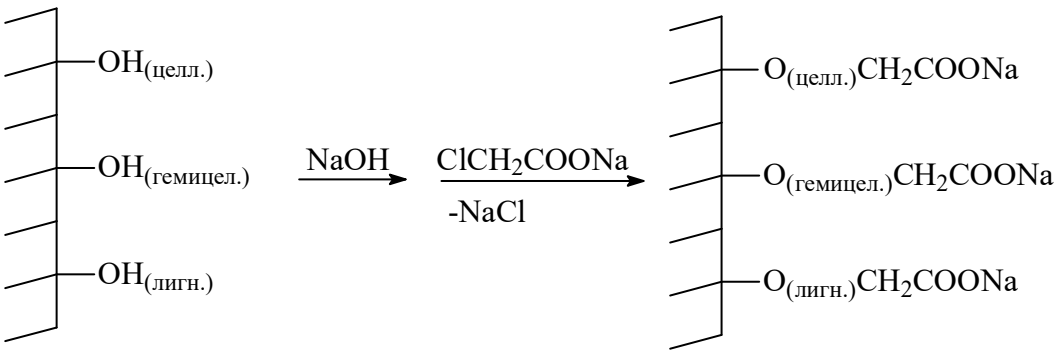
Изучая ИК-спектры сернокислотного и гидротропного лигнинов и некоторых их производных, Яунземс В.Р., Сергеева В.Н., Можейко Л.Н. установили [15], что после обработки щелочного раствора лигнина монохлоруксусной кислотой, предварительно нейтрализованной содой, в ИК-спектрах продуктов реакции обнаружены характеристичные полосы в области 1710 и 1720 $см^{-1}$, которые исследователи отнесли к колебаниям карбоксильной группы. Как считают авторы, хлоруксусная кислота алкилирует фенольные гидроксильные группы по реакции:



Реакционная способность гидроксильных групп лигнина в реакции карбоксиметилирования изменяется следующим способом:

$OH_{фен.} > OH_{втор.} > OH_{перв.}$ [16].

Древесина имеет сложное анатомическое, морфологическое и надмолекулярное строение, в которой все ее основные компоненты (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы) связаны друг с другом за счет химических и физических взаимодействий. Карбоксиметилирование древесины проводят в две стадии:



Реакционная способность высокомолекулярных компонентов, составляющих древесную матрицу, определяется ее строением. Лигнин и гемицеллюлозы, сосредоточенные большей частью в межклеточном веществе и поверхностных слоях клеточной стенки, образующих лигноуглеводную матрицу, являются наиболее доступными для реагентов в известных процессах химической переработки древесины [17]. В реакции карбоксиметилирования целлюлоза непосредственно в древесине подвергается замещению в меньшей степени, чем лигнин и гемицеллюлозы [16].

При карбоксиметилировании лигноуглеводных материалов монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) в растворе гидроксида натрия происходит, кроме основной реакции, и побочная – реакция монохлорацетата натрия и гидроксида натрия с образованием гликолята натрия и хлорида натрия.

$$ClCH_2COONa + NaOH \longrightarrow HOCH_2COONa + NaCl$$

С целью уменьшения побочной реакции карбоксиметилирование проводится в среде органического растворителя – пропанола-2 [18].

На кафедре органической химии АлтГУ разработаны суспензионный и твердофазный способы карбоксиметилирования растительного сырья.

Сущность твердофазного способа заключается в том, что лигноуглеводный материал в виде воздушно-сухих опилок смешивают с твердым Na-МХУК, NaOH, помещают в вибрационную мельницу и подвергают интенсивному измельчению в течение 5–30 минут без добавления

воды. Температура воздуха в помещении 10 ºС. В результате образуются водорастворимые карбоксиметилированные продукты, растворимость в воде которых составляет 61,0–99,0 %, относительная вязкость 1,03–1,07 [19]. Получение производных на основе древесины твердофазным способом с использованием механохимической активации является решением ряда экологических проблем. Эти процессы безотходны, не требуют расхода воды и ее дальнейшей регенерации. Для обеспечения равномерного смешения действующих реагентов при таком способе необходимо интенсивное перемешивание. Максимальный эффект достигается при проведении реакции в гомогенизаторе, реакторно-смесительной машине, шаровой ротационной мельнице [20].

Механическая обработка растительных материалов сопровождается как их измельчением (уменьшением размера частиц) и увеличением доступной поверхности (площади контакта реагентов), так и деструкцией межмолекулярных физических и валентных связей.

В работе [21] описан твердофазный способ карбоксиметилирования, согласно которому лигноуглеводный материал в виде опилок подвергают механохимической обработке смесью натриевой соли МХУК, гидроксида натрия и воды (гидромодуль составляет ≈ 0,3) в течение 0,5–3,0 ч. при 20–80 °С, в результате чего образуется водорастворимый карбоксиметилированный продукт (растворимость в воде 87,9–96,0 %, относительная вязкость – 1,08–1,30). Также в работе [22] указано, что карбоксиметилирование растительного сырья в присутствии небольших количеств воды с использованием механохимической активации в виде интенсивного периодического размола реакционной массы в гомогенизаторе, ШРМ или роторно-смесительной машине сопровождается образованием водорастворимых, образующих вязкие растворы продуктов.

Однако все полученные твердофазным способом карбоксиметилированные продукты имеют невысокие значения вязкости

щелочных растворов и могут быть использованы только в довольно узкой области в качестве реагентов в буровых растворах [22].

Более широким спектром свойств обладают продукты карбоксиметилирования древесины, полученные суспензионным способом. Суспензионный способ заключается в том, что исходный материал обрабатывают раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте в течение 0,5–6,0 ч при 20–150 °С, затем монохлоруксусной кислотой в течение 0,5–4,0 ч при 20–60 °С. В качестве исходных используют лигноуглеводные материалы, содержащие 35–60 % целлюлозы, 20–40 % лигнина, 13–35 % гемицеллюлоз. Варьируя условия щелочной обработки (продолжительность и температуру), условия обработки МХУК, природу суспензионной среды для реакции, получают продукты с различными свойствами: содержание карбоксиметильных групп изменяется от 6,1 до 13,5 %, растворимость в воде изменяется от 28 до 95 % [10]. Таким образом , карбоксиметилирования древесины суспензионным способом позволяет синтезировать продукты с заданными свойствами, т.е. осуществлять направленный синтез.

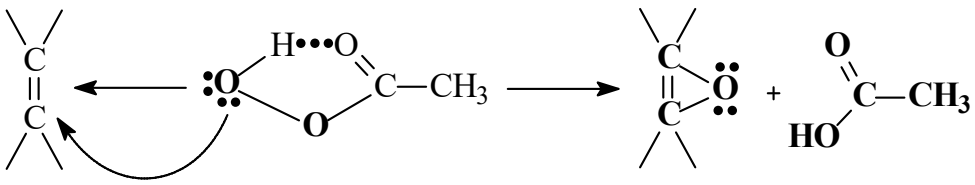
Изучение карбоксиметилирования древесины и другого сырья показало, что определяющей является стадия щелочной обработки [18]. Но на этой стадии происходит не только увеличение доступности реакционноспособных групп, но значительная деструкция, как межкомпонентных связей, так и самих компонентов. В результате получаются продукты, которые имеют более высокие значения вязкости, чем полученные твердофазным способом, однако они сходны с ними по своему действию, что снижает область их использования. Из вышеизложенного следует, что необходим поиск способов либо предобработки, либо дополнительного модифицирования продуктов карбоксиметилирования, в результате которых можно получить продукты с повышенными вязкостными характеристиками.

1.3 Делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами

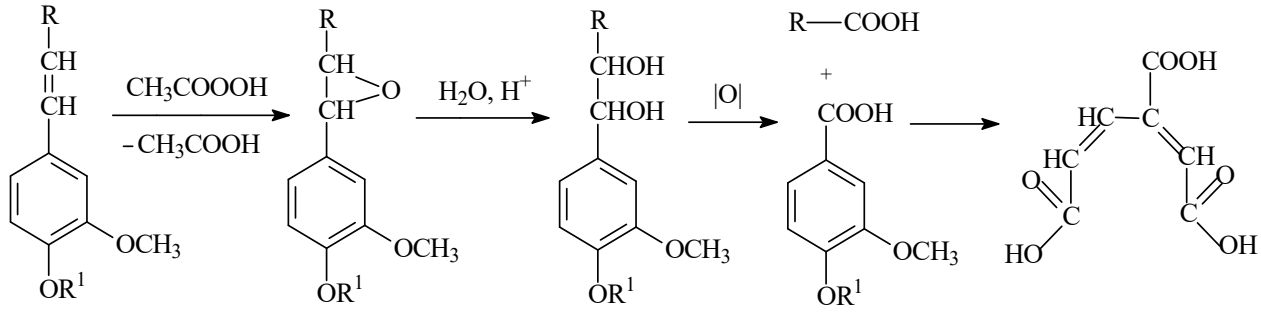
Низкая реакционная способность структурных компонентов лигнифицированных растительных материалов обусловлена в основном тормозящим действием сетки лигнина в клеточных оболочках. Для повышения доступности реакционных центров целлюлозосодержащее сырье подвергают различным предварительным обработкам, целью которых является ослабление лигноуглеводных и других химических связей, увеличение степени набухания клеточных оболочек и объема субмикроскопических капилляров, а также перевод части гемицеллюлоз и лигнина в водорастворимую форму. Одним из перспективных способов получения целлюлозных полуфабрикатов является низкотемпературное катализируемое окисление лигнина с использованием пероксида водорода. Рассмотрим варианты этого способа, разработанные в Сибирском государственном технологическом университете (СибГТУ) и в НИИ химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) [23].

В среде, содержащей пероксид водорода и уксусную кислоту, образуется перуксусная кислота. После того, как Поляк [24] обнаружил делигнифицирующее действие перуксусной кислоты, её стали широко применять в качестве реагента при выделении холоцеллюлозы. Перуксусная кислота окисляет лигнин и переводит его в раствор и при этом практически не затрагивает полисахариды древесины, вследствие чего осуществляется селективная делигнификация [25].

Перуксусная кислота является сильным электрофильным окислителем, легко взаимодействуя с π-связями:



Перуксусная кислота способствует окислительной деструкции фрагментов лигнина по электрофильному механизму [32]:



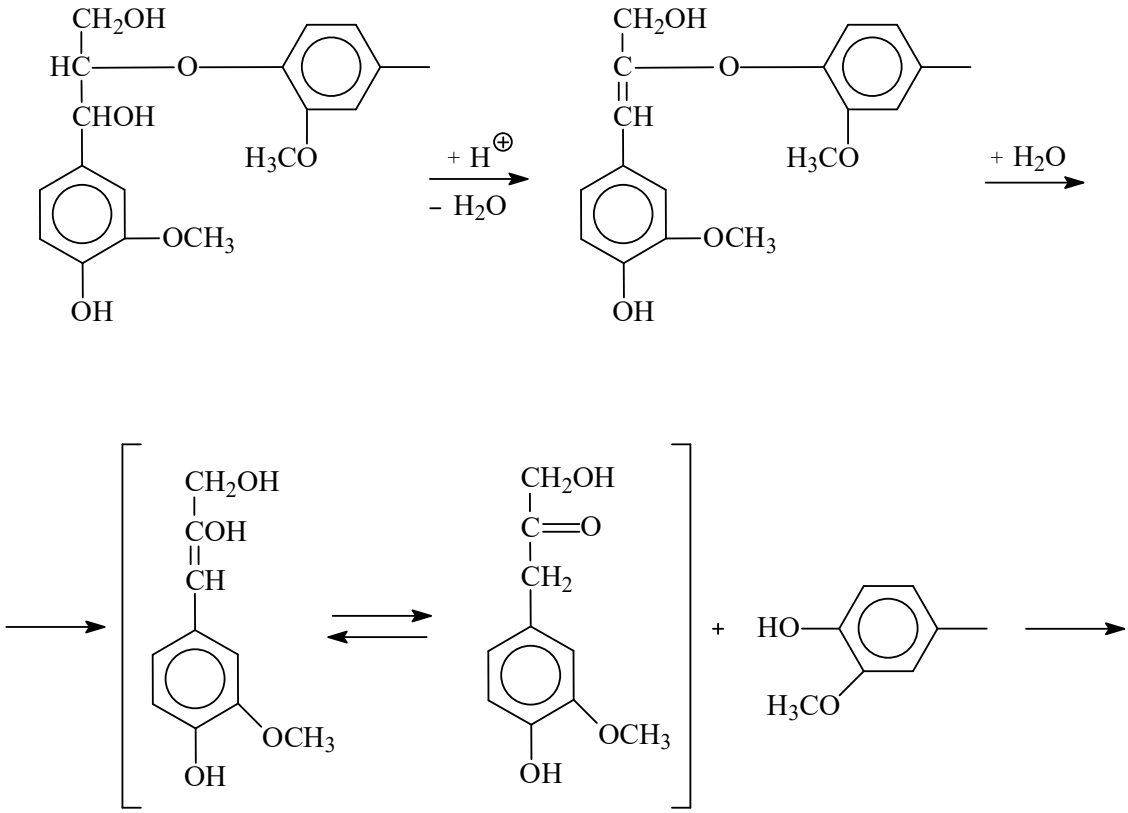
В варочном растворе присутствуют три вида окислителей: пероксид водорода, пероксокомплексы и перуксусная кислота. Водный раствор пероксида водорода без катализатора при температуре 150 ºС делигнифицирует древесину медленно, а при температуре ниже 100 ºС процесс вообще не идёт [26, 27]. При добавлении 0,05 % катализатора температура делигнификации может быть снижена до 120 ºС. В присутствии уксусной кислоты, пероксида водорода и небольшого количества катализатора делигнификация завершается при 70 ºС в течении 2 часов [28].

На выход волокнистого полуфабриката сильное влияние оказывает вид как органической кислоты, так и катализатора. При варках с уксусной кислотой выход целлюлозы на 10 % выше, чем с муравьиной; при этом массовые доли лигнина не сильно различаются. Без катализатора получается плохо проваренная целлюлоза с высоким содержанием остаточного лигнина. Серная кислота стабилизирует пероксидный раствор и ускоряет делигнификацию, но одновременно приводит к заметному снижению выхода из-за деградации легкогидролизуемых полисахаридов. Катализаторы молибдат и вольфрамат натрия позволяют получить волокнистые полуфабрикаты с такой же высокой степенью делигнификации, как и при использовании серной кислоты, с сохранением почти такого же высокого выхода целлюлозы, как при варке без катализатора [29, 30].

При варке уксусная кислота расходуется на образование надуксусной кислоты, но по мере окисления лигнина регенирируется, в реакциях

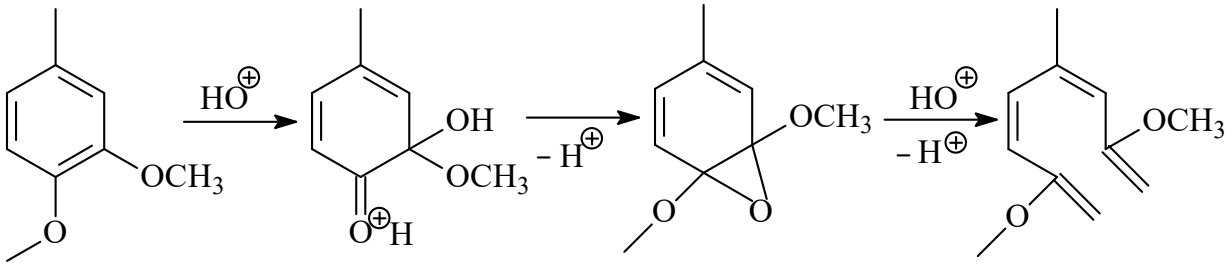
делигнификации не участвует и в дальнейшем может быть полностью возвращена в варочный процесс. Пероксид водорода расходуется на образование перуксусной кислоты, а также теряется при разложении с выделением молекулярного кислорода [23, 25].

Делигнификация древесины кислотными катализаторами обусловлена их способностью осуществлять кислотную деструкцию лигнина по схеме, Адлера [31]. Она включает расщепление алкиларильных эфирных связей в лигнине с накоплением фенольных гидроксилов, карбонильных групп в α- и β-положениях, а также эквивалентного количества метильных групп в γ-положении:

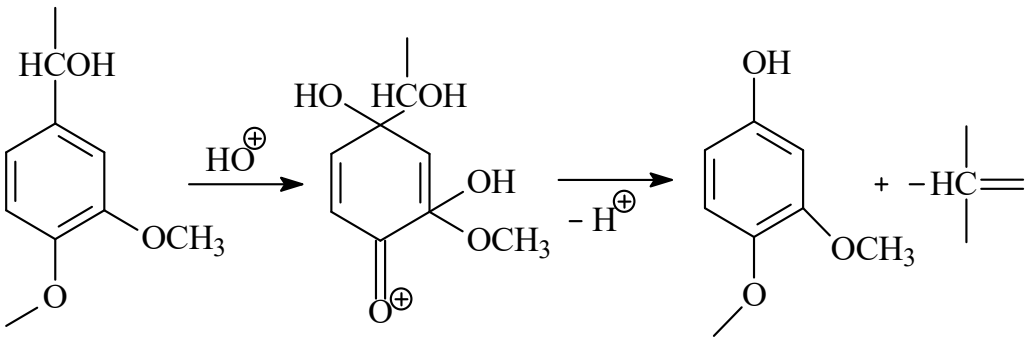


В кислой среде пероксид водорода способен также образовывать ионы гидроксония H_3O^+, которые инициируют реакции деполимеризации лигнина: окислительную деструкцию ароматического кольца, элиминирование пропановой цепи, разрыв β-арил-эфирных связей, введение гидроксильных групп в ароматическое кольцо, окислительное деметилирование, эпоксидирование олефиновых структур [32].

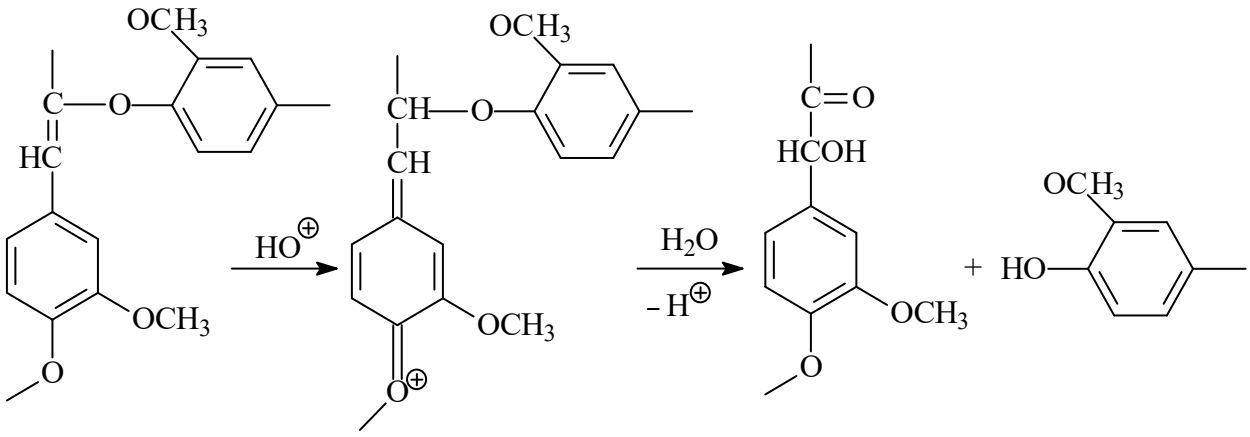
Окислительная деструкция ароматического кольца:



Элиминирование пропановой цепи:



Разрыв β-арилэфирных связей:



С целью снижения диффузионных ограничений в процессе делигнификации древесины пихты смесью уксусной кислоты и пероксида водорода исследование влияния природы катализаторов на выход и состав волокнистых продуктов проведено при гидромодуле 20.

Как следует из полученных данных, все указанные катализаторы способны снижать содержание лигнина в получаемом волокнистом продукте. При этом наиболее высокой активностью отличается катализатор Na_2MoO_4.

Анализ приведенных данных показывает, что каталитическая активность катализаторов H_2SO_4, TiO_2 и Na_2MoO_4 в процессе делигнификации древесины пихты проявляется и при гидромодуле 10.

Добавки ZnO, Cr_2O_3, $KMnO_4$ и $TiCl_3$ проявляют ингибирующее действие в процессе делигнификации. Аналогичный эффект ранее наблюдался при делигнификации сосновых опилок смесью концентрированной уксусной кислоты и 30 %-ного раствора пероксида водорода в присутствии катализатора $CuSO_4$ [26].

Использование в качестве катализатора антрахинона (АХ) в количестве 0,2 % от массы а.с.д. не дало значительного положительного эффекта, в отличие от водной щелочной среды, где он проявляет каталитическую активность [27].

Из полученных результатов следует, что лучшие каталитические свойства при окислительной делигнификации древесины пихты в среде

«уксусная кислота – пероксид водорода – вода» проявляют катализаторы Na_2MoO_4, H_2SO_4 и TiO_2. Для процесса делигнификации древесины пихты с участием сернокислотного катализатора изучено влияние условий делигнификации на выход и состав получаемых волокнистых продуктов.

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.

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.

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.

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 (HOO-), под действием которых идет интенсивная окислительная деструкция лигнина, особенно в условиях кислотного катализа [28]. Кроме того, с увеличением концентрации гидропероксид-анионов наряду с реакциями окисления лигнина протекают реакции окисления углеводной части древесины, снижающие содержание целлюлозы в волокнистом продукте.

Оптимальная концентрация пероксида водорода составляет 6,4 % мас. При этом выход волокнистого продукта составляет 39,2 % от массы а.с.д. Он содержит 64,9 % мас. целлюлозы и 10,3 % мас. лигнина.

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

Как следует из полученных данных, гидромодуль процесса делигнификации является важным технологическим параметром, позволяющим регулировать выход и состав волокнистого продукта. При невысоком гидромодуле (5 и 7,5) из древесины пихты фракции 20×11×0,5 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 [29].

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 20×11×0,5 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.

При использовании древесной фракции 5×2×0,5 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.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что выход и состав волокнистого продукта зависят от размера используемых частиц древесины пихты. Известно, что процессы массопереноса (поступление реагентов внутрь древесины и вынос продуктов реакции в раствор) оказывают влияние на эффективность сольволизной делигнификации древесины [30]. При использовании более крупной фракции древесины (20×11×0,5 мм) ограничение процессов массопереноса способствует конденсации лигнина на поверхности целлюлозного волокна при делигнификации. Свести к минимуму этот нежелательный эффект можно либо принудительной циркуляцией варочного раствора, либо уменьшением размера частиц древесины. Последнее позволяет увеличить поверхность раздела «твердое тело – жидкость», тем самым, увеличивая зону реакции делигнификации, а также улучшить условия пропитки древесины делигнифицирующим раствором и облегчить диффузию низкомолекулярных продуктов деструкции лигнина.

В ранее выполненных работах показана возможность значительной интенсификации окислительной деструкции древесного лигнина в среде разбавленной уксусной кислоты (24–26 % мас.), пероксида водорода (4–6 % мас.) и сернокислотного катализатора [23, 25]. Установлено, что при содержании сернокислотного катализатора 2 % мас. удается получить из древесины березы качественный волокнистый продукт с выходом 47–48 % от массы а.с.д. с низким содержанием остаточного лигнина (менее 1 % мас.) при температуре делигнификации 130 °С, гидромодуле 10, начальной

концентрации H_2O_2 4,2 % мас. и продолжительности делигнификации 3 ч [31].

В литературе отсутствуют сведения о составе щелоков окислительной каталитической делигнификации древесины березы в уксуснокислой среде. Известно, что в присутствии пероксида водорода возможно протекание различных реакций окислительной деструкции лигнина по гомолитическому и гетеролитическому маршрутам [33, 28].

Из вышеизложенного следует, что на процесс делигнификации в среде уксусной кислоты и перекиси водорода, оказывают влияние концентрации этих компонентов, температура и продолжительность делигнификации, вид и количество катализатора. Предыдущими исследователями показано, что наименьшее деструктирующее влияние на целлюлозную компоненту оказывает смесь CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4, содержащая в своем составе 6,4 % H_2O_2, 2 % H_2SO_4, 24,5 % CH_3COOH. С точки зрения использования данной смеси в качестве предварительной обработки, полнота удаления лигнина не является необходимым условием. Предварительная обработка в данном случае, может использоваться для повышения доступности реакционных центров, за счет ослабления лигноуглеводных и других химических связей, увеличения степени набухания клеточных оболочек и объема субмикроскопических капилляров, а также деструкции гемицеллюлоз и лигнина.

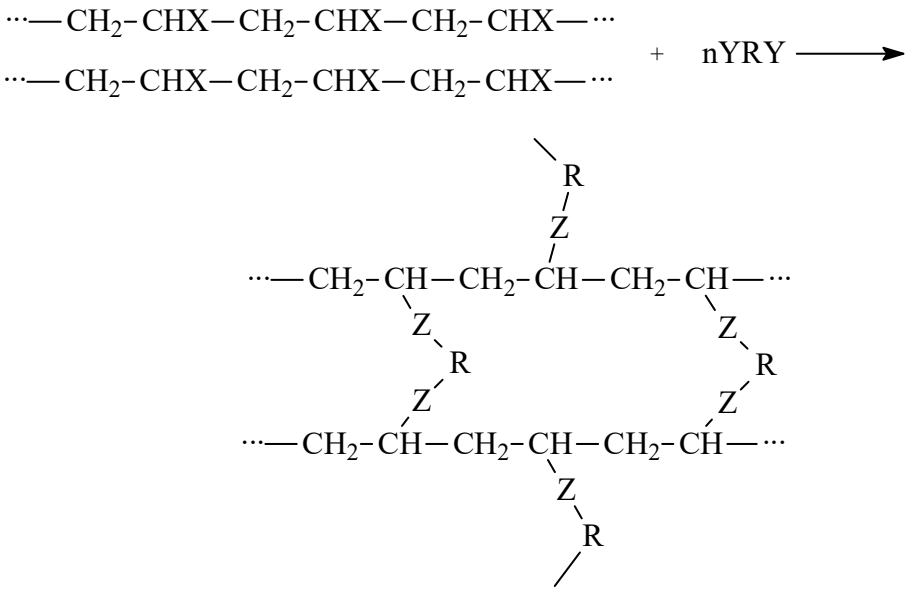
1.4 Химическое сшивание полимерных материалов

Один из приемов, способствующих увеличению или сохранению молекулярных масс в синтезе или модифицировании высокомолекулярных соединений, является использование сшивающих агентов.

Реакциями сшивания (структурирования) называют реакции образования поперечных (мостиковых) химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого,

пространственного строения [34]. Основным условием успешной конкуренции целлюлозных материалов с различными синтетическими полимерами является разработка методов модифицирования, обеспечивающих сохранение специфических свойств целлюлозы и приобретение ею новых ценных качеств. Такое сочетание свойств может быть достигнуто (и во многих случаях оно уже реализовано) методами химического модифицирования. К их числу относится и метод химического сшивания производных целлюлозы, который при правильном подборе объекта сшивания, сшивающего реагента и условий реакции сшивания позволяет широко варьировать специфические свойства продуктов [35].

При взаимодействии бифункционального соединения с двумя макромолекулами полимера образуются межмолекулярные химические связи – происходит так называемое сшивание цепей, и линейный полимер превращается в пространственный (трехмерный).



Переход от линейных полимеров к пространственным, сопровождается резким увеличением молекулярной массы, и в пределе полимер может быть превращен в одну гигантскую макромолекулу. Процесс образования пространственных полимеров сопровождается потерей растворимости и

способности плавиться, а также изменением всех физико-химических свойств полимера. Макромолекула полимера вступает в такую реакцию как единое целое, т. е. результат реакции не зависит от того, какое звено макромолекулы в ней участвует. При этом достаточно прореагировать одной функциональной группе в макромолекуле полимера, чтобы макромолекула полностью утратила кинетическую самостоятельность. Поэтому резкое изменение свойств полимера наблюдается при очень низкой степени превращения функциональных групп. Так, например, для «сшивания» полиакриловой кислоты со средней молекулярной массой 50 000 теоретически требуется добавить 0,1 % этиленгликоля (от массы полиакриловой кислоты), а для придания пространственной структуры хлопковой целлюлозе с молекулярной массой около 1 500 000 достаточно примерно 0,01 % гексаметилендиизоцианата.

Пространственные полимеры могут образовываться также при межмолекулярном взаимодействии функциональных групп полимера [36].

Особый интерес представляет проблема сшивания производных целлюлозы с целью получения материалов, обладающих повышенной вязкостью при сохранении их прозрачности.

Известен способ получения карбоксиметилцеллюлозы путем обработки исходной водно-спиртовой суспензии целлюлозы монохлоруксусной кислотой в присутствии солей борной кислоты. Получаемая КМЦ имеет высокую однородность замещения; ее водные растворы прозрачны даже при добавлении солей, однако их вязкость относительно невелика [37].

Предложено получение КМЦ суспендированием целлюлозы в смеси органического растворителя и воды в присутствии трихлоруксусной кислоты. В результате образуются продукты с плохо поддающейся контролю степенью сшивания КМЦ, в которых присутствует значительное количество вовсе нерастворимой фракции (до 42 %). Вязкость 1 %-ных водных растворов не превышает 1300 сП при измеренной их прозрачности. Использование при

синтезе органических растворителей и токсичных трихлорпроизводных уксусной кислоты снижает технологичность процесса [38].

Г.А. Петропавловский с сотрудниками предложили перед карбоксиметилированием древесную целлюлозу пропитывать водным раствором диметилолмочевины, содержащим $MgCl_2$. Такая обработка целлюлозы приводит к её сшиванию в аморфных областях, что обеспечивает равномерную этерификацию целлюлозы. В результате резко уменьшается содержание нерастворимой фракции образующейся КМЦ, в то время как вязкость водных растворов КМЦ повышается. Предполагаемый способ обеспечивает получение КМЦ с вязкостью 1 %-ных водных растворов 1520–2371 сП и высокий уровень прозрачности. Водорастворимая карбоксиметилцеллюлоза с повышенной вязкостью водных растворов может быть использована в лакокрасочной, текстильной, керамической, парфюмерной, нефтяной, фармацевтической и др. отраслях промышленного производства, где требуется применение низкотоксичных загустителей на основе эфиров целлюлозы.

Путём изменения концентрации реагентов, катализатора и других свойств можно варьировать растворимость, мутность и вязкость полученного продукта [39].

Авторы работы [40] для сшивки гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ) и повышения вязкости водных растворов гидроксиэтилцеллюлозы используют оксихлорид фосфора ($POCl_3$). С целью сохранения растворимости в воде перед сшивкой в раствор вводят буру. Показано, что с увеличением количества $POCl_3$ для сшивки вязкость 1 %-ных водных растворов ГОЭЦ возрастает с 307 мПас до 691–1427 мПас.

В работе [41] показано влияние предварительного сшивания целлюлозы диметилмочевиной на ход реакции карбоксиметилирования и свойства продуктов реакции. Карбоксиметилированные эфиры целлюлозы, полученные из предварительно сшитых целлюлоз, растворяются в воде полностью при значительно более низкой степени замещения и дают

высоковязкие прозрачные растворы. При такой же степени замещения КМЦ, полученная из исходной целлюлозы, растворяется только на 50 % и дает мутные растворы с низкой вязкостью. Возрастание вязкости растворов сшитой КМЦ объясняется увеличением массы молекул в результате сшивания, что подтверждено исследованием разбавленных растворов её в 6 %-ном NaOH методом двойного лучепреломления в потоке. С увеличением степени сшивания наблюдается некоторое снижение степени вязкости раствора вследствие появления ассоциатов сшитых молекул, о чём свидетельствует увеличение мутности и рост количества связанного азота в эфире целлюлозы.

Наблюдаемые при карбоксиметилировании сшитых целлюлоз эффекты связаны, вероятно, с тем, что давление набухания в слабосшитых целлюлозах разрушает сравнительно слабые связи между блоками макромолекул в поперечном направлении. При этом увеличивается реакционная поверхность, более равномерно распределяются заместители в макромолекулах целлюлозы, что обеспечивает при более низкой степени замещения более высокую диспергируемость макромолекул в растворителе.

Известно применение солей кобальта (II) для снижения молекулярного веса целлюлозы при синтезе КМЦ с целью получения продукта с требуемой вязкостью растворов. Исследовано влияние количества кобальта (II), продолжительности и температуры на стадии мерсеризации целлюлозы на процесс получения и свойства КМЦ. Установлено, что ионы Co^{2+}, являющиеся катализатором окислительного расщепления целлюлозы и вводимые на стадии мерсеризации, позволяют получать КМЦ с требуемой вязкостью [42].

Актуальной является проблема сшивания производных целлюлозы с целью получения материалов, обладающих повышенной способностью к поглощению воды и водно-солевых растворов. При этом набухший материал не отдает поглощенную жидкость даже под действием высокого давления. Это свойство характеризуется так называемым водоудержанием (ВУ)

материала, или его водоудерживающей способностью, и выражается количеством воды, удерживаемой 100 г нерастворимого в воде вещества при приложении определенного стандартного давления [35]. Такие системы на основе карбоксиметилцеллюлозы благодаря биосовместимости и биодеградируемости могут с успехом применяться при создании медико–биологических полимеров, в частности сорбентов для очистки белковых препаратов и лекарственных повязок, для ускорения заживления ран .

Химическое сшивание КМЦ принципиально меняет картину взаимодействия ее с водой как в H-, так и в Na-форме. При взаимодействии с водой сшитой КМЦ стремление макромолекул расположиться на максимальном расстоянии друг от друга ограничено поперечными связями [43].

И.В. Каталевская с сотрудниками получили сильнонабухающие гидрофильные системы путем сшивания натрийкарбоксиметилцеллюлозы эпихлоргидридином и его аддуктами с гликолями и полиэтиленоксидом [35] и исследовали их свойства [44]. Согласно данным работам, водоудерживающая способность, например, натрийкарбоксиметил-целлюлозы, сшитой аддуктом эпихлоргидридина с полиэтиленоксидом при использовании 0,01 моль сшивающего реагента на 1 моль целлюлозы составляет 130–160 %, а ВУ немодифицированной целлюлозы равно 50 %. Водоудерживающая способность сшитой Na-КМЦ зависит от степени сшивки, степени замещения, типа или структуры сшивающего агента, соотношения сшивающего агента и целлюлозы и других факторов, варьируя которые можно получать полимеры с довольно широким спектром гидрофильности.

Авторы работы [43] исследовали химическое сшивание КМЦ с формальдегидом, диметилолэтилен- и диметилолдиоксиэтиленмочевиной. Лучшим из исследуемых сшивающих реагентов является формальдегид, с которым реакция химического сшивания протекает при комнатной температуре и степень набухания полученного продукта меняется пропорционально содержанию поперечно-связанных групп. Степень

набухания сшитых гранул КМЦ можно изменять в широких пределах (от 110 % до 850 %), изменяя соотношение COOH/COONa или содержание поперечно-связанных групп.

Известно [45], что равновесную степень набухания можно использовать как метод оценки степени сшивки Na-КМЦ. В работе [46] показано, что данная величина характеризует в основном только плотность распределения узлов в ограниченной области сшивания, неоднородность же и плотность распределения узлов сетки характеризует константа скорости набухания пленок сшитого эфира целлюлозы.

В работе [47] показано, что при действии на 20–30 %-ные водные растворы метил– и гидроксиэтилцеллюлозы γ–лучами или ускоренными электронами происходит межмолекулярная сшивка с образованием нерастворимого геля. Полученные гидрогели набухают в водных средах за счет поглощения воды. Исследовано влияние параметров радиации на степень сшивки и деструкции эфиров целлюлозы. Гидрогели относятся к биоразлагаемым материалам и подвергаются расщеплению под действием ферментов целлюлазы и микроорганизмов.

Э.И. Ларина с сотрудниками предложили способ получения нерастворимых пленок амида карбоксиметилцеллюлозы из водорастворимой Na-карбоксиметилцеллюлозы, основанный на реакции целлюлозогликолевой кислоты с диэтиламином, и исследовали их свойства [48]. Также они исследовали реакцию карбоксиметилцеллюлозы с этиленгликолем; выявили влияние содержания этиленгликоля в полученных пленках карбоксиметилцеллюлозы на прочность и эластичность пленок [49].

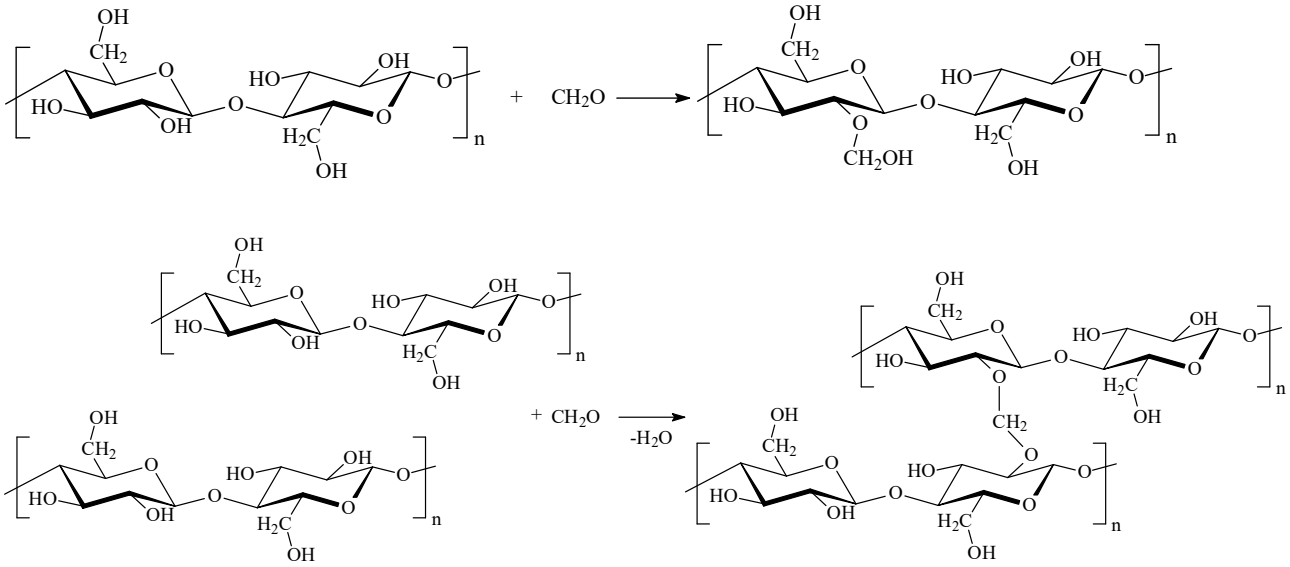
Известны работы, в которых показано положительное влияние сшивки различными реагентами на физические свойства тканей. Авторы работы [50] сульфонированные и исходные ткани из хлопка обрабатывали диметилолдиоксиэтиленмочевиной. С увеличением степени сульфонирования возрастали содержание N в обработанной ткани, несминаемость ткани и сохранение прочности в мокром состоянии.

В работах [51, 52] рассмотрено использование поликарбоновых кислот в качестве сшивающих средств для целлюлозных материалов. Показано, что малеиновая и итаконовая кислоты могут полимеризоваться непосредственно на ХБ-тканях в присутствии $K_2S_2O_8$ и придавать тканям несминаемость.

Основываясь на литературных данных о взаимодействии полифункциональных соединений, обусловливающих 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. Путь сшивающего реагента в клеточные оболочки древесины, по всей вероятности, аналогичен путям проникновения в древесину варочных растворов, т. е. по лучевым клеткам или сосудам через анатомические поры реагент проникает в полости клеток (люмены), а затем диффундируют через вторичную оболочку клеточной стенки к серединной пластинке и межклеточным углам. Если исходить из этого, сшивающие реагенты прежде всего должны вступать в контакт со вторичной оболочкой, наиболее богатой углеводными компонентами.

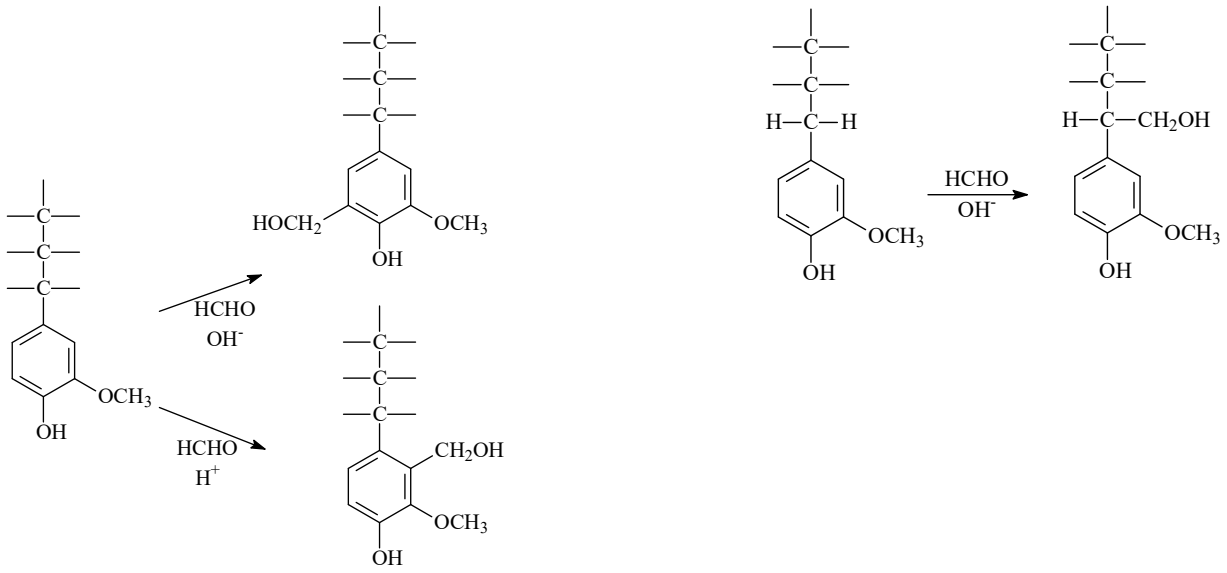
Обработка древесины полифункциональными соединениями, приводящая к образованию межмолекулярных мостичных связей между молекулами целлюлозы, повышает стойкость этого компонента к химическому воздействию, к окислительной деструкции и как бы блокирует клеточные оболочки [54]. Механизм химической реакции целлюлозы с формальдегидом был предложен впервые Минье Гийо, который считал, что взаимодействие формальдегида с полисахаридами осуществляется по реакции конденсации с отщеплением воды и образованием межмолекулярных поперечных связей. 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 [53]:



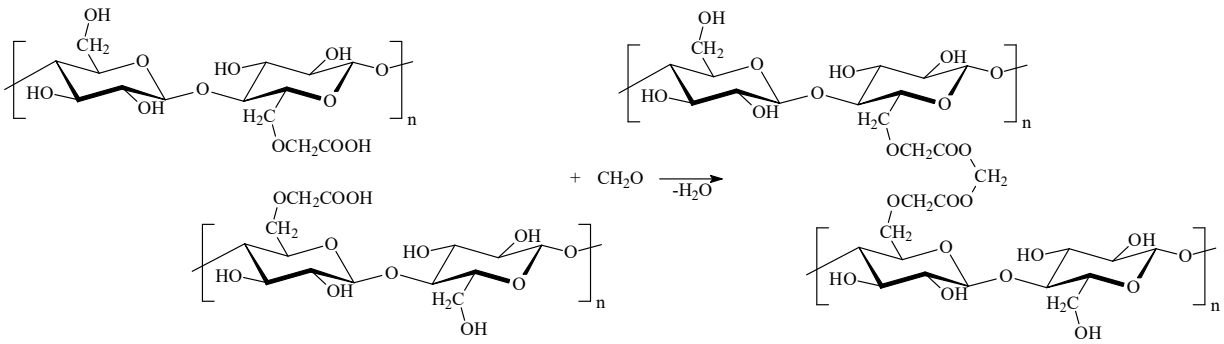
Все исследователи пришли к единому мнению относительно образования мостичных связей. Механизм сшивания заключается в том, что гидратированный формальдегид присоединяет протон и превращается в электрофильный радикал. Затем после отщепления воды возникает ион карбония, который вступает в реакцию с целлюлозой.

Имеются сведения о взаимодействии формальдегида с лигнином [54]. Считается, что при взаимодействии формальдегида с лигнином происходит его метилолирование. Метилольная группа может присоединяться к атомам 2 или 5 положения ароматического кольца или к атому углерода в альфа-положении боковой пропановой цепочки:



Имеются сообщения [55] о присоединении метилольной группы и к атому 6 ароматического кольца фенилпропановой единицы лигнина. Метилолирование лигнина повышает его реакционную способность, создает предпосылки для взаимодействия с другими компонентами реакционной смеси.

Тураев А.С. с сотрудниками изучали химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с формальдегидом [43]. КМЦ обрабатывали водой, а затем прибавляли раствор катализатора и сшивающего реагента. Известно, что Н–КМЦ не растворяется в воде, но набухает в ней. Порошки и гранулы Н–КМЦ набухают в воде на 380 и 500 % соответственно. Набуханию способствует равномерное распределение сшивающего агента, поэтому Н–КМЦ обрабатывали водой, а затем к суспензии Н–КМЦ в воде прибавляли раствор катализатора (HCl) и сшивающего реагента. Реакцию проводили при различных соотношениях Н–КМЦ/катализатор, Н–КМЦ/сшивающий реагент, при разных температуре и концентрации сшивающего реагента. В присутствии кислых катализаторов протекают две параллельные реакции: монофункциональное присоединение сшивающего реагента к КМЦ и поперечное сшивание КМЦ сшивающим реагентом:



Так же установлено, что химическое сшивание КМЦ протекает не только по гидроксильным группам, но и по карбоксильным группам. Скорость реакции при продолжительности ее до 3 ч изменяется незначительно, далее она заметно уменьшается. Это обусловлено уменьшением эффективной концентрации сшивающего реагента. С увеличением количества сшивающего агента увеличивается содержание как связанного, так и поперечно–связанного формальдегида. Химическое сшивание КМЦ принципиально меняет картину взаимодействия ее с водой. При взаимодействии с водой сшитой КМЦ стремление макромолекул расположиться на максимальном расстояние друг от друга ограничено поперечными связями, поэтому КМЦ представляет собой набухшую частицу. Степень набухания уменьшается с увеличением содержания поперечно–связанного формальдегида [43].

Петропавловским с сотрудниками было изучено набухание, оно связано двумя фазами [41]. Первая быстрая фаза связана с энергетическим взаимодействием с растворителем и переходом в высокоэластичное состояние, вторая – медленная – с перестройками надмолекулярной организации уже набухшего полимера в результате рассасывания напряжений и перехода молекул в устойчивое состояние. При набухании полимер переходит в так называемое высокоэластическое состояние, при котором возникает сегментальное движение, и величина сегмента (а, следовательно, и их число) определяется в пределе той их величиной (или числом), которое должно быть при бесконечном набухании, т. е. при растворении в данном растворителе и при данной температуре. Надо полагать, что эта медленная

стадия и будет определять скорость всего процесса набухания. В сшитом полимере переход при набухании из застеклованного в высокоэластическое состояние будет совершаться медленнее, чем в несшитом [41]. В сшитом полимере вторая стадия будет протекать очень медленно, но равновесие будет достигаться быстрее из–за ограничения конформации. Константа скорости увеличивается с ростом числа сшивок.

Г.А. Петропавловским была изучена реакция сшивания целлюлозы [56]. Он предполагал, что на основе реакции химического сшивания происходило изменение свойств аморфной части целлюлозы. В качестве сшивающего реагента использовали водный раствор диметилолмочевины, и катализатор– хлорид магния. После сшивки массу гидролизовали. Петропавловский сделал вывод, что если обработать целлюлозу водным раствором реагента, не проникающего в кристаллические блоки микрофибрилл целлюлозы, то реагент распространяется в аморфной части. Если этим реагентом будет бифункциональное соединение, способное к образованию мостичных связей, то будут образовываться мостичные связи. Так же Г.А. Петропавловский с сотрудниками изучали направленное изменение реакционной способности целлюлозы непосредственно при карбоксиметилирование [41]. В качестве сшивающего реагента использовали диметилолмочевину в виде 40 %–ной водной пасты, катализатор хлористый магний.

Возрастание вязкости растворов КМЦ объясняется увеличением массы молекул в результате сшивания, что подтверждено исследованием разбавленных растворов ее в 6 %–ным NaOH методом двойного лучепреломления в потоке. С увеличением степени сшивания наблюдается некоторое снижение вязкости растворов. Объясняется это, по–видимому, нарушением молекулярности раствора вследствие появления ассоциатов сшитых молекул.

Наблюдаемые при карбоксиметилировании сшитых целлюлоз эффекты связаны, вероятно, с тем, что давление набухания в

слабосшитых целлюлозах разрушает сравнительно слабые связи между блоками макромолекул в поперечном направлении. При этом увеличивается реакционная поверхность, более равномерно распределяются заместители в макромолекулах целлюлозы, что обеспечивает при более низкой степени замещения более высокую диспергируемость макромолекул в растворителе.

Было установлено, что карбоксиметиловые эфиры, полученные из слабосшитых целлюлоз, полностью растворяются в воде при более низкой степени замещения, чем эфир, полученный из исходной целлюлозы и образуют при этом значительно вязкие и прозрачные растворы [41].

В патенте Карманова А.П. описан способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [57]. В качестве исходного сырья использовали солому злаковых растений – овсяная, ржаная и пшеничная солома. Способ осуществляется следующим образом. Сырьё обрабатывали формальдегидом в присутствие щелочного катализатора гидроксида натрия. Затем сшитый продукт промывают водой и обрабатывают раствором, содержащим монохлоруксусную кислоту и гидроксид натрия. После карбоксиметилированный продукт отделяют, обрабатывают 0,1 н соляной кислотой для перевода карбоксильной группы в Н–форму, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают. Из полученных данных следует, что реакция поликонденсации с формальдегидом с образованием межмолекулярных поперечных связей происходит преимущественно за счет фенольных гидроксильных групп лигнина, находящихся в п–положении фенольного кольца. Содержание карбоксильных групп увеличивается в среднем до 2,2 раза. В результате процесса сшивки значительно повышается устойчивость образцов к действию водных и неводных сред. В настоящее время исследованы реакции сшивания КМЦ с этиленгликолем [49], диэтиламином [48], гексаметилентетрамином [58]. Их изучением занимались Ларина Э. И. с сотрудниками.

Как было показано, использование обработок реагентами, которые могут взаимодействовать с двумя гидроксильными группами целлюлозы и

других лигноуглеводных материалов, приводит к образованию высокомолекулярных композиций с трехмерной сетчатой структурой. Спектр используемых реагентов и образующихся в результате сшивания связей достаточно широк. В результате взаимодействия могут образовываться сложноэфирные, простые эфирные, ацетальные связи. Одним из наиболее доступных и изученных на целлюлозе сшивающих реагентов является формальдегид. Использование формальдегида интересно тем, что в результате взаимодействия образуются ацетальные связи, по природе идентичные C_1–O–C_4 в целлюлозе. Однако, использование сшивающих реагентов в процессе карбоксиметилирования древесины нуждается в дополнительных исследованиях.

1.5 Общая характеристика сорбентов на основе растительного сырья

Высокомолекулярные продукты карбоксиметилирования, имеющие в своем составе ионогенные группы, могут быть использованы в качестве сорбентов. Сорбентами называют твердые или жидкие вещества, способные поглощать газы, пары, растворенные вещества. Из твердых сорбентов наиболее широко используются материалы, обладающие большой удельной поверхностью – активированный уголь, силикагель, цеолиты, окись алюминия, а также синтетические ионообменные смолы [59–62]. Наряду с неорганическими сорбентами в последние годы наметилась тенденция к созданию различных порошковых и волокнистых сорбентов растительного происхождения.

Твердые пористые углеродные материалы человечество использовало с древнейших времен. В настоящее время их мировое производство приближается к миллиону тонн в год и продолжает нарастать [63].

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами стало одной из глобальных проблем, обусловленных их поступлением в окружающую среду как с промышленными сточными водами, так и рассеиванием с газовыми

выбросами. Рассеянные металлы способны концентрироваться в растениях, водоемах, почве, а затем с продуктами питания, питьевой водой и воздухом поступать в организм человека [64].

В связи с этим актуальна задача разработки сорбентов, способных эффективно извлекать ионы тяжелых металлов из водных сред.

Перспективными сорбентами для очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов являются отходы сельскохозяйственного производства, лесоперерабатывающей и лесохимической промышленности, поскольку они широко доступны и имеют низкую цену или совсем не имеют стоимости.

Однако такие сорбенты, как правило, обладают невысокими кинетическими характеристиками и сравнительно низкой сорбционной емкостью. Поэтому важным направлением создания новых сорбентов является поиск способа обработки полимеров на основе целлюлозы с целью сокращения времени сорбции и увеличения их сорбционной емкости. Известен ряд работ, в которых предлагаются различные методы обработки целлюлозосодержащих сорбентов, включая механические, физические, химические и физико-химические виды воздействий (мокрый размол, замораживание, плазменная активация, обработка полисульфидами натрия, окрашивание активными красителями, прививка аминокислотных остатков и т.д.) Перспективным направлением обработки сорбентов, в работе [64], является применение методов биотехнологии, а именно, использование ферментов и ферментных препаратов.

Из литературы известно, что водонерастворимую КМЦ с СЗ менее 0,4, а также сшитую КМЦ предлагают использовать в качестве «суперадсорбентов и ионообменников» [65]. Ионообменную целлюлозу применяют при фракционировании и очистке белков, включая ферменты. Диэтиламиноэтилцеллюлоза часто служит ионообменником при хроматографическом разделении. Карбоксиметилцеллюлозу применяют при хроматографии белков, включая некоторые вирусы и гормоны, а также при

разделении аминокислот в основной форме. Фосфаты целлюлозы в виде фильтрованной бумаги используют для разделения ионов таких металлов, как железо, медь, никель.

В последние годы возрос интерес к получению из растительного сырья энтеросорбентов и адсорбентов наружного применения для лечения ожогов, гнойных ран и использования в стоматологии [66]. Энтеросорбент на основе гидролизного лигнина (полифепан) наиболее хорошо сочетает сорбционную активность по отношению к широкому кругу токсикантов и микроорганизмов с практическим отсутствием противопоказаний к его применению. Аналогичные сорбенты могут быть получены и с использованием других источников растительного сырья.

Целью работы [67] было изучение способности модифицированной коры хвойных древесных пород (традиционно заготавливаемых на территории Сибири) извлекать катионы красителя из разбавленных водных растворов.

Волокнистые сорбенты, полученные на основе целлюлозы, оказались высокоэффективными для сорбции тяжелых металлов, извлечения металлов платиновой группы, при концентрировании индикаторных количеств радионуклидов [68]. Для эффективного концентрирования и удаления тяжелых и радиоактивных металлов из водных сред предложен ряд способов получения целлюлозно-неорганических сорбентов на основе древесной целлюлозы и гидроксидных, сульфидных и ферроцианидсодержащих материалов [69, 70].

В работе [71] разработан способ получения сорбента для очистки сточных вод от тяжелых металлов, согласно которому древесные опилки обрабатывают раствором 1-(2-оксиэтил)-4,5,6.7,-тетрагидроиндола в соотношении 1 : (0,01–0,1). Способ позволяет достичь 95,9–96,4 %-иой степени очистки по железу и хрому. Обменная емкость сорбента по железу составляет 1,44 г/г, а по хрому – 0,72 г/г.

Также известен способ получения сорбента из корковой части коры ели и сосны путем ее измельчения и экстрагирования горячей водой для

удаления водорастворимых компонентов. Процесс сорбции вели в динамическом режиме. Особенно эффективен предлагаемый способ для очистки стоков от соединений Cr(VI), т.к. в нем отсутствует стадия предварительного восстановления Cr(VI) в Cr(III), которая является самой затратной операцией во всей системе очистки от указанного иона. Степень очистки по Cr(VI) составила 99,9 %, фильтрат соответствовал требованиям ПДК по Cr(VI) и Cr(III) [72]. Показана возможность определения микрограммовых количеств хрома(III) и хрома(VI) сорбционно-каталитическим методом [73].

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды [74, 75]. Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ. Понятие "нефтепродукты" в гидрохимии условно ограничивается только углеводородной фракцией (алифатические, ароматические, алициклические углеводороды).

Большие количества нефтепродуктов поступают в поверхностные воды при перевозке нефти водным путем, со сточными водами предприятий нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности, с хозяйственно-бытовыми водами. Некоторые количества углеводородов поступают в воду в результате прижизненных выделений растительными и животными организмами, а также в результате их посмертного разложения.

В настоящее время имеется значительный арсенал методов ликвидации поверхностных загрязнений воды. Сейчас в мире при ликвидации разливов нефти предлагается использовать около двух сотен сорбентов, которые можно классифицировать по разным признакам [76]. Остро стоит вопрос о целесообразности организации сорбентов из отходов сельскохозяйственного производства, лесоперерабатывающей и лесохимической промышленности, что позволит не только оперативно решать

экологические проблемы, связанные с нефтяным разливами, но и принесет существенную экономическую прибыль [77–79].

Все сорбенты можно разделить на две группы: синтетические и полученные на основе растительного сырья. Все большую популярность приобретают сорбенты на основе растительного сырья. Это связано с тем, что в данном случае отпадает необходимость получать сорбент из низкомолекулярных веществ с одной стороны, и появляется возможность в качестве сырья использовать отходы лесоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства с другой. Сорбенты на основе растительного сырья по сравнению с синтетическими аналогами, обладают меньшими значениями сорбционной емкости, но остаются в выигрыше за счет гораздо меньшей стоимости.

2 Способы получения и исследования продуктов модифицирования древесины

2.1 Подготовка и очистка химических реагентов

Использовали NaOH, $ClCH_2OONa$, параформ, фталевый и малеиновый ангидриды квалификации х.ч. Этанол, пропанол-2, ацетон и другие используемые в работе растворители предварительно очищали по методикам, приведенным в [80]. Температуры кипения отличались от описанных в литературе на 0,5–1 ºС.

2.2 Характеристика исходного растительного сырья

В качестве объекта исследования нами использованы воздушно-сухие опилки древесины осины *Populus tremula* (фракция 0,315–0,635 мм), с содержанием целлюлозы 45 %, лигнина 22 % (литературные данные: целлюлоза 46,3 %, лигнин 21,8 % [32]) и опилки древесины сосны *Pinus Silvestris* (0,315–0,635 мм), с содержанием целлюлозы 49 %, лигнина 27 % (литературные данные: целлюлоза 52,2 %, лигнин 26,3 % [32]).

2.3 Методика делигнификации древесины смесью $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$

Навеску 5 г опилок древесины осины и сосны подвергали обработке водным раствором, содержащим 24,5 % уксусной кислоты, 6,4 % пероксида водорода и 2 % серной кислоты в колбе объемом 250 мл при 100 ºС, термостатировали определенное время. Для последующего анализа твердый продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и отсутствия реакции на пероксиды по титанил сульфату, затем продукт сушили при 105 ºС до постоянной массы. Для дальнейшего модифицирования к реакционной колбе добавляли 40 %-ный водный раствор NaOH до нейтральной реакции, затем твердый продукт отфильтровывали [32].

2.4 Методики определения целлюлозы, лигнина в образцах исходной и делигнифицированной древесины

Для проведения реакции использовали воздушно-сухую (влажность 6 %) древесину осины и сосны в виде опилок фракцией 0,315–0,635 мм. Анализ растительного сырья проводили по известным методикам: влажность определяли высушиванием [81, 82], содержание целлюлозы – азотно-спиртовым методом [81, 83].

Определение лигнина с 72 %–ной серной кислотой в модификации Комарова [81, 83].

2.5 Модифицирование древесины раствором формальдегида

В коническую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 5 г древесины, приливали 35 мл изопропилового спирта, 16 мл раствора формальдегида с концентрацией 30 %, затем добавляли 17 мл серной кислоты 0,003 М, перемешивали и термостатировали при температуре 40 °С в течении 3 ч.

2.6 Методика карбоксиметилирования исходной и модифицированной древесины

Навеску 5 г опилок древесины помещали в фарфоровую ступку, к опилкам прибавляли 2,91 г предварительно измельченного гидроксида натрия, и энергично растирали в ступке пестиком. Затем добавляли 35 мл изопропилового спирта, ещё раз хорошо растирали и помещали в коническую колбу емкостью 250 мл, которую термостатировали при 60 °С в течение 2 ч.

После этого смесь из реакционной колбы переносили в фарфоровую ступку, добавляли 4,24 г монохлорацетата натрия, тщательно растирали пестиком до получения однородной массы. Затем смесь переносили в реакционную колбу и термостатировали при 60 °С в течение 1 ч.

Полученный продукт отмывали 70 %-ным этиловым спиртом, добавляя для нейтрализации 90 %-ную уксусную кислоту, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину, затем отмывали 70 %-ным этиловым спиртом до отрицательной реакции на хлорид ионы с раствором нитрата серебра, затем сушили на воздухе [84–86].

2.7 Получение продуктов карбоксиметилирования в Н-форме

Продукты карбоксиметилирования промывали кислотным реагентом состоящим из: 25 мл концентрированной соляной кислоты, 900 мл этилового спирта и 270 мл дистиллированной воды: 10–15 г Na-КМЦ и 200 мл кислотного реагента помещали в колбу Эрленмейера на 500 мл и встряхивали в течение 3–4 ч. Суспензию КМД в кислотном реагенте фильтровали, осадок промывали 70 %-ным этанолом до нейтральной реакции по метилоранжу и высушивали на воздухе [87, 88].

2.8 Ацилирование продуктов карбоксиметилирования древесины фталевым и малеиновым ангидридами

Навеску 5 г карбоксиметилированной древесины помещали в круглодонную колбу на 250 мл, добавляли сшивающий реагент (5,38 г фталевого ангидрида или 3,56 г – малеинового), предварительно растворенный в 50 мл ацетона, и 1 мл концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. Реакцию проводили при температуре кипения растворителя (56 °С) и продолжительности 3 ч. По окончании реакции полученный продукт отфильтровывали, подвергали нагреванию в сушильном шкафу в течение 1 ч при 105 °С и промывали ацетоном до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу.

2.8.1 Методика гидролиза модифицированных продуктов карбоксиметилирования

Навеску модифицированного продукта массой ~ 0,3–0,4 г помещали в колбу на 250 мл, добавляли 15 мл 70 %-ного этанола и оставляли на 10 мин. Приливали 200 мл кипяченой дистиллированной воды, 3,4 мл 1,5 н раствора гидроксида натрия и кипятили в колбе с обратным холодильником в течение определенного времени.

2.9 Исследование свойств продуктов карбоксиметилирования древесины

2.9.1 Определение содержания карбоксиметильных групп и растворимости продуктов

Определение содержания карбоксиметильных групп проводили методом кондуктометрического титрования по методике описанной в [89].

По полученным данным строили зависимость, и содержание карбоксиметильных групп определяли по формуле:

$$КМГ,\% = \frac{(V_2 - V_1)\cdot N \cdot 59}{g \cdot 1000} \qquad (2.1)$$

где V_1 – точка, в которой заканчивается титрование добавленной к раствору щелочи и начинается титрование карбоксиметильных групп, мл;

V_2 – точка, где заканчивается титрование карбоксиметильных групп и начинает титроваться избыток щелочи, мл;

N – концентрация кислоты, г-экв/л;

59 – эквивалент карбоксиметильных групп;

g – масса навески, г.

Растворимость продуктов карбоксиметилирования древесины осины и сосны определяли по известной методике [90].

2.9.2 Выделение модифицированной целлюлозы из модифицированной древесины

Целлюлозу, карбоксиметилированную в составе древесины, выделяли из продуктов модифицирования 15 %-ной надуксусной кислотой [91].

В конической колбе на 250 мл с обратным холодильником кипятили в течение 15 мин на водяной бане 5,0 г древесины с 250 мл 15 %-ного раствора надуксусной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали 70 %-ным этанолом от кислоты (по титанилсульфату). Продукт промывали 100 мл горячей смеси этанола с ацетоном (1:1) и сушили до постоянной массы.

2.9.3 Определение степени полимеризации карбоксиметилцеллюлозы

Навеску массой 0,02 г, взятой с погрешностью ±0,0002 г, переносили в бюкс вместимостью 50 мл, добавляли 10 мл раствора кадоксена (содержащего 6 % кадмия, 28 % этилендиамина), термостатировали в течение суток при температуре 4 °С. Измеряли время истечения раствора кадоксена и растворов продуктов в кадоксене на вискозиметре ВПЖ-3. Расчет степени полимеризации проводили по следующим формулам:

1) Относительная вязкость : $\eta_{отн} = \frac{\tau_{р-ра}}{\tau_{р-ля}}$,

где $\tau_{р-ра}$ - время истечения раствора, с, $\tau_{р-ля}$ - время истечения раствора кадоксена, с.

2) Удельная вязкость: $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$

3) Приведенная вязкость: $[\eta] = \frac{\sqrt{(1+1.8\eta_{уд})} - 1}{0{,}9c}$,

где с – массовая концентрация NaКМЦ в растворе кадоксена, г/100 мл.

4) Степень полимеризации: $P = \left(\frac{[\eta]}{K'} \right)^{1/\alpha}$,

где K' = 0,54 – константа Хаггинса, α = 0,84 – константа уравнения Марка-Куна (для расчета КМЦ) [92].

2.9.4 Проведение ИК–спектроскопического исследования

Спектры поглощения образцов в ИК области снимали на спектрометре Infralum FT-801 в интервале частот 550–4000 $см^{-1}$ в соответствии с методикой, приведенной в [88]. В качестве иммерсионной среды использовали бромистый калий квалификации «х. ч.». Навеску исследуемого соединения в количестве 2 мг растирали с 300 мг бромида калия в агатовой ступке; таблетки прессовали под давлением 100 $кг/см^2$.

2.10 Изучение сорбционных свойств модифицированных продуктов

2.10.1 Определение удельной поверхности

Удельную поверхность определяли по методике [93]. Навеску образца модифицированной древесины массой 1 г заливали 100 мл исходного раствора метиленовой сини 40 мг/л, выдерживали 24 ч, отфильтровывали и отмывали дистиллированной водой в количестве, необходимом для доведения объема отработанного раствора до исходного. Затем измеряли оптическую плотность отработанного раствора при длине волны 670 нм и толщине поглощающего слоя 3 мм, раствор сравнения – дистиллированная вода. Концентрацию метиленовой сини в отработанном растворе определяли по градуировочному графику. Удельную поверхность $S_{уд}$ ($м^2$/кг абсолютно сухого образца) вычисляли по формуле:

$$S_{óä} = \frac{(c_0 - c_i) \cdot V \cdot 1{,}05}{m}$$

где c_0 – концентрация исходного раствора метиленовой сини, мг/л; c_i – концентрация отработанного раствора, определенная по калибровочному графику, мг/л; V – объем раствора метиленовой сини, взятый для анализа, мл; m – масса измельченного образца, г; 1,05 – поверхность, на которой адсорбируется 1 мг метиленовой сини, м^2.

2.10.2 Определение концентрации ионов Fe (III), Cr (VI)

Навеску сорбента заливали исходным раствором хлорида железа $FeCl_3$ или триоксида хрома CrO_3 с известной концентрацией, выдерживали определенное время (24 ч) и отфильтровывали. Остаточную концентрацию ионов железа определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой, а ионов хрома – фотоколориметрически с дифенилкарбазидом по градуировочным графикам.

Построение градуировочного графика для определения концентрации ионов Fe (III). Для построения градуировочного графика готовили серию из пяти растворов хлорида железа с содержанием Fe (III) 0.004, 0.008, 0.012, 0,016, 0,02 мг/мл. В колбу на 50 мл помещали определенное количество исходного раствора хлорида железа, добавляли 10 мл дистиллированной воды, 1 мл 1 М раствора серной кислоты, 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Содержимое колб разбавляли дистиллированной водой до метки, перемешивали и измеряли оптическую плотность при длине волны 490 нм и толщине поглощающего слоя 10 мм, раствор сравнения – дистиллированная вода. По полученным данным строили градуировочный график зависимости оптической плотности (D) от концентрации (С, мг/мл).

Построение градуировочного графика для определения концентрации ионов Cr (VI). Для построения градуировочного графика готовили серию из пяти растворов $K_2Cr_2O_7$ с концентрациями ионов Cr (VI) 0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008, 0,001 мг/мл. В колбу на 100 мл помещали определенное

количество исходного раствора бихромата калия, добавляли 20 мл дистиллированной воды, 2 мл 3 М раствора серной кислоты, 1 мл 0,25 %-ного водно-ацетонового раствора дифенилкарбазида. Содержимое колб разбавляли дистиллированной водой до метки и фотометрировали при длине волны 540 нм и толщине поглощающего слоя 10 мм, раствор сравнения – дистиллированная вода. По полученным данным строили градуировочный график зависимости оптической плотности (D) от концентрации ионов Cr (VI) [94].

Десорбция ионов Fe (III) и Cr (VI). Десорбцию определяли по методу, предложенному в работе [95]. Навеску сорбента после сорбции заливали 20 мл дистиллированной воды и оставляли на одни сутки, после чего отфильтровывали и в фильтрате определяли содержание Fe (III) или Cr (VI) по градуировочным графикам. Под действием воды в раствор переходят слабосвязанные ионы. Замещаемые и обменные ионы определяли под действием 1 М раствора ацетата аммония. Ход определения аналогичен первому. Прочносвязанные ионы определяли действием 1 М раствора соляной кислоты.

Качественное определение Cr(III). Присутствие ионов Cr(III) проверяли по образованию фиолетовых комплексов с ЭДТА [96]. Брали 10 мл исследуемого раствора, добавляли 2 мл 5 %-ного раствора ЭДТА, 4–5 капель фенолфталеина и нейтрализовали 50 %-ным раствором аммиака до появления бледно-розовой окраски. Затем добавляли 5 мл уксусной кислоты (2М), 10 мл воды и кипятили в течение 5 мин. Появление фиолетовой окраски свидетельствовало о наличии ионов Cr(III).

2.10.3 Методика сорбции нефти

Сорбционную емкость полученных продуктов оценивали как отношение массы поглощенной нефти к массе сорбента, которую определяли по результатам взвешивания чашки с водой, нефтью и чашки с водой, нефтью

и адсорбентом, который целиком поглощает всю разлитую по поверхности нефть [97, 98].

Результаты экспериментов получены не менее чем из трех параллельных определений и обработаны стандартными статистическими методами [80].

3 Исследование влияния предварительной обработки смесью $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2SO_4 – H_2O$ на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины

В последние годы появилось много работ в области химии древесины, основным направлением которых является поиск новых методов и подходов химического модифицирования растительного сырья без его предварительного разделения на основные компоненты. На кафедре органической химии АлтГУ на протяжении последних лет проводятся работы, направленные на изучение состава и свойств продуктов модифицирования растительного сырья в полимерные композиции без предварительного разделения на отдельные компоненты. В частности, показано, что при карбоксиметилировании различных видов растительного сырья (древесина различных пород и однолетние растения) образуются водорастворимые продукты, содержащие в своем составе карбоксиметиловые эфиры всех ее основных компонентов – целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз [18]. Осуществление карбоксиметилирования возможно как суспензионным [99], так и твердофазным способами [100]. Полученные продукты могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства.

При карбоксиметилировании растительного сырья лимитирующей является стадия диффузии реагента к реакционным центрам. Поэтому очень важной для получения продуктов с максимальным содержанием карбоксиметильных групп, при сохранении высокой СП карбоксиметилцеллюлозы в составе карбоксиметилированной древесины, является стадия предварительной обработки. На этой стадии происходит не только увеличение доступности реакционноспособных групп, но и значительная деструкция, как межкомпонентных связей, так и самих компонентов. В результате получаются продукты, которые образуют низковязкие растворы, что снижает область их использования.

Для получения продуктов с наименее деструктированными компонентами можно провести предварительную обработку растительного сырья смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4, которая приводит к частичной делигнификации растительного сырья и в последующем к получению более высокомолекулярных продуктов карбоксиметилирования по сравнению с неделигнифицированной древесиной.

В СибГТУ и НИИ «Химии и химической технологии» СО РАН разработаны и запатентованы новые способы получения волокнистых продуктов из опилок и стружек осины, березы, пихты, лиственницы. Осуществлен подбор условий каталитической делигнификации указанных пород древесины, обеспечивающих получение с достаточно высоким выходом (44–48 % мас.) волокнистых продуктов с низким содержанием остаточного лигнина. Предложено получать химически чистую наименее деструктированную целлюлозу при следующих условиях делигнификации: начальная концентрация H_2O_2 в растворе 4,2–6,4 % масс., концентрация уксусной кислоты – 21,8–28 %, гидромодуль 10–15, продолжительность 2–3 ч, концентрация катализатора – 2 % масс. H_2SO_4 [32].

3.1 Свойства древесины, обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4

Исследование свойств древесины осины, сосны и продуктов ее карбоксиметилирования после обработки ее смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 проводили в различных условиях. Соотношение компонентов делигнифицирующей смеси: 6,4 % H_2O_2, 2 % H_2SO_4, 24,5 % CH_3COOH температура делигнификации – 100 °С. Изучено влияние жидкостного модуля (ЖМ) предварительной обработки на выход твердого остатка и содержание основных компонентов (целлюлоза, лигнин), а также на свойства продуктов карбоксиметилирования. Содержание целлюлозы определяли по Кюршнеру [83], а лигнин по Комарову [83]. В продуктах карбоксиметилирования

определяли содержание карбоксиметильных групп и оценивали степень полимеризации выделенной из них КМЦ. Результаты представлены в таблицах 1, 2.

С увеличением жидкостного модуля уменьшается выход твердого остатка из древесины осины. При увеличении жидкостного модуля выше 5 выход делигнифицированного остатка практически не изменяется и составляет 58–59 %. Содержание целлюлозы в сухом остатке возрастает с увеличением жидкостного модуля делигнифицирующей смеси. Однако содержание лигнина практически во всех полученных образцах остается достаточно высоким (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние жидкостного модуля на выход и состав продуктов делигнификации древесины осины после предобработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 (продолжительность обработки 15 мин, температура 100 °С)

Жидкостный модуль	Выход, % Δ±1	Целлюлоза, % Δ±1	Лигнин, % Δ±1
2	71	63	11
3	65	67	18
5	58	67	20
10	58	72	10
15	59	72	12
20	59	78	14

С увеличением жидкостного модуля уменьшается выход твердого остатка из древесины сосны. Содержание целлюлозы в нем возрастает, а содержание лигнина уменьшается (табл. 2).

Сравнение данных таблиц 1 и 2 показывает, что выход сухого остатка (продукта делигнификации) после предварительной обработки древесины

сосны смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 выше, чем при обработке древесины осины. Массовая доля целлюлозы в древесине осины, после ее обработки делигнифицирующей смесью в целом выше, чем в древесине сосны, обработанной в аналогичных условиях, а содержание лигнина, наоборот, выше в древесине сосны. Полученные результаты свидетельствуют о более трудном протекании делигнификации в данных условиях для древесины сосны.

На примере древесины осины была изучена продолжительность предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 при жидкостных модулях 3 и 5 на состав твердого остатка (табл. 3–4).

Таблица 2 – Влияние жидкостного модуля на выход и состав продуктов делигнификации древесины сосны после предобработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 (продолжительность обработки 15 мин, температура 100 °С)

Жидкостный модуль	Выход, % Δ±1	Целлюлоза, % Δ±1	Лигнин, % Δ±1
2	95	51	26
3	83	59	22
5	73	59	16
10	79	60	14
15	83	64	10
20	78	65	14

Таблица 3 – Влияние продолжительности предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 (ЖМ 3, температура 100 °С) на выход и состав продуктов делигнификации древесины осины

Продолжительность, мин.	Выход, % Δ±1	Целлюлоза, % Δ±1	Лигнин, % Δ±1
15	65	67	18
30	63	71	20
60	63	60	20

Таблица 4 – Влияние продолжительности предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 (ЖМ 5, температура 100 °С) на выход и состав продуктов делигнификации древесины осины

τ, мин	Выход, % Δ±1	Целлюлоза, % Δ±1	Лигнин, % Δ±1
15	58	68	21
30	57	73	11
60	54	80	8
90	50	79	9

Увеличение продолжительности обработки приводит к снижению выхода твердого остатка, увеличению содержания целлюлозы и уменьшению лигнина в нем (табл. 4).

3.2 Свойства продуктов карбоксиметилирования из древесины, делигнифицированной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4

Продукты из древесины, обработанной делигнифицирующей смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4, карбоксиметилировали в среде изопропилового спирта. При этом условия стадии щелочной обработки были постоянны: температура – 60 °С; продолжительность – 2 ч.

Приведенные в таблице 5 данные свидетельствуют о том, что изменение жидкостного модуля предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 влияет на все исследованные свойства продуктов карбоксиметилирования древесины осины.

Таблица 5 – Влияние жидкостного модуля предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2SO_4 – H_2O на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (КМД* – без предобработки) (Предварительная обработка: τ – 15 мин, Т – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч, Т – 60 °С; карбоксиметилирование: τ – 1 ч, Т – 60 °С)

Жидкостный модуль	Выход, % Δ±1	КМГ, % Δ±0,6	Раствори–мость, % Δ±1	$\eta_{отн}$ (6% NaOH) Δ±0,01	СП* Δ±20
КМД**	111	9,2	42	1,11	830
2	42	8,6	21	1,36	570
3	69	11,3	45	1,36	1150
5	76	14,8	68	1,31	690
10	76	15,9	74	1,17	910
15	69	14,4	81	1,08	1000
20	72	14,9	74	1,17	820

τ – продолжительность, Т – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, СП* – условная СП (пояснения см. в тексте), ** – образец, полученный без предобработки

Повышение ЖМ предобработки выше 5 существенно не влияет на выход, растворимость, содержание КМГ. Максимальное содержание КМГ найдено в КМД сосны при ЖМ 5.

Исследование вязкостных свойств растворов полученных продуктов дает информацию о структурных превращениях полученных продуктов. Продукты карбоксиметилирования древесины осины растворимы в растворе кадоксена на 98–100 %. Данные об СП свидетельствуют, что предварительная

обработка смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 в целом оказывает благоприятное воздействие на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины осины. Очевидно, проведение такой предварительной обработки приводит к частичному разрушению лигноуглеводных связей, окислению лигнина, деструкции гемицеллюлоз и удалению этих легкорастворимых продуктов из системы. Остаток, который подвергается карбоксиметилированию, представляет собой целлюлозонасыщенный субстрат. Причем, как показывают значения СП для КМЦ, выделенной из полученных продуктов, предварительная обработка делигнифицирующей смесью не приводит к значительной деструкции целлюлозы. Отдельно следует сказать о таком параметре, который мы обозначили как «условная СП». Для исследованных образцов карбоксиметилированной древесины общепринятое понятие степени полимеризации (СП) не имеет смысла, т.к. мы имеем дело с полимерной композицией, которая наряду с карбоксиметилированной целлюлозой содержит также и карбоксиметилированные лигнин и гемицеллюлозы. Поэтому правильнее сравнивать значения вязкостей щелочных или кадоксеновых растворов. Однако, для относительного сравнения со значениями СП стандартных образцов карбоксиметилированной целлюлозы, мы ввели термин «условная СП», которая посчитана из допущения, что весь полученный продукт представляет собой карбоксиметилцеллюлозу, хотя, как уже отмечалось выше, это не так.

Приведенные в таблице 5 значения «условной СП» свидетельствуют о сохранении полимерной цепи целлюлозы.

В таблице 6 представлены результаты по исследованию свойств продуктов карбоксиметилирования древесины сосны в зависимости от жидкостного модуля стадии предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4.

Приведенные в таблице 6 данные свидетельствуют о том, что изменение жидкостного модуля предварительной обработки смесью

CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 влияет на все исследованные свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны.

В целом при повышении жидкостного модуля предварительной обработки с 2 до 5 увеличивается содержание карбоксиметильных групп в продукте реакции. Дальнейшее увеличение приводит к уменьшению этого параметра. В целом СП с увеличением ЖМ практически не изменяется.

Таблица 6 – Влияние жидкостного модуля предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства карбоксиметильных производных древесины сосны (Предварительная обработка: τ – 15 мин, Т – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч, Т – 60 °С; карбоксиметилирование: τ – 1 ч, Т – 60 °С)

Жидкостный модуль	Выход, % Δ±1	КМГ, % Δ±0,6	Растворимость, % Δ±1	СП Δ±20
–**	117	10,2	21	800
2	86	6,2	24	370
3	80	12,1	28	570
5	72	24,8	35	650
10	71	11,6	38	660
15	83	9,4	49	670
20	84	10,3	39	620
τ – продолжительность, Т – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, ** – образец , полученный без предобработки				

Изучено влияние продолжительности предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 при жидкостных модулях 3 и 5 на свойства продуктов карбоксиметилирования (на примере древесины осины) (табл. 7–8).

Таблица 7 – Влияние продолжительности предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (Предварительная обработка: ЖМ – 3, Т – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч, Т – 60 °С; карбоксиметилирование: τ – 1 ч, Т – 60 °С)

τ, мин	Выход, % Δ±1	КМГ, % Δ±0,6	Растворимость, % Δ±1	$\eta_{отн}$ (6% NaOH) Δ±0,01	СП* Δ±20
15	69	11,3	45	1,36	1150
30	73	13,2	60	1,37	1150
60	67	16,8	62	1,24	530
τ – продолжительность, Т – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, *СП – условная СП (пояснения см. в тексте)					

Таблица 8 – Влияние продолжительности предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (Предварительная обработка: ЖМ – 5, Т – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч, Т – 60 °С; карбоксиметилирование: τ – 1 ч, Т – 60 °С)

τ, мин	Выход, % Δ±1	КМГ, % Δ±0,6	Растворимость, % Δ±1	$\eta_{отн}$ (6% NaOH) Δ±0,01	СП* Δ±20
15	72	14,9	74	1,17	690
30	64	12,2	59	1,39	1540
60	66	12,9	56	1,45	1750
90	57	11,1	80	1,35	1650
τ – продолжительность, Т – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, *СП – условная СП (пояснения см. в тексте)					

Увеличение продолжительности предварительной обработки приводит к немонотонному снижению содержания карбоксиметильных групп в продуктах карбоксиметилирования. Однако характеристическая вязкость

кадоксеновых растворов (и условная СП) остаются на достаточно высоком уровне.

Таким образом, проведение предварительной обработки древесины осины смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 при жидкостном модуле 5 в течение 60 мин, приводит к получению сухого остатка с максимальным содержанием целлюлозы (80 %) и минимальным содержанием лигнина (8 %). При проведении карбоксиметилирования предварительно обработанной древесины делигнифицирующей смесью, в случае древесины осины образуются продукты с более высокими значениями условной вязкости, чем из древесины сосны.

3.3 ИК-спектроскопические исследования продуктов карбоксиметилирования из древесины, делигнифицированной смесью $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$

Проведено ИК-спектроскопическое исследование образцов исходной древесины, древесины, подвергнутой предварительной обработке смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 и карбоксиметилированной древесины, после предварительной обработки. ИК-спектры представлены на рисунках 1–3.

В ИК–спектрах образцов карбоксиметилированной древесины сосны, по сравнению с исходной и подвергнутой предобработке, содержатся одинаковые характеристичные полосы, отличающиеся по интенсивности.

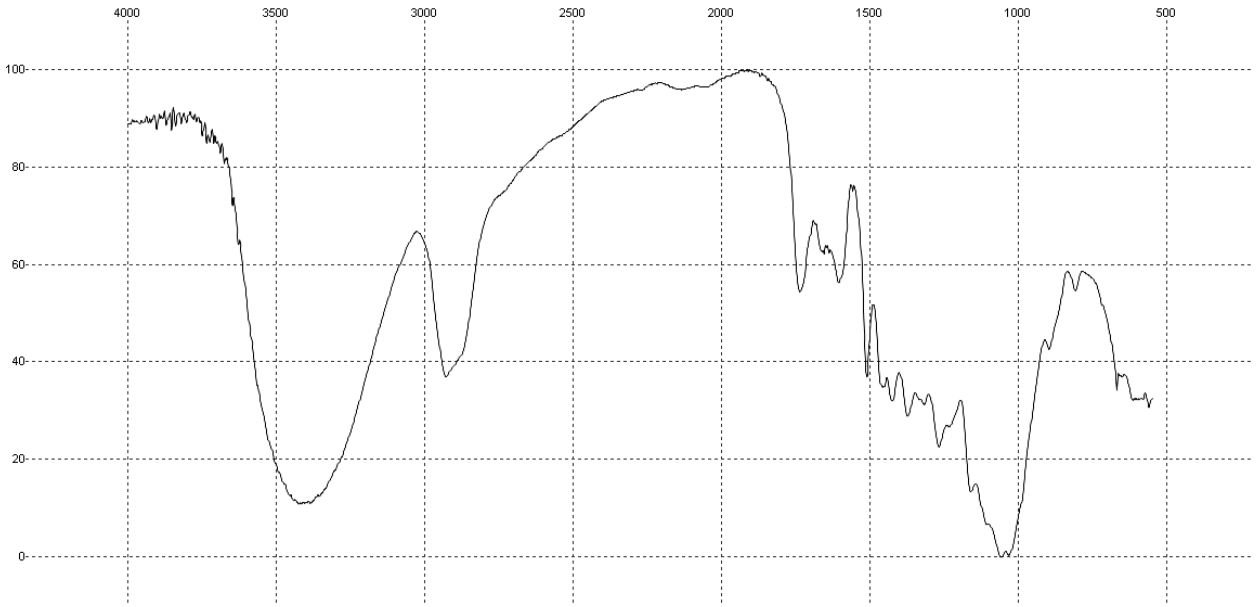


Рисунок 1 – ИК – спектр древесины сосны

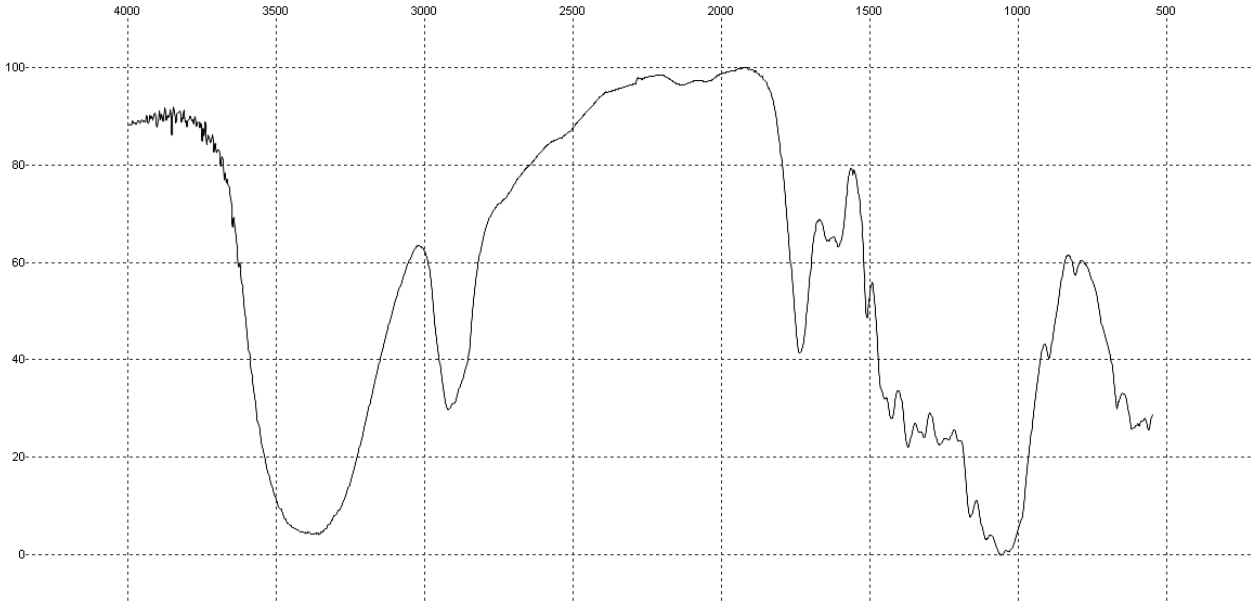


Рисунок 2 – ИК – спектр древесины сосны, предварительно обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 при ЖМ 5

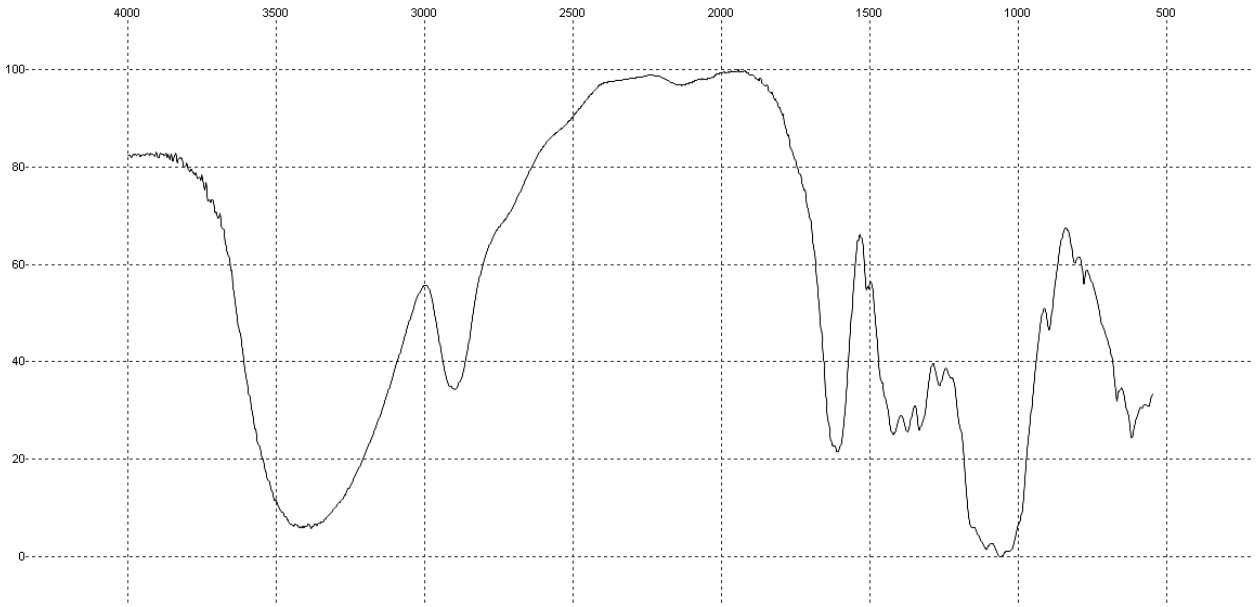


Рисунок 3 – ИК – спектр КМД из древесины сосны, предварительно обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 при ЖМ 5

В области 3500–3300 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям ОН–групп, наблюдается увеличение интенсивности в предобработанном образце, а в карбоксиметилированном – незначительное снижение. Это можно объяснить тем, что в предобработанном образце лигнин деструктирует и переходит в раствор. В карбоксиметилированном – гидроксильные группы замещаются на карбоксиметильные.

В области 3100–2700 $см^{-1}$ лежат полосы валентных колебаний алифатических и ароматических С–Н групп.

Полоса в области 1742–1688 $см^{-1}$ характеризует валентные колебания С=О групп, что свидетельствует о сохранении межмолекулярных связей между гемицеллюлозами и лигнином, а также наличие СООН групп уроновых кислот, которые не омыляются, вследствие проведения модифицирования в сравнительно мягких условиях обработки щелочью и безводной среде. Скелетным колебаниям ароматического кольца в лигнине соответствуют полосы в области 1550–1500 $см^{-1}$.

В образце после предобработки интенсивность полос в области 1742–1688 $см^{-1}$ и 1550–1500 $см^{-1}$ уменьшаются, по сравнению с исходной

древесиной в связи с растворением продуктов деструкции лигнина. В карбоксиметилированном образце также наблюдается снижение интенсивности полосы в области 1550–1500 $см^{-1}$ по сравнению с предобработанным, за счет дальнейшей деструкции лигнина в процессе карбоксиметилирования. Интенсивность полосы в области 1742–1688 $см^{-1}$ увеличивается за счет замещения гидроксильных групп на карбоксиметильные.

3.4 Изучение условий реакции карбоксиметилирования древесины, предварительно обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4

Исследование влияния продолжительности предварительной обработки при жидкостном модуле 5 на свойства продуктов реакции карбоксиметилирования древесины осины, показало, что с одной стороны, получены продукты с более низкими значениями карбоксиметильных групп (чем при проведении предобработки при жидкостном модуле 3) и с увеличением продолжительности предобработки происходит их уменьшение. С другой стороны, полученные продукты обладают более высокими значениями вязкостей щелочных растворов.

Проведенные исследования по изучению влияния продолжительности предварительной обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 позволили выбрать условия проведения данной обработки с целью дальнейшего изучения реакции карбоксиметилирования древесины осины. В качестве таких условий были выбраны следующие: продолжительность предварительной обработки – 60 мин, жидкостный модуль – 5.

Изучено влияние условий проведения реакции карбоксиметилирования древесины осины, предварительно подвергнутой обработке смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства получаемых продуктов (табл. 9, 10).

Результаты, представленные в таблице 9 свидетельствуют о том, что увеличение продолжительности реакции карбоксиметилирования с 15 до 90 мин приводит к повышению содержания карбоксиметильных групп и снижению вязкости щелочных растворов. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к снижению содержания карбоксиметильных групп. Уменьшение вязкости и увеличение растворимости свидетельствует о деструкции карбоксиметилпроизводных древесины осины.

В таблице 10 представлены данные по изучению влияния температуры реакции карбоксиметилирования на свойства карбоксиметильных производных древесины осины.

Таблица 9 – Влияние продолжительности реакции карбоксиметилирования на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (предварительная обработка: жидкостный модуль – 5, τ – 60 мин, Т – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч., Т – 60°С; карбоксиметилирование: Т – 60 °С)

τ, мин	Выход, % Δ±1	КМГ, % Δ±0,6	Растворимость, % Δ±1	$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) Δ±0,01	СП* Δ±20
15	62,8	11,9	50	1,50	1920
30	58,3	12,5	54	1,50	1850
60	65,5	12,9	56	1,45	1820
90	73,0	14,8	68	1,43	1510
120	55,2	10,1	75	1,31	–
τ – продолжительность, Т – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, *СП – условная СП (пояснения см. в тексте)					

Таблица 10 – Влияние температуры реакции карбоксиметилирования на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (предварительная обработка: ЖМ – 5, τ – 60 мин, Т – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч., Т – 60°С; карбоксиметилирование: τ – 1 ч)

Т, °С	Выход, % Δ±1	КМГ, % Δ±0,6	Растворимость, % Δ±1	$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) Δ±0,01	СП* Δ±20
25	50,4	10,3	44	1,38	2100
40	52,6	12,4	52	1,45	1940
60	65,5	12,9	56	1,28	1820
80	55,4	10,8	66	1,09	1750
τ – продолжительность, Т – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, *СП – условная СП					

Из таблицы 10 следует, что увеличение температуры реакции способствует повышению скорости реакции карбоксиметилирования, о чем свидетельствует увеличение карбоксиметильных групп, а также способствует деструкции продуктов карбоксиметилирования, что подтверждается снижением вязкости щелочных растворов карбоксиметилпроизводных. Увеличение температуры реакции до 80 °С, очевидно нецелесообразно, т.к. процесс карбоксиметилирования сильно осложнен конкурентными процессами гидролиза монохлорацетата натрия. Карбоксиметилирование при более низкой температуре сопровождается образованием продуктов с более высокими СП и соответственно вязкостными характеристиками их щелочных растворов.

Таким образом, проведение предварительной обработки древесины смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 позволяет получать водорастворимые карбоксиметилпроизводные древесины с высоким содержанием карбоксиметильных групп и высокими значениями вязкости их растворов.

3.5 Молекулярно-массовые характеристики целлюлозы при ее карбоксиметилировании в составе древесины, предварительно обработанной смесью $CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4$

Проведение предобработки древесины смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 с последующим карбоксиметилированием приводит к получению образцов КМД практически полностью растворимых в кадоксене. Это позволяет изучить различные свойства, в том числе и однородность фракционного состава полимерной композиции древесины без выделения из нее модифицированных компонентов. Оценку ММР образцов КМД проводили с помощью турбидиметрического титрования по методике, разработанной для КМЦ [92], целлюлозы – по [101].

Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР) растворимой в кадоксене части образца древесины после предобработки и образца выделенной из нее целлюлозы (рис. 4) показывают, что оба образца сильно неоднородны по фракционному составу. После карбоксиметилирования происходит значительное повышение однородности КМД и выделенной из нее КМЦ (рис. 5).

Однородность образцов КМД значительно зависти от ЖМ и продолжительности предобработки. Так, при продолжительности предобработки 15 мин однородность образцов КМД зависит от ЖМ: использование ЖМ 2-3 ведет к образованию образцов КМД неоднородных по фракционному составу, ЖМ=4 и выше – однородных (рис. 6–7).

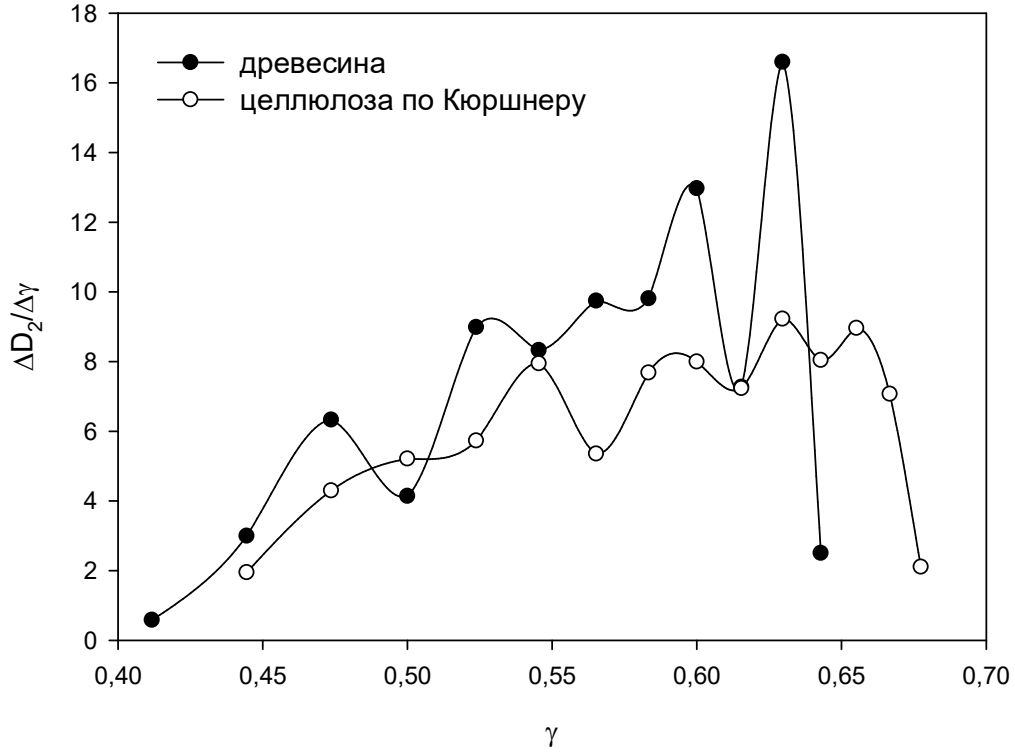


Рисунок 4 – Дифференциальные кривые ММР образцов древесины после предобработки (ЖМ-3, 15 мин) и выделенной из нее целлюлозы

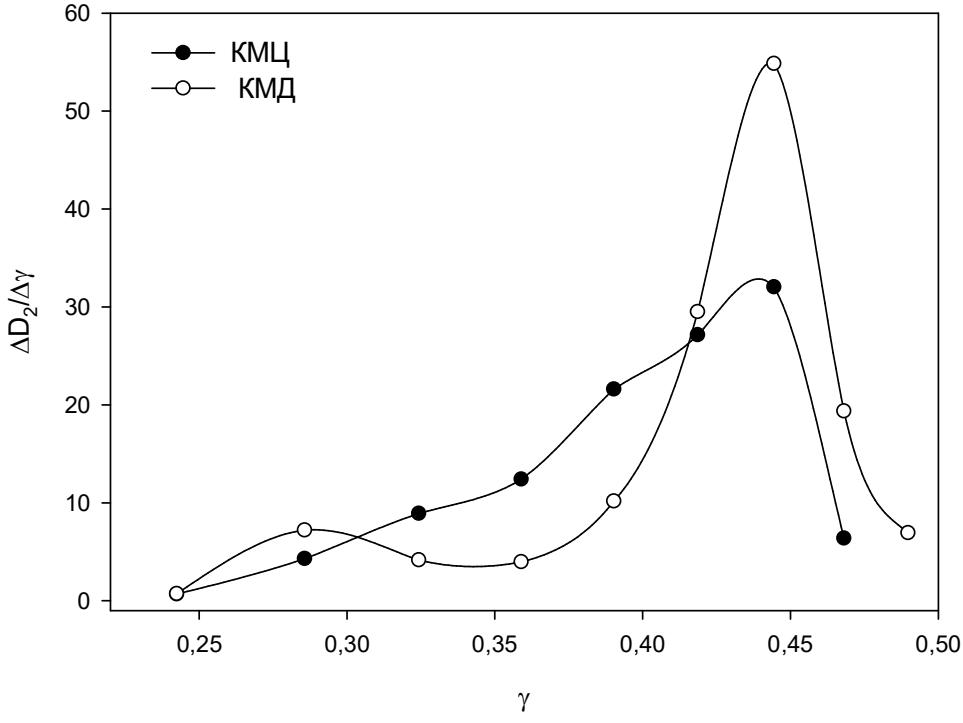


Рисунок 5 – Дифференциальные кривые ММР образца КМД после предобработки (ЖМ-3, 15 мин) и выделенного из нее образца КМЦ

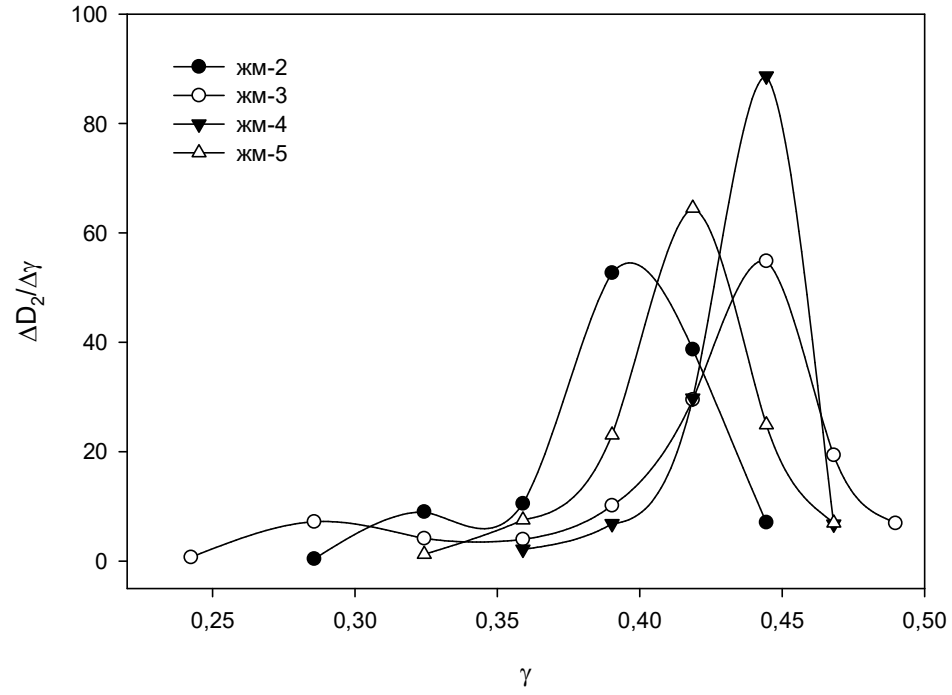


Рисунок 6 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от ЖМ при продолжительности предобработки 15 мин

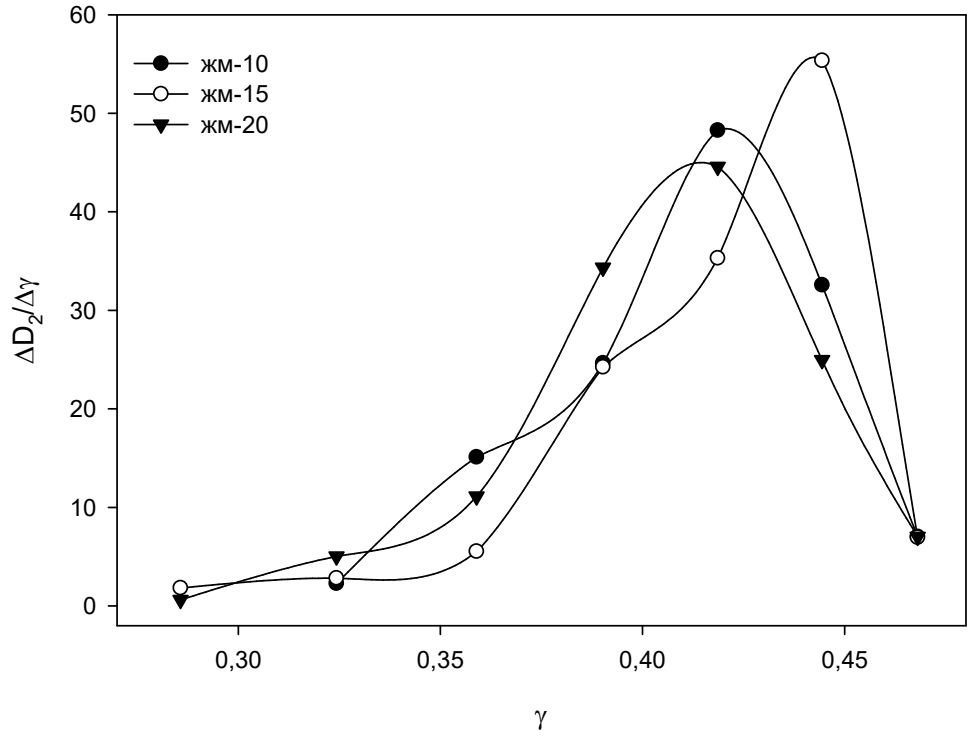


Рисунок 7 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от ЖМ при продолжительности предобработки 15 мин

При продолжительности предобработки 60 мин ЖМ не влияет на ММР и образцы КМД имеют практически одинаковый фракционный состав (рис. 8).

Продолжительность предобработки увеличивает однородность образцов КМД (рис. 9–10).

При увеличении ЖМ для получения более однородных образцов требуется меньше продолжительности предобработки (рис. 10). На рисунках 11–13 приведены дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от условий реакции карбоксиметилирования древесины осины.

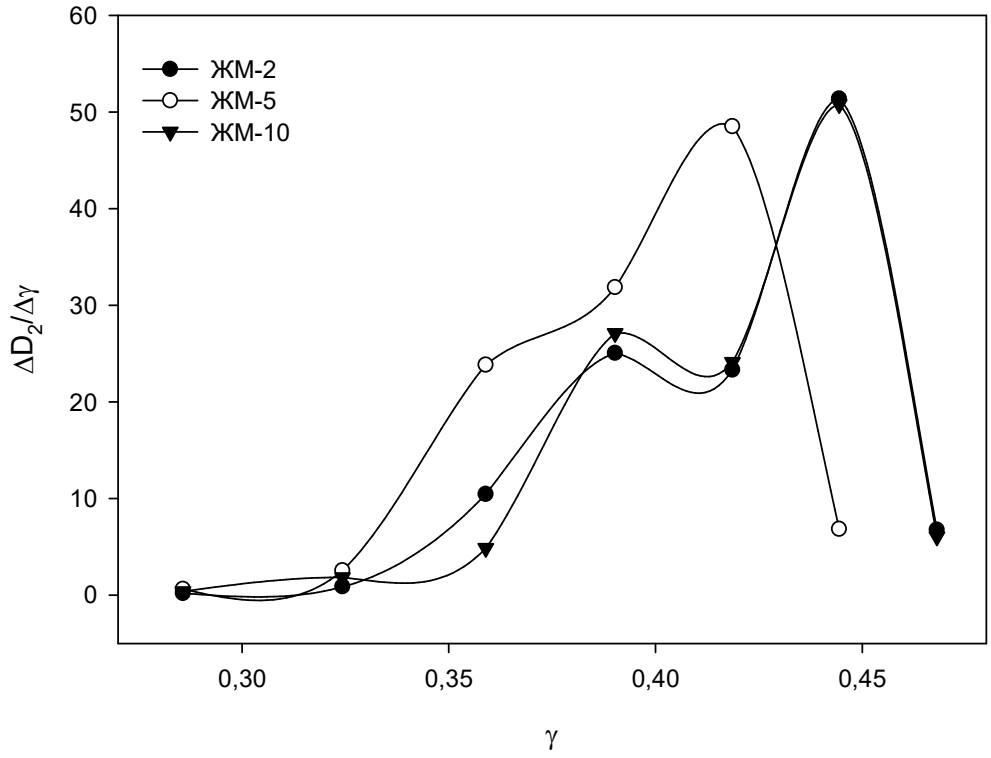


Рисунок 8 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от ЖМ при продолжительности предобработки 60 мин

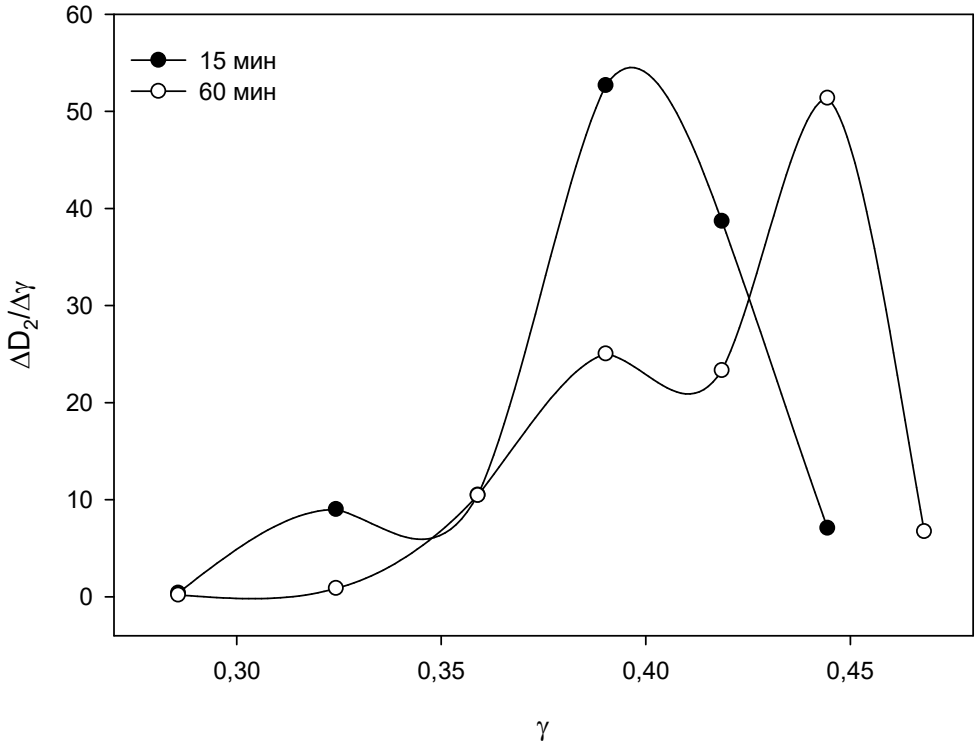


Рисунок 9 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности предобработки для ЖМ=2

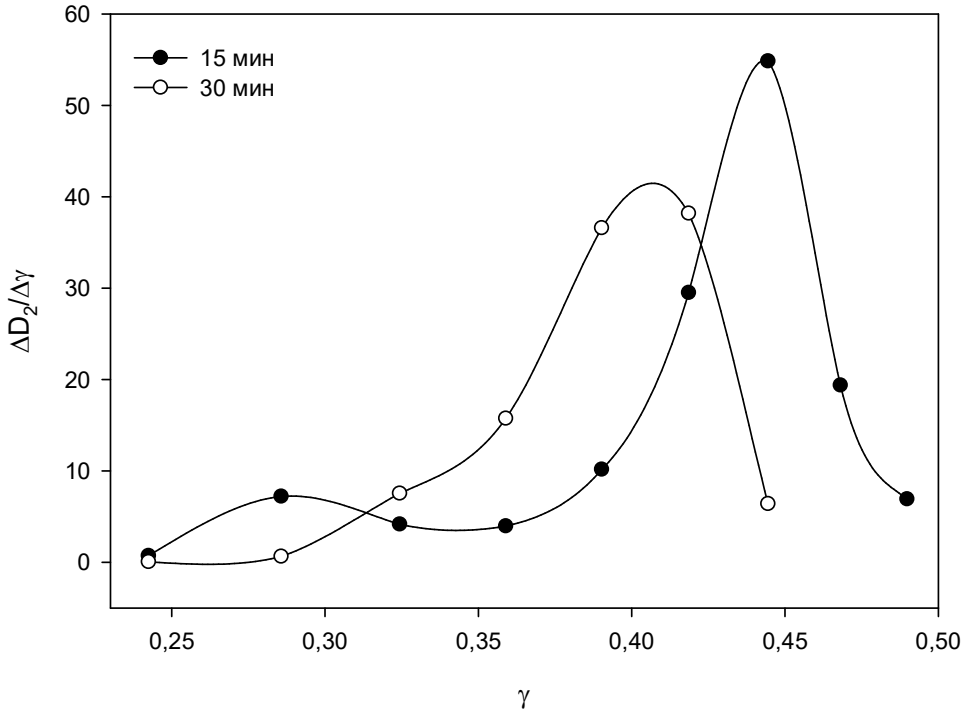


Рисунок 10 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности предобработки для ЖМ=3

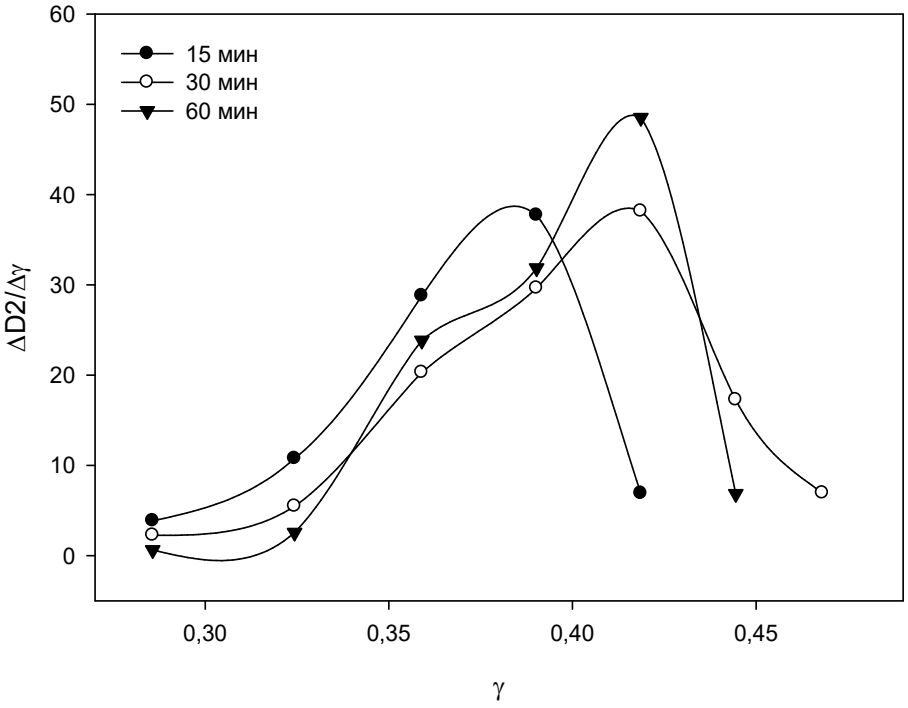


Рисунок 11 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности реакции карбоксиметилирования для ЖМ=5

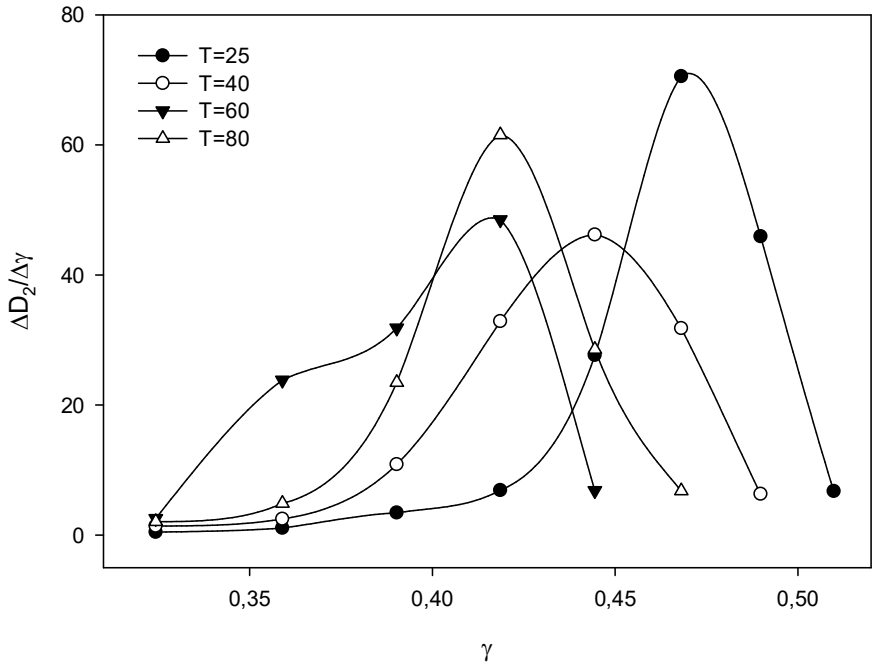


Рисунок 12 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД после предобработки (ЖМ-5, 60 мин) в зависимости от температуры карбоксиметилирования

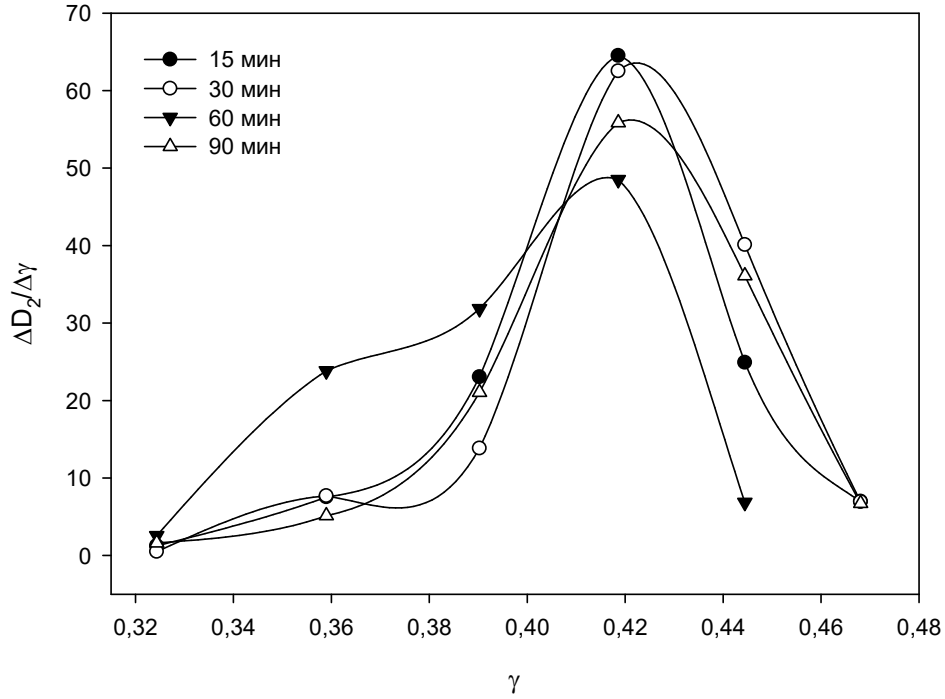


Рисунок 13 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности предобработки для ЖМ=5

Как следует из представленных данных, использование ЖМ=5 ведет к образованию наиболее однородных образцов КМД и на их ММР практически не влияет продолжительность предобработки, температура и продолжительность карбоксиметилирования.

4 Взаимодействие древесины с раствором Формальдегида и последующее карбоксиметилирование

Известно, что обработка целлюлозы формальдегидом приводит к образованию высокомолекулярных композиций с трехмерной сетчатой структурой. Обработка древесины раствором формальдегида выполняет двойную функцию: с одной стороны молекулы формальдегида способны проникать между волокнами, разрыхляя их надмолекулярную структуру и, следовательно, повышать доступность реакционных центров, с другой стороны формальдегид способен вступать в химическое взаимодействие с гидроксильными группами структурных компонентов древесины, образуя полуацетали и ацетали. Взаимодействие формальдегида с двумя гидроксильными группами соседних макромолекул, способствует увеличению их молекулярных масс, за счет протекания сшивок и образования мостиков между компонентами.

4.1 Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины, модифицированной раствором формальдегида в кислой среде

Карбоксиметилирование проводили монохлорацетатом натрия как с предварительной обработкой исходного сырья, так и с последующей обработкой продукта карбоксиметилирования древесины сосны формальдегидом в кислой среде.

Влияние предварительной обработки древесины сосны на свойства продуктов их карбоксиметилирования представлено в табл. 11.

Из таблицы 11 следует, что при взаимодействии формальдегида с компонентами клеточной стенки происходит разрушение их надмолекулярной структуры, вследствие чего увеличивается доступность гидроксильных групп всех основных компонентов в реакции

карбоксиметилирования. В таблице 12 приведены данные по модифицированию изолированной целлюлозы.

Таблица 11 – Свойства продуктов карбоксиметилирования из древесины сосны, предварительно обработанной 30 %-ным водным раствором формальдегида в кислой среде

Соотношение $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH}$	Содержание КМГ, % Δ ± 0,6	Растворимость, % Δ ± 1	Выход, % Δ ± 1		$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) Δ ± 0,02
			после обработки формальдегидом	после карбоксиметилирования	
0,03 : 1	21,9	30	112	125	1,06
0,1 : 1	28,6	34	118	127	1,08
1 : 1	26,4	31	123	131	1,17
5 : 1	21,4	33	126	125	1,18

Таблица 12 – Свойства продуктов карбоксиметилирования из целлюлозы, предварительно обработанной 30 %-ным водным раствором формальдегида в кислой среде

Соотношение $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH}$	Содержание КМГ, % Δ ± 0,6	Растворимость, % Δ ± 1	Выход, % Δ ± 1		$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) Δ ± 0,02
			после обработки формальдегидом	после карбоксиметилирования	
0,03 : 1	8,0	17	101	106	1,02
0,1 : 1	8,7	16	101	106	1,03
1 : 1	5,8	15	102	104	1,00
5 : 1	5,8	14	103	105	1,01

С увеличением соотношения $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH}$ содержание карбоксиметильных групп уменьшается. Это связано с уменьшением гидроксильных групп в результате сшивания. Растворимость невысокая и практически не зависит от соотношения реагентов. Относительная вязкость щелочных растворов возрастает, это обусловлено тем, что происходит увеличение средней молекулярной массы за счет протекания реакции сшивания. Выход продукта, предварительно сшитого, увеличивается, что связано с ростом количества сшивающего реагента. Выход карбоксиметилированного продукта растет, а при соотношении $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 5:1$, 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 $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 1:1$.

Из данных таблицы 12 следует, что выход предварительно обработанной целлюлозы, остается неизменным, потому что сшивка компенсируется деструкцией. После карбоксиметилирования обработанной формальдегидом целлюлозы выход увеличивается, из-за ввода карбоксиметильных групп. Растворимость уменьшается незначительно, что связано с большей степенью сшивки. Содержание карбоксиметильных групп увеличивается, вследствие деструкции низкозамещенных участков целлюлозы, но, начиная от соотношения $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 0{,}1:1$, содержание карбоксиметильных групп уменьшается. Это связано с уменьшением гидроксильных групп в результате сшивания.

Изучены свойства обработанных формальдегидом (подвергнутых сшивке) продуктов карбоксиметилирования образцов древесины сосны и целлюлозы. Полученные результаты представлены в таблице 13.

Свойства исходных продуктов карбоксиметилирования древесины сосны и целлюлозы, использованных для сшивания представлены в таблице 14.

Таблица 13 – Влияние обработки 30 %-ным водным раствором формальдегида на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны и целлюлозы

Субстрат	Соотношение $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH}$	Содержание КМГ, % Δ ± 0,6	Выход, % Δ ± 1	$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) Δ ± 0,02
Продукт карбоксиметилирирования сосны	0,03 : 1	6,9	93	1,02
	0,1 : 1	7,4	92	1,01
	1 : 1	6,0	93	1,01
	5 : 1	7,0	97	1,02
КМЦ	0,03 : 1	4,9	99	1,00
	0,1 : 1	5,2	90	1,05
	1 : 1	5,9	94	1,06
	5 : 1	5,6	97	1,00

Таблица 14 – Свойства продуктов карбоксиметилирования

Субстрат	Выход, % Δ ± 1	КМГ, % Δ ± 0,6	Растворимость, % Δ ± 1	$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) Δ ± 0,02
Продукт карбоксиметилирования сосны	117	10,2	42	1,04
КМЦ	110	7,7	26	1,11

Сравнительный анализ данных таблиц 13 и 14 свидетельствует о том, что содержание карбоксиметильных групп уменьшается практически в два раза после обработки продуктов карбоксиметилирования раствором формальдегида. Это, очевидно, связано с тем, что реакция протекает не только по гидроксильным, но и по карбоксильным группам. Также при обработке карбоксиметилпроизводных формальдегидом возможна дальнейшая деструкция, способствующая образованию низкомолекулярных соединений, которые вымываются при выделении конечного продукта, что приводит к снижению его выхода. При увеличении соотношения $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH}$ содержание КМГ практически не изменяется. При этом вязкость уменьшается, так как происходит деполимеризация полисахаридов сосны.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для КМЦ (табл. 13 и 14). Это связано с тем, что взаимодействие проходит как по гидроксильным, так и по карбоксильным группам. Вязкость уменьшается, вследствие деструкции целлюлозы. При увеличении соотношения наблюдается снижение выхода, обусловленного деструктирующим действием формальдегида, а при соотношении $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 0{,}1 : 1$ наблюдается недостаток формальдегида.

Таким образом, из двух исследованных способов проведения процесса модифицирования раствором формальдегида, по совокупности свойств приемлемым является обработка с последующим карбоксиметилрованием при соотношении $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 1 : 1$ [102].

Исследовано влияние стадии щелочной обработки на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанных раствором формальдегидом. Полученные данные представлены в таблице 15. Древесину сосны сначала обрабатывали щелочью в среде пропанола-2 в течение 15–120 мин при температуре 60 °С, а затем добавляли монохлорацетат натрия в соответствии с методиками, ранее разработанными для древесины. Полученные образцы карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно

модифицированной формальдегидом, представляют собой продукты, сохраняющие структуру опилок, цвет которых варьирует от светло-желтого до темно-коричневого. Из таблицы 15 следует, что содержание карбоксиметильных групп и растворимость в воде повышается с увеличением продолжительности щелочной обработки. Максимальный выход продукта достигается при щелочной предобработке в течение 120 мин. Полученные данные свидетельствуют о том, что при щелочной обработке древесины сосны происходят значительные изменения в надмолекулярной структуре лигноуглеводной матрицы, приводящие к увеличению доступности реакционных центров для реагента.

Таблица 15 – Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины, предварительно обработанной 30 %-ным водным раствором формальдегида ($\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 1:1$) в зависимости от продолжительности щелочной предобработки

Продолжительность щелочной предобработки, мин	Содержание КМГ, % Δ ± 0,6	Раствори-мость, % Δ ± 1	Выход, % Δ ± 1		$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) Δ ± 0,02
			после обработки формальдегидом	после карбокси-метилирования	
15	6,0	13	94	91	1,12
30	7,8	13	94	91	1,01
90	10,1	19	94	96	1,09
120	26,4	31	123	131	1,17

Из всех полученных образцов была выделена КМЦ, которую проанализировали на содержание карбоксиметильных групп и степень полимеризации. КМЦ выделяли 15 %–ной надуксусной кислотой в течение 60 и 15 мин. Полученные данные представлены в таблице 16.

Установлено, что 15 мин обработки 15 % надуксусной кислотой достаточно для выделения целлюлозы. При этом значения СП КМЦ выше, чем у целлюлозы выделенной в течение 1 ч. Также показано, что содержание карбоксиметильных групп и СП КМЦ повышается при увеличении продолжительности щелочной предобработки. Следует отметить, что предварительная обработка формальдегидом приводит к деструкции целлюлозы в составе древесины. Так у КМД, полученной без предварительной обработки формальдегидом СП – 800, а у КМД полученной с предварительной обработкой формальдегидом в аналогичных условиях – 380.

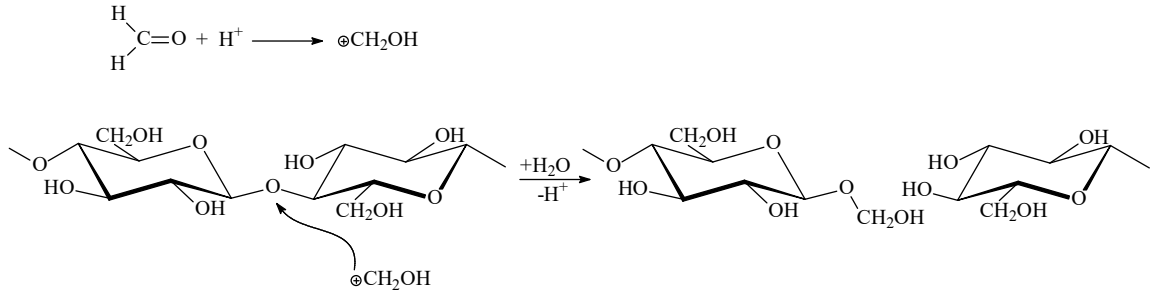


Таблица 16 – Влияние продолжительности щелочной предобработки на свойства КМЦ, выделенной из КМД, предварительно обработанной 30 %-ным водным раствором формальдегида при соотношении ($\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 1:1$)

Продолжительность щелочной предобработки, мин	Выход, % Δ ± 1		Содержание КМГ, % Δ ± 0,6		СП, Δ ± 20	
	60 мин	15 мин	60 мин	15 мин	60 мин	15 мин
15	53	59	4,4	3,7	120	260
30	56	59	4,0	4,0	140	240
90	47	50	4,9	4,8	120	300
120	–	57	–	5,6	–	380
Исходная древесина сосны	48	–	–	–	440	–
КМД*	48	57	5,9	4,7	200	800
*КМД – карбоксиметилированная древесина сосны, без предварительной обработки формальдегидом (КМГ – 10,2, продолжительность щелочной предобработки – 120 мин)						

Ранее показано, что термическое воздействие при повышенных температурах (105 °С) на образцы КМЦ, предварительно обработанные реагентами, приводит к дополнительному сшиванию [103]. Нами получены и изучены свойства продуктов карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной раствором формальдегида ($\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 1:1$) и подвергнутой термической обработке при 105 °С. Результаты представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Свойства продуктов карбоксиметилирования из древесины, обработанной 30 %-ным водным раствором формальдегида в кислой среде и подвергнутой нагреванию при 105 °С ($\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 1:1$).

Продолжительность термической обработки, мин	Выход, %	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0{,}6$	Растворимость, % $\Delta \pm 1$
30	128	19,5	30
60	100	15,6	23
90	84	5,8	7

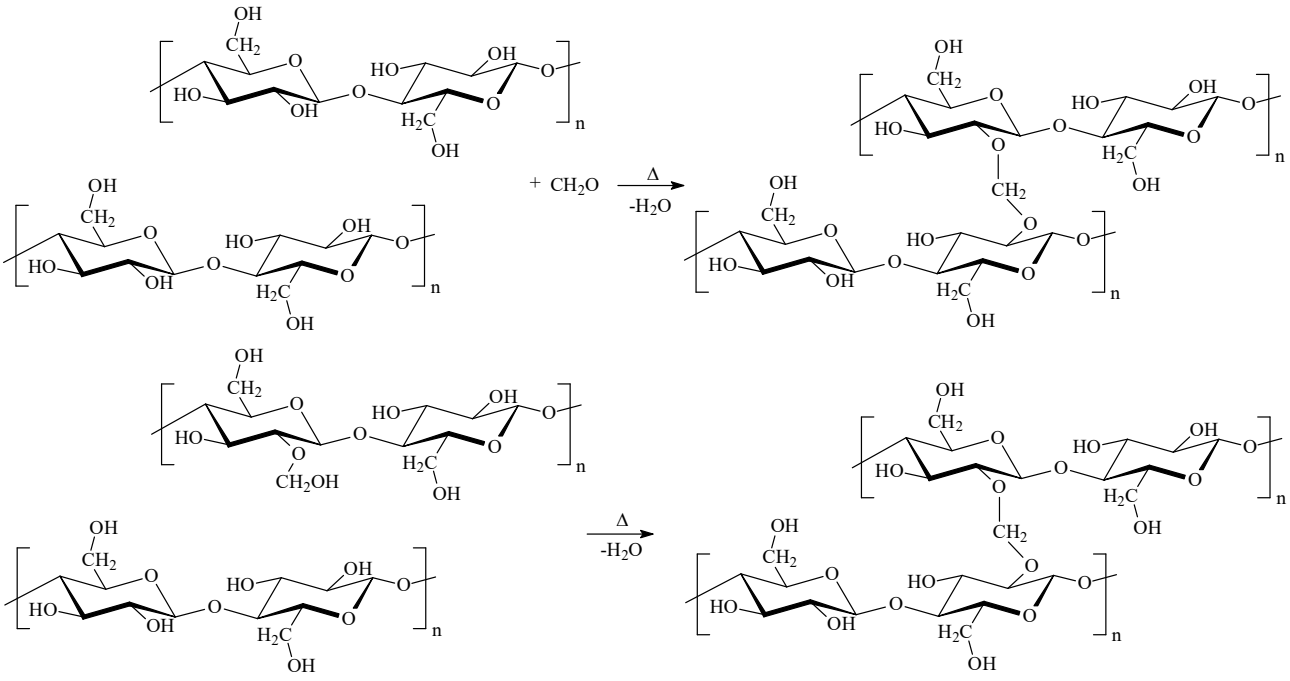
Выход и растворимость продуктов уменьшаются с увеличением продолжительности термообработки, что можно объяснить процессами досшивания при термической обработке, которые обусловлены процессами конденсации, протекающими с выделением воды. Содержание КМГ в целом уменьшается, что, видимо, связанно с увеличением степени сшивки и уменьшением количества доступных для карбоксиметилирования гидроксильных групп.

Из полученных образцов КМД, предварительно обработанных формальдегидом и подвергнутых нагреванию при 105 °С, была выделена КМЦ 15 % надуксусной кислотой в течение 15 мин. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Свойства КМЦ выделенной из образцов древесины, обработанных 30 %-ным водным раствором формальдегида в кислой среде, подвергнутых термообработке и карбоксиметилированию

Продолжительность термической обработки, мин	Выход, % Δ ± 1	Содержание КМГ, % Δ ± 0,6	СП, Δ ± 20
30	36	7,5	1880
60	51	4,7	1420
90	61	4,5	1720

Из данных, представленных в таблице 18, можно сделать заключение, что повышение выхода КМЦ с увеличением продолжительности термообработки образцов древесины, предварительно обработанной водным раствором формальдегида, связано с более интенсивными процессами сшивки. Содержание КМГ в КМЦ понижается, вследствие уменьшения доступных для карбоксиметилирования гидроксильных групп:



СП КМЦ, выделенной из продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С, значительно выше по сравнению с

исходным образцом, что обусловлено сшивающим действием формальдегида, которое усиливается в процессе термической обработки.

4.2 Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде

Обработку древесины проводили 30 % формальдегидом при различном мольном соотношении ($OH_{др}$:CH_2O) в течение 2 ч при температуре 40 °С в среде пропанола-2; жидкостный модуль 7 – 14 ; мольное соотношение ($OH_{древ}$: NaOH) = 1 : 1. Из предварительно обработанной формальдегидом древесины сосны выделена целлюлоза надуксусной кислотой и исследована ее степень полимеризации. Результаты исследования представлены в таблице 19.

Как следует из представленных данных, в результате обработки 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.

Таблица 19 – Свойства древесины сосны, после обработки формальдегидом в щелочной среде и СП целлюлозы, выделенной из нее

Соотношение CH_2O : $OH_{др}$, моль	Выход, %	Содержание целлюлозы, % Δ ± 1	СП целлюлозы, Δ ± 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

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

Карбоксиметилирование проводили монохлорацетатом натрия в присутствии щелочи суспензионным способом (в среде пропанола-2) (табл. 20).

Таблица 20 – Свойства продуктов карбоксиметилиривания из древесины, предварительно обработанной 30 %-ным водным раствором формальдегида в щелочной среде

Соотношение CH_2O : $OH_{др}$, 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
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				

Модифицирование древесины формальдегидом сопровождается процессами сшивки. 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 доказательством этого вывода. Кроме того, предварительная обработка формальдегидом способствует увеличению доступности гидроксильных групп основных компонентов древесины для

реакции с монохлорацетатом натрия. Уменьшение количества формальдегида в реакционной среде приводит к уменьшению интенсивности процессов сшивки. Как показано ранее работами Г. А. Петропавловского, 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 20, приемлемым соотношением CH_2O : $OH_{др}$, с точки зрения содержания КМГ, растворимости в воде и СП выделенной КМЦ, является соотношение 1 : 1.

При обработке формальдегидом в кислой среде деструкционные процессы проходят более интенсивно. Растворимость полученных образцов в воде выше в ≈ 2 раза, а СП КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины ниже ≈ 6 раз. Содержание карбоксиметильных групп находится примерно на одном уровне.

Таким образом, 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.

4.3 Сорбционные свойства продуктов карбоксиметилирования

Теоретическими предпосылками для использования в качестве сорбентов предварительно сшитых формальдегидом карбоксиметилированных производных на основе древесины являются: 1) наличие карбоксильных групп, способных связывать ионы металлов;

2) трехмерная сетчатая структура сшитой карбоксиметилированной древесины и 3) низкая растворимость в воде.

4.3.1 Удельная поверхность и сорбционные свойства модифицированных продуктов по отношению к ионам Fe (III) и Cr (VI)

Важной физико-химической характеристикой сорбентов является удельная поверхность, определяющая протекание поверхностных массообменных процессов, в том числе и сорбционных [104]. Определение удельной поверхности проводили по сорбции метиленовой сини. Для определения времени, необходимого для насыщения сорбента метиленовой синью, строили графики зависимости количества сорбируемой метиленовой сини от продолжительности сорбции. Для изучения сорбционных свойств использовали карбоксиметилированные продукты в кислой форме (Н–форме). Для определения сорбции метиленовой сини нами был выбран продукт карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной формальдегидом в мольном соотношение $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH} = 1:1$ и подвергнутой термообработке в течение 90 мин.

Из рисунка 14 следует, что после установления равновесия процесс сорбции перестает зависеть от времени. Полное насыщение метиленовой синью продуктов карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной формальдегидом и выдержанной при 105 °С, наступает за 20 мин, а насыщение исходного продукта карбоксиметилирования наступает за 30 мин. Сорбционная способность продукта карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанного формальдегидом, как подвергнутой нагреванию при 105 °С, так и без нагревания, ниже, чем у продукта КМД, так как при сшивании количество ионогенных групп уменьшается.

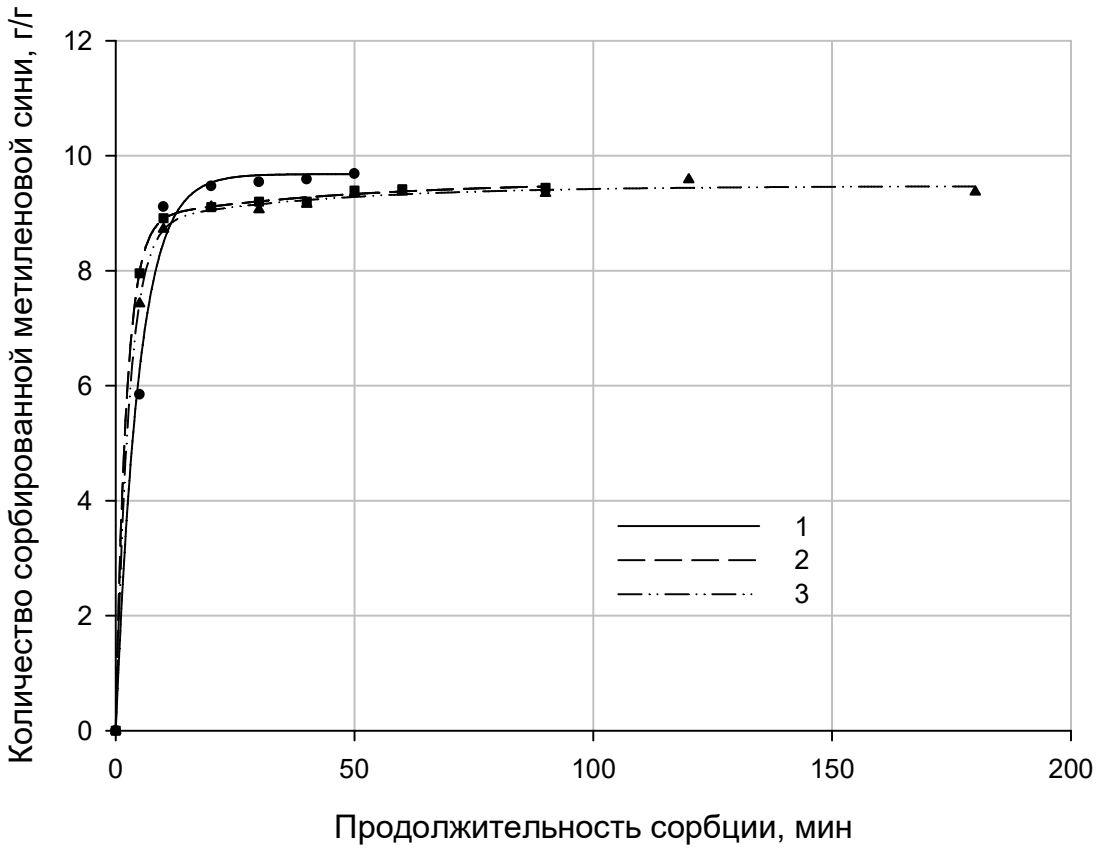


Рисунок 14 – Кинетические кривые сорбции метиленовой сини карбоксиметилированной древесиной сосны (1), обработанной формальдегидом (2) и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Исходя из количества сорбируемой метиленовой сини рассчитали удельную поверхность исследуемых образцов и сравнили с удельной поверхностью исходной древесины и активного угля [105]. Полученные результаты приведены в таблице 21.

Из данных таблицы 21 следует, что удельная поверхность у исходной древесины сосны и распространенного сорбента активного угля ниже, чем у модифицированных продуктов. Значения удельной поверхности продуктов карбоксиметилдревесины, предварительно обработанной формальдегидом и выдержанной при 105 °С, а также исходного продукта КМД сосны примерно одинаковые.

Таблица 21 – Удельная поверхность образцов

Образец	$S_{уд}$·, $м^2/г$
карбоксиметилирования из исходной древесина сосны	10,2 0,3
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом	9,9±0,2
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С	9,9±0,2
исходной древесины сосны	7,5±0,2
активнго угля	7,9±0,2

Водные объекты Алтайского края испытывают значительную антропогенную нагрузку. Наиболее интенсивно используются ресурсы рек Обь, Бия, Чумыш, Алей. В пределах их водосборных бассейнов расположены крупнейшие промышленные предприятия и осуществляется интенсивная сельскохозяйственная деятельность. Основными источниками загрязнений поверхностных водных объектов являются сточные воды, поступающие в реки Алтайского края. Например, в 2005 году количество сброшенного в реки Алтайского края железа составило 8,03 тонн [106].

Ионы железа входят в список так называемых «приоритетных» загрязнений как техногенного, так и естественного характера, наличие которых часто обнаруживается в процессе мониторинга многих водоемов. Источниками техногенного загрязнения катионами железа являются нефтебазы, нефтяные месторождения, полигоны технических, бытовых и промышленных отходов, городские очистные сооружения, пруды отстойники, предприятия теплоэнергетики, металлургические предприятия [106].

Сорбционную способность исследуемых образцов по отношению к ионам железа (III) изучали на растворах хлорида железа, содержащих ионы Fe^{3+} в двух различных концентрациях: 0,015 и 0,6 мг/мл. Значение pH в процессе сорбции составляло 2–3, что, согласно литературным данным является оптимальным для сорбции Fe^{3+} [107]. Кинетику сорбции катионов железа (III) исследовали при различной продолжительности контакта образцов сорбента с водными растворами $FeCl_3$ до полного насыщения сорбента. Кинетические кривые представлены на рисунках 15, 16. Из приведенных кинетических кривых для железа 0,015 мг/мл следует, что пределы насыщения располагаются в следующем порядке: продукт карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной формальдегидом; КМД; продукт карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С. Скорость сорбции железа для исходного продукта карбоксиметилирования и образца из древесины, предварительно обработанной и подвергнутой нагреванию при 105 °С, приблизительно совпадает и составляет 240 минут. С наиболее высокой скоростью железо сорбируется образцом из древесины без термообработки, предел сорбции достигается уже через 90 минут, но при этом количество адсорбируемого железа немного меньше и составляет 0.36 мг/г.

В таблице 22 представлены данные по сорбции ионов Fe (III) всеми исследуемыми образцами из раствора, содержащего 0,015 мг/мл ионов Fe^{3+}. Раствором с данной концентрацией в количестве 25 мл заливали навеску образца массой приблизительно равной 0,5 г.

Из данных таблицы 22 следует, что обработка формальдегидом и нагревание при 105 °С образца древесины сосны перед карбоксиметилированием практически не влияют на сорбционную способность исследуемых образцов по отношению к ионам Fe^{3+} при использовании данной концентрации исходного раствора.

Таблица 22 – Сорбционная способность исследуемых образцов в отношении ионов Fe^{3+} ($C_{исх.}$ = 0,015 мг/мл)

Образец	Количество сорбированного железа (III), мг/г	Количество сорбированного железа (III), %
карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	0,39 ± 0,02	51 ± 2
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом	0,37 ± 0,04	49 ± 4
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С	0,39 ± 0,04	52 ± 4

Изучена сорбционная способность исследуемых образцов из раствора хлорида железа с концентрацией ионов Fe^{3+} 0,6 мг/мл. Данная концентрация моделирует сточные воды металлургических предприятий [105]. Кинетическая кривая представлена на рисунке 16.

Согласно данной кинетической кривой, равновесие в гетерогенной системе сорбент – раствор хлорида железа для продуктов карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С, так и без него, наступает через 3 суток. Напротив, для продукта карбоксиметилированой древесины сосны равновесие наступает за малый промежуток времени, 240 минут.

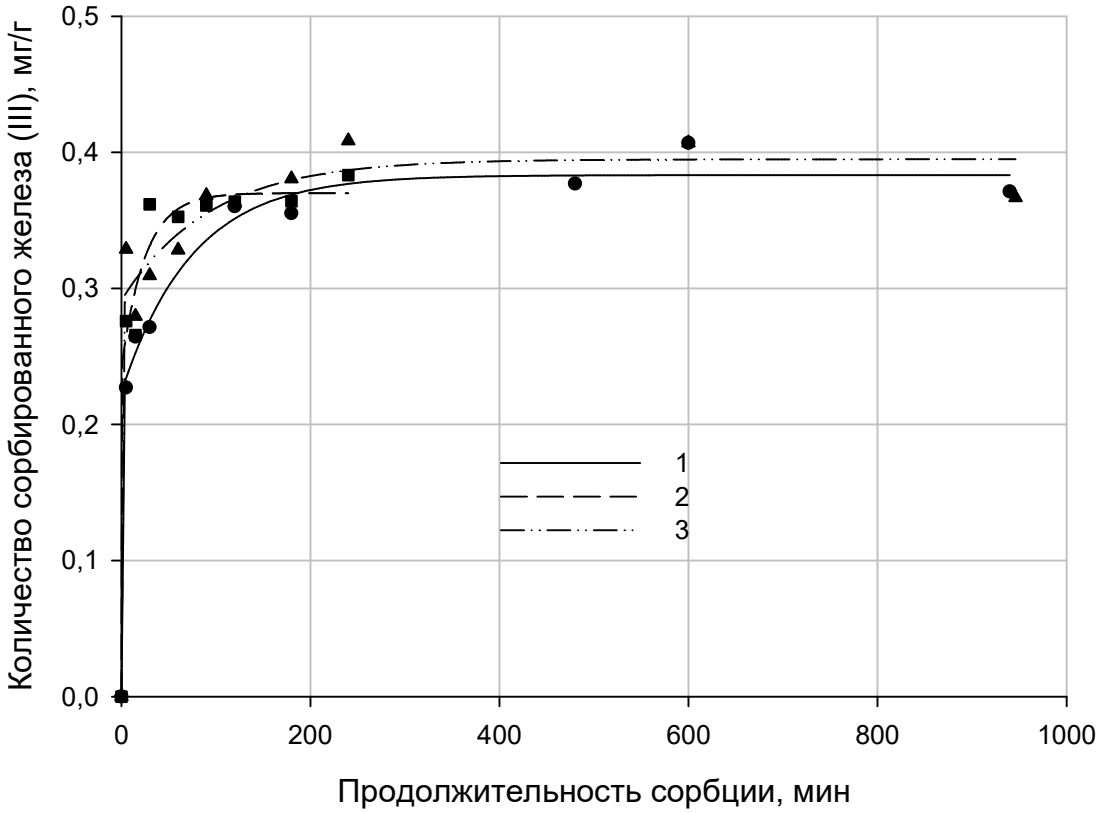


Рисунок 15 – Кинетические кривые сорбции железа (III) 0,015 мг/мл продукта карбоксиметилирования из древесины сосны (1), предварительно обработанной формальдегидом (2), предварительно обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

В таблице 23 представлены данные по сорбции ионов Fe^{3+} всеми исследуемыми образцами при использовании раствора, содержащего 0,6 мг/мл ионов Fe^{3+} (навеску образца массой приблизительно равной 1 г заливали 100 мл раствора $FeCl_3$). Сорбционная способность для образца карбоксиметилирования из древесины, предварительно сшитой формальдегидом в отношении железа с концентрацией 0,6 мг/мл выше, чем для образца с термической обработкой и для образца карбоксиметилирования из исходной древесины сосны, что, безусловно, связано с ростом числа активных групп. Нагревание при 105 °С обработанных формальдегидом образцов древесины приводит к незначительному снижению сорбционной способности продуктов их карбоксиметилирования по отношению к ионам

Fe^{3+}, вероятно, вследствие уменьшения количества свободных карбоксильных групп в результате увеличения степени сшивки.

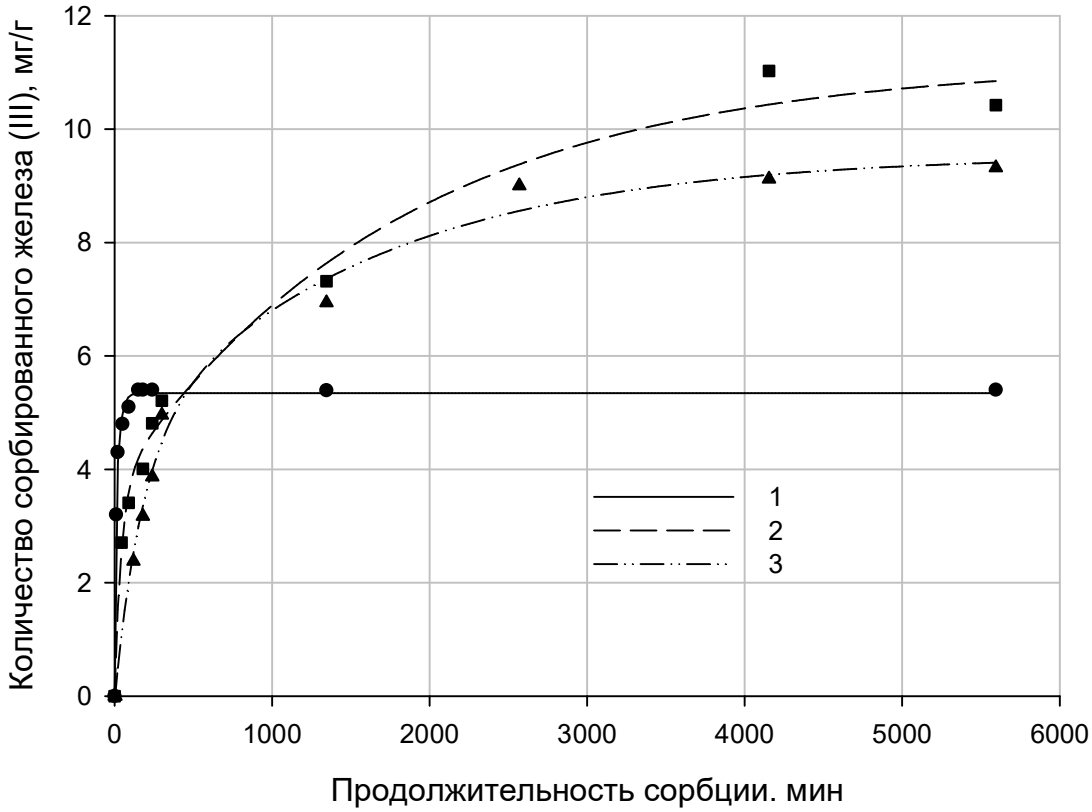


Рисунок 16 – Кинетические кривые сорбции железа (III) 0,6 мг/мл продуктом карбоксиметилирования из древесины сосны (1), предварительно обработанной формальдегидом (2), предварительно обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Изучена десорбция ионов Fe^{3+} продуктами модифицирования после сорбции данного металла в растворе с исходной концентрацией ионов Fe^{3+} 0,6 мг/мл по методике, описанной в [95]. Процесс десорбции проводили в три стадии путем последовательной обработки сорбента водой, 1 М водным раствором ацетата аммония и 1 М раствором соляной кислоты, предполагая, что в результате этой процедуры можно оценить количество слабосвязанных, обменных, прочносвязанных, а также количество зафиксированных ионов, которые остаются в сорбенте после всех трех стадий обработки. Считают, что

информация об этом может быть полезной для суждений о механизме сорбции [105].

В таблице 24 представлены данные по десорбции исследуемых образцов.

Из таблицы 24, следует, что для продуктов карбоксиметилирования из исходной древесины сосны, и продуктов карбоксиметилирования из древесины, предварительно сшитой формальдегидом, как подвергнутой нагреванию при 105 °С, так и без него, вымывается очень небольшая доля сорбированных ионов Fe^{3+}. Вероятнее всего образуются настолько прочные комплексы, что основная доля ионов железа связана за счет комлексообразования (хелатообразования).

Таблица 23 – Сорбционная способность исследуемых образцов в отношении ионов Fe (III) ($C_{исх.}$=0,6 мг/мл)

Образец	Количество сорбированного железа (III), мг/г	Количество сорбированного железа (III), %
карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	5,4 ± 0,5	9 ± 2
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом	10,6 ± 0,4	18 ± 2
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С	9,3 ± 0,4	15 ± 1

Таблица 24 – Результаты по десорбции ионов железа (III)

Образец	Сорбировано Fe(III), в % от поглощенного			Фиксировано Fe(III), %
	H_2O	1 М CH_3COONH_4	1 М HCl	
карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	2,7 ± 0,4	5,5 ± 0,2	3,8 ± 0,3	88,0
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом	3,0 ± 0,2	0,5 ± 0,3	1,8 ± 0,3	94,7
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С	3,0 ± 0,3	0,8 ± 0,2	1,2 ± 0,3	95,0

Как следует из рисунка 17, для всех исследованных образцов карбоксиметилированной древесины насыщение наблюдается через 1 сутки (1440 мин).

Карбоксиметилированная древесина представляет собой полиэлектролит. Основными сорбционными центрами являются карбоксильные, а также гидроксильные группы. Сорбция, протекающая в системе карбоксиметилированная древесина – раствор соли, обусловлена, вероятно, протеканием следующих процессов: диффузии ионов внутрь сорбента, ионного обмена и комплексообразования.

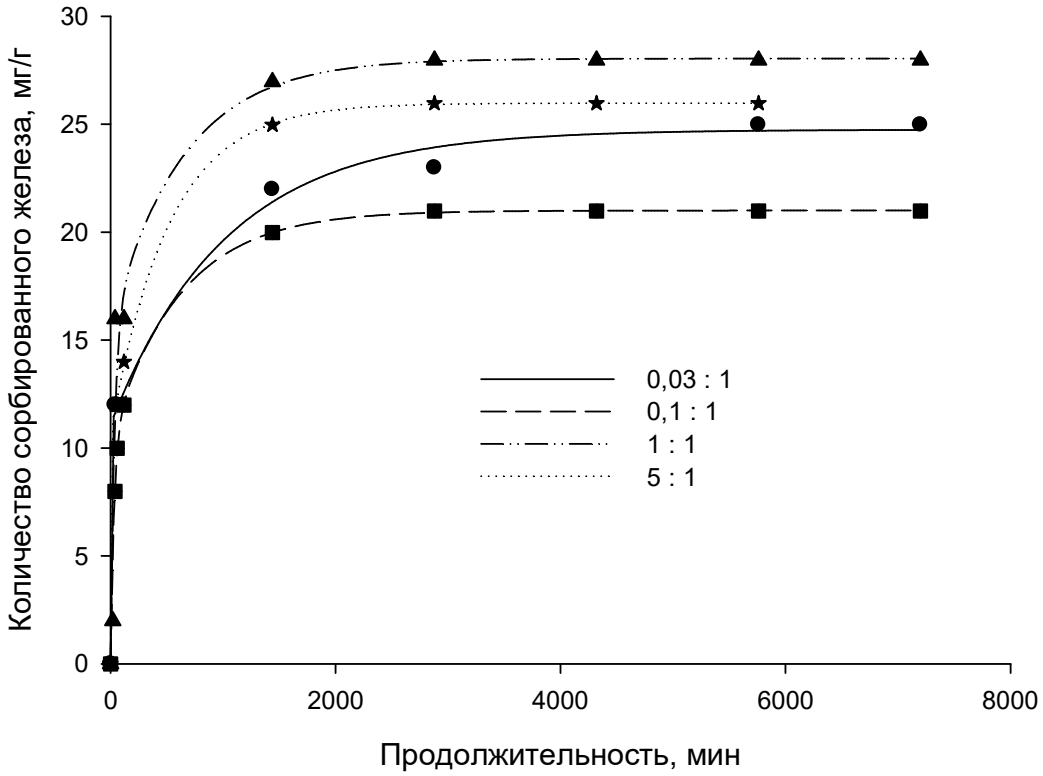


Рисунок 17 – Кинетические кривые сорбции ионов Fe^{3+} 0,6 мг/мл продуктами карбоксиметилирования из древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде

На рисунке 18 представлены данные отражающие долю сорбированного железа (III) из раствора с концентрацией 0,6 мг/мл для различных образцов карбоксиметилирования из древесины сосны, предварительно обработанной водным раствором формальдегида в щелочной среде, по сравнению с продуктами карбоксиметилирования из исходной древесины, не подвергавшейся обработкам.

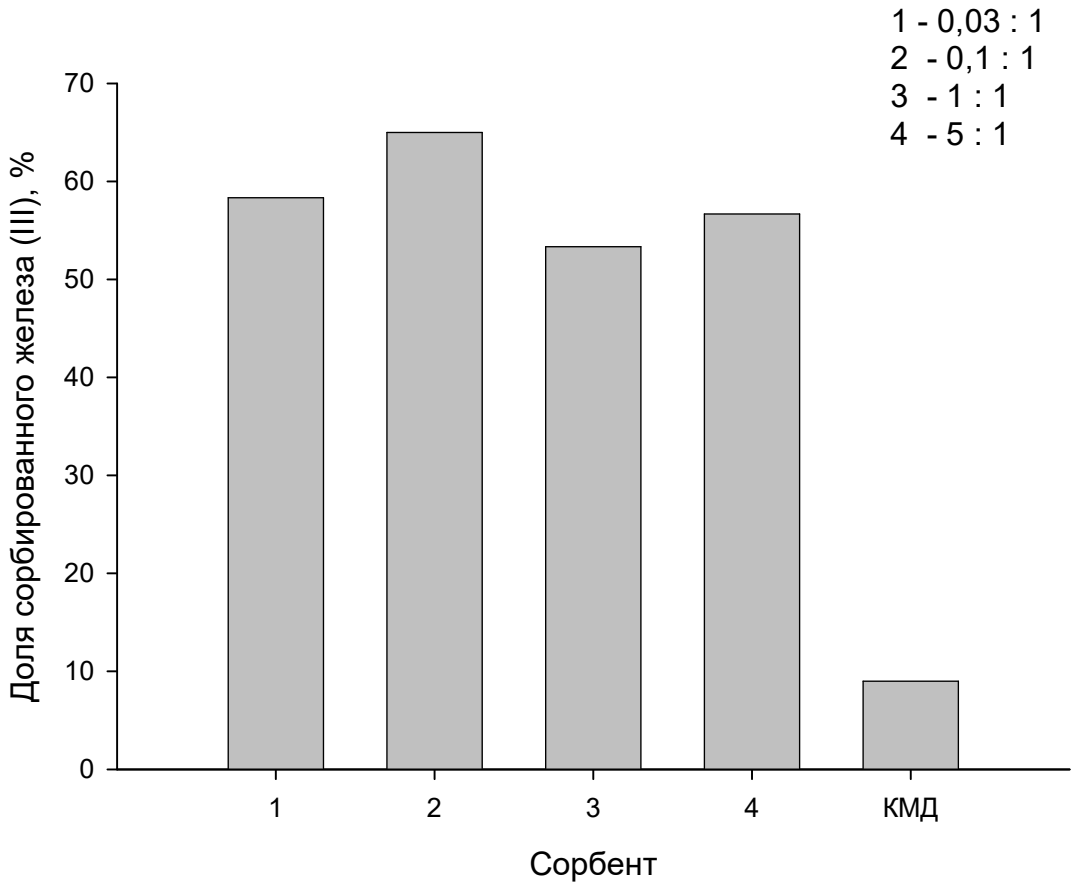


Рисунок 18 – Доля сорбированных ионов железа (III) из раствора с концентрацией 0,6 мг/мл, образцами карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде при различном мольном соотношении $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH}$

Все исследованные образцы карбоксиметилированной древесины извлекают ионы железа (III) из водного раствора. Однако, образцы, полученные из древесины, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде, сорбируют в 6 раз лучше, чем образец, не подвергнутый такой обработке.

Таким образом, карбоксиметилпроизводные, полученные из древесины предварительно обработанной водным раствором формальдегида, являются эффективными сорбентами по отношению к ионам Fe (III).

Источниками загрязнений являются промышленные отходы, осадки сточных вод, жидкие стоки кожевенных производств [105]. Соли шестивалентного хрома носят термин-название «хромовая кожа», что указывает на обработку кожи хромовыми квасцами.

Сорбция ионов хрома (VI) была исследована при использовании растворов, содержащих ионы Cr (VI) с различными концентрациями 0,8 мг/л и 0,1 мг/мл.

Для изучения сорбции ионов Cr (VI) навески исследуемых образцов заливали раствором оксида хрома CrO_3 определенной концентрации. За процессом сорбции следили путем отбора проб через определенные промежутки времени. По полученным данным строили графики зависимости количества сорбируемого вещества от времени. Как известно, при растворении оксида хрома (VI) в воде образуется хромовая H_2CrO_4 или дихромовая $H_2Cr_2O_7$ кислоты, что определяется величиной pH водной среды. Взаимные переходы хромата и дихромата можно выразить уравнением обратимой реакции:

$$2Cr_2O_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Из уравнения следует, что в кислой среде равновесие смещено в сторону образования дихромата. Значение pH в процессе сорбции Cr (VI) составляло – 4.

Кинетические кривые представлены на рисунке 19.

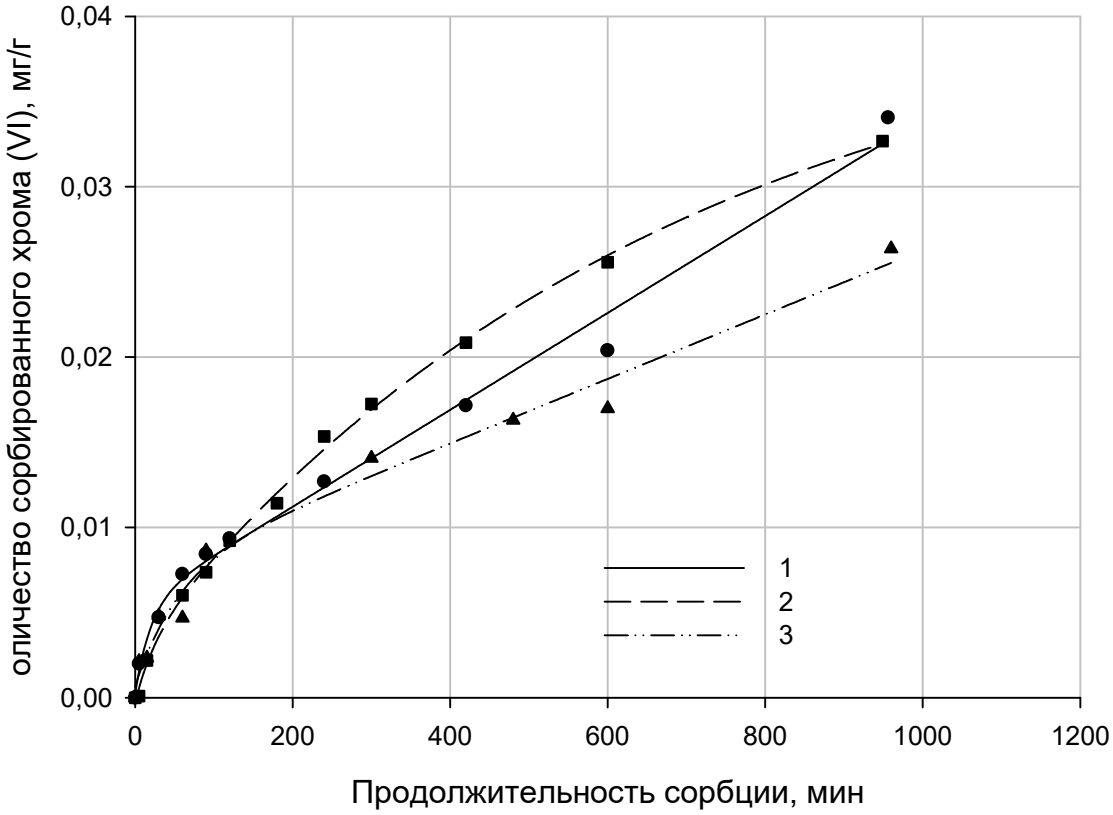


Рисунок 19 – Кинетические кривые сорбции хрома (VI) 0,8 мг/л продуктом карбоксиметилирования из древесины сосны (1), обработанной формальдегидом (2), обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Согласно рисунку 19, насыщение ионами Cr (VI) образца карбоксиметилированной древесины сосны и для сшитого формальдегидом, как подвергнутого нагреванию, так и без него, наступает через 15 ч.

В таблице 25 представлены данные по сорбции ионов Cr (VI) всеми исследуемыми образцами при использовании раствора, содержащего 0,8 мг/л ионов Cr (VI). Раствором данной концентрации в количестве 25 мл заливали навеску образца массой приблизительно равной 0,5 г.

Из полученных экспериментальных данных следует, что для сорбции хрома с концентрацией 0,8 мг/л, для всех образцов сорбционное равновесие устанавливается длительное время. Сорбционная способность образцов

карбоксиметилирования из исходной древесины и предварительно обработанной формальдегидом древесины сосны составляет 0,032–0,034 мг/г. Термическая обработка в течение 90 мин понижает сорбционную способности образца.

Изучена сорбционная способность исследуемых образцов из раствора, содержащего 0,1 мг/мл ионов Cr (VI). Данная концентрация моделирует сточные воды металлургических предприятий [105]. Согласно рисунку 20, насыщение ионами Cr (VI) образца карбоксиметилирования из исходной древесины наступает на 4 сутки, для образца из предварительно обработанной формальдегидом древесины, как подвергнутого нагреванию, так и без него, наступает на 6 сутки.

В таблице 26 представлены данные по сорбции ионов Cr (VI) всеми исследуемыми образцами при использовании раствора, содержащего 0,1 мг/мл ионов Cr (VI) (навеску образца массой приблизительно равной 1 г заливали 100 мл раствора CrO_3).

Таблица 25 – Сорбционная способность исследуемых образцов по отношению к ионам Cr (VI) ($C_{исх.}$=0,8 мг/л)

Образец	Количество сорбированного хрома (VI), мг/г	Количество сорбированного хрома (VI), %
карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	0,034 ± 0,003	85 ± 4
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом	0,033± 0,004	82 ± 5
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С	0,026 ± 0,004	66 ± 5

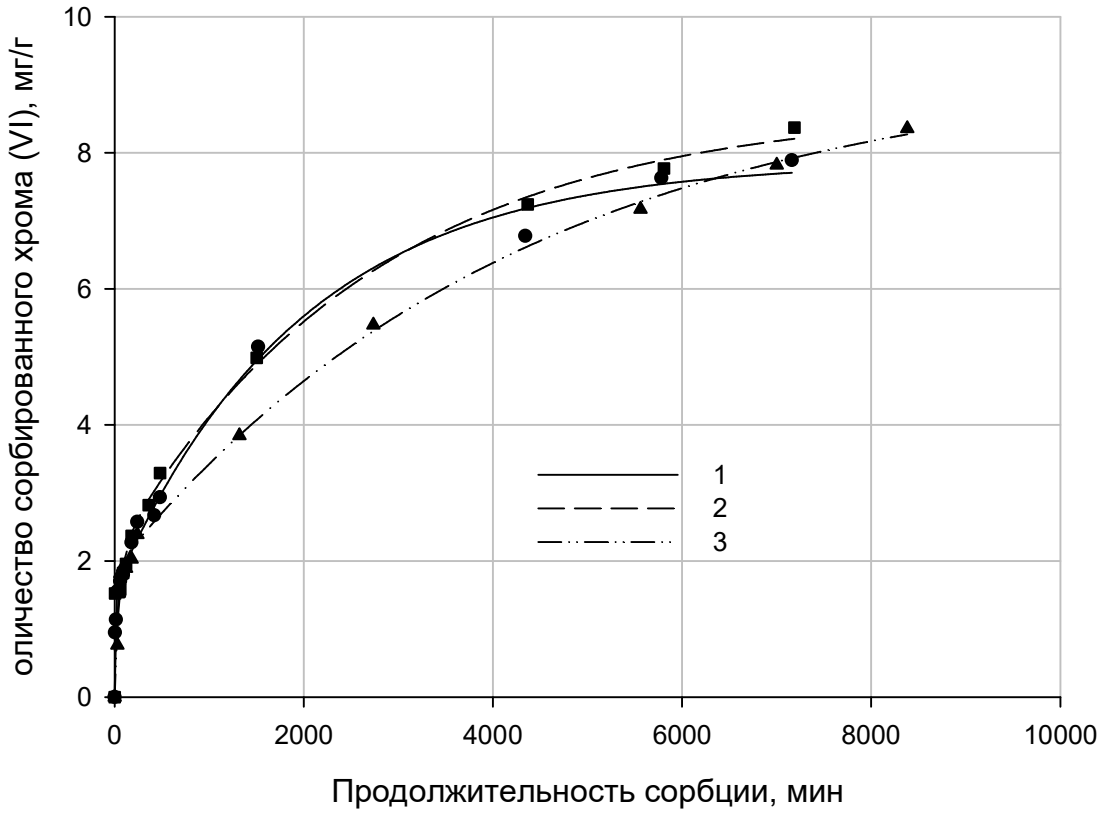


Рисунок 20 – Кинетические кривые сорбции хрома (VI) 0,1 мг/мл продуктом карбоксиметилирования из древесины сосны (1), предварительно обработанной формальдегидом (2), предварительно обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Известно, что наиболее устойчивой у хрома является степень окисления + 3. Поэтому, вполне возможно окисление древесины хромовой кислотой с восстановлением Cr (VI) до Cr (III). Но в исследуемых растворах Cr(VI), в которых находились исследуемые образцы, необходимое время для насыщения сорбентов хромом, ионов Cr(III) обнаружено не было (наличие ионов Cr(III) определяли качественно по методике [108]). Вероятней всего сорбция ионов Cr (VI) происходит следующим образом: сначала протекает восстановление хрома (VI) до 3-х валентного состояния, а затем он связывается с адсорбентом. Поглощение исследуемыми образцами хрома в виде дихромат-иона возможно только за счет физической сорбции, что доказано полученными результатами по десорбции. Исследуемые сорбенты

после их насыщения хромом(VI) последовательно обрабатывали водой, 1 М раствором ацетата аммония и 1 М соляной кислотой и в отработанных растворах определяли наличие ионов Cr (VI) и Cr (III). Полученные результаты приведены в таблице 27.

Таблица 26 – Сорбционная способность исследуемых образцов по отношению к ионам Cr (VI) ($C_{исх.}$=0,1 мг/мл)

Образец	Количество сорбированного хрома (VI), мг/г	Количество сорбированного хрома (VI), %
карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	7,8 ± 0,5	78 ± 5
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом	8,4 ± 0,3	84 ± 3
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С	8,7 ± 0,3	78 ± 3

Из данных таблицы 27 следует, что ионы Cr (VI) десорбируются в течение суток только под действием воды, ионы Cr (III) десорбируются под действием воды и после обработки исследуемых образцов 1 н соляной кислотой в течение суток. В растворах, полученных действием на сорбенты ацетата аммония, отсутствовали как ионы Cr(VI), так и Cr(III). Все это указывает на то, что связывание полученными сорбентами Cr(VI) происходит по механизму физической сорбции, причем в очень малой степени. Основная же доля сорбата связана в виде ионов Cr (III) за счет комплексообразования и в малой степени по механизму физической сорбции.

Для всех исследованных образцов карбоксиметилированной древесины насыщение наблюдается через 3 суток (4320 мин).

Таблица 27 – Результаты по десорбции ионов хрома

Образец	Сорбировано Cr(VI), в % от поглощенного и Cr(III)*					
	H_2O		CH_3COONH_4 1M		HCl 1M	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	+	0,36± 0,02	−	0	+	0
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом	+	0,30± 0,03	−	0	+	0
карбоксиметилирования из древесины сосны, обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105 °С	+	0,43± 0,03	−	0	+	0

На рисунке 21 представлены данные, отражающие долю сорбированных ионов хрома (VI) из раствора с концентрацией 0,1 мг/мл для различных образцов карбоксиметилирования из древесины сосны, предварительно обработанной водным раствором формальдегида в щелочной среде, по сравнению с карбоксиметилированной древесиной полученной без такой обработки.

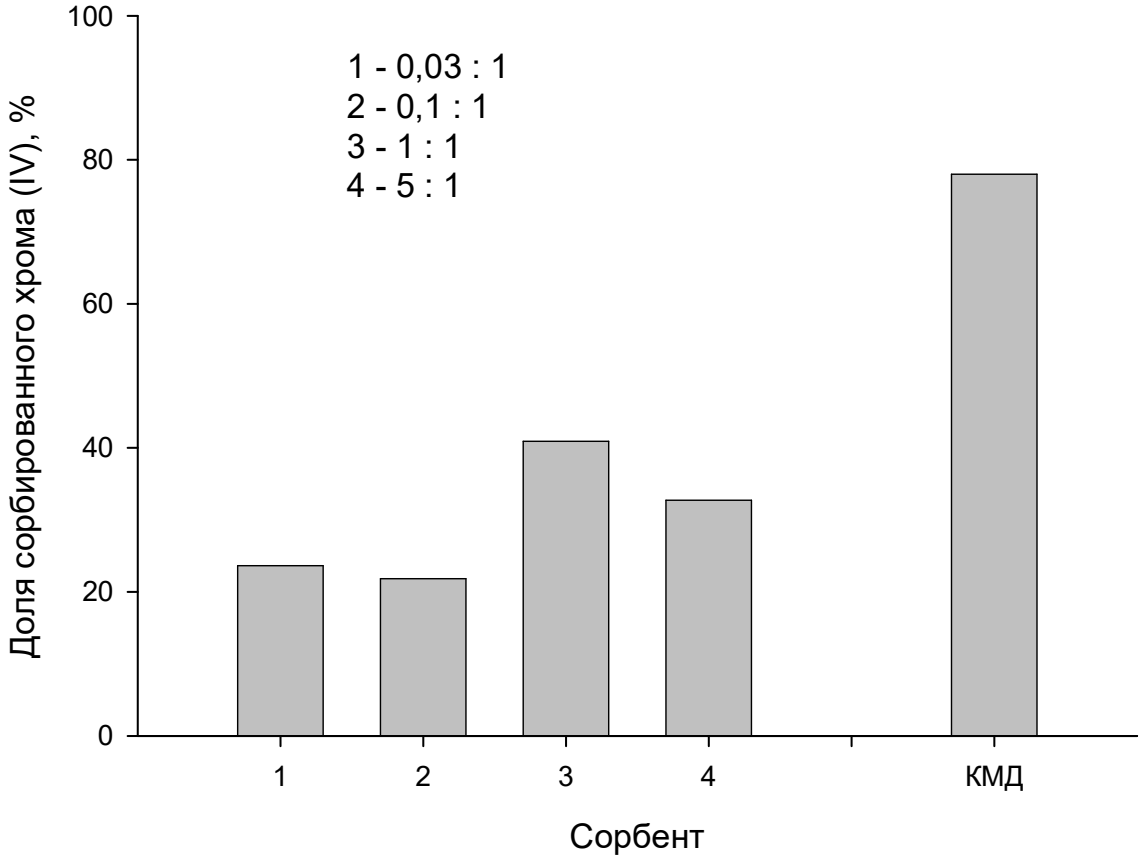


Рисунок 21 – Доля сорбированных ионов хрома (VI) из раствора с концентрацией 0,1 мг/мл, образцами карбоксиметилирования из древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде при различном мольном соотношении $\nu_{CH_2O} : \nu_{OH}$

Как следует из представленных данных, все исследованные образцы карбоксиметилированной древесины извлекают ионы хрома (VI) из водного раствора. Однако, более эффективным сорбентом является образец карбоксиметилпроизводного, полученный из древесины, не подвергнутой предварительной обработке водным раствором формальдегида. Это очевидно, связано с тем, что при окислении хромат-ионами разрушается трехмерная сетчатая структура, что приводит к резкому снижению сорбционной емкости образцов по отношению к ионам Cr (VI).

Таким образом, продукты карбоксиметилирования древесины сосны, полученные в присутствии формальдегида в различных условиях, могут быть рекомендованы в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов.

4.3.2 Сорбционная емкость модифицированных продуктов древесины по отношению к нефти

Загрязнение водоемов нефтепродуктами является проблемой глобального масштаба. Большие количества нефтепродуктов поступают в поверхностные воды при перевозке нефти водным путем, со сточными водами предприятий нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности, с хозяйственно-бытовыми водами. В водных объектах Алтайского края на 2006 г было зарегистрировано 20 тонн нефтепродуктов.

Исследована способность модифицированных продуктов древесины сосны сорбировать нефть с поверхности воды. В качестве сорбента были использованы: опилки древесины сосны; КМД, продукт карбоксиметилирования из древесины сосны, предварительно обработанной формальдегидом. Образцы КМД и продукт карбоксиметилирования из древесины сосны, предварительно обработанной формальдегидом, брались с различным содержанием КМГ. КМД не тонет и практически полностью сорбирует нефть с поверхности воды.

Сорбционная емкость полученных продуктов оценивалась как отношение массы поглощенной нефти к массе сорбента, которые определялись по результатам взвешивания чашки с водой, нефтью и чашки с водой, нефтью и адсорбентом, который целиком поглощает всю разлитую по поверхности нефть.

Как показано проведенными исследованиями, различные химические обработки по отношению к древесине повышают ее сорбционную емкость по отношению к нефти. Сорбционная емкость исходной древесины 1,7 г/г, КМД

3,5 г/г, сравнима с образцом из древесины сосны, обработанной формальдегидом (3,4 г/г) и подвергнутому нагреванию при 105 °С (3,2 г/г). Сорбционная емкость на основе растительного сырья промышленных образцов Sokerol (Австралия) – 2 г/г; ASSW (США) – 5 г/г. При этом следует отметить, что введение ионогенных групп (COOH) в древесину, не приводит к значительному увеличению сорбционной емкости по отношению к нефти. Очевидно, определяющим фактором в данном случае является формирование трехмерной сетчатой структуры, что характерно для образца древесины обработанной формальдегидом.

5 АЦИЛИРОВАНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ МАЛЕИНОВЫМ И ФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДАМИ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ

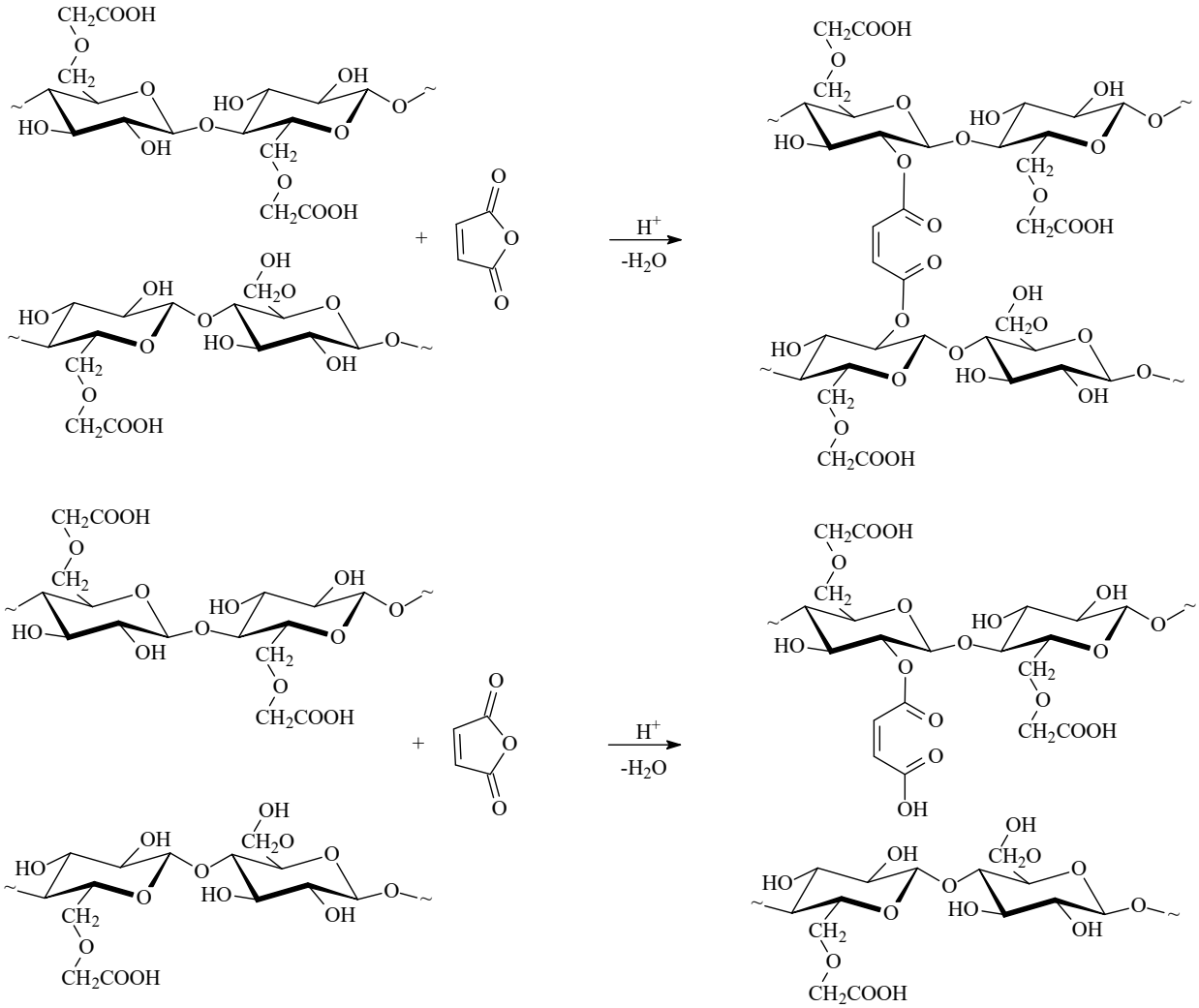
С целью повышения молекулярных масс проводили реакцию ацилирования КМД малеиновым и фталевым ангидридами. Данные вещества являются бифункциональными соединениями и соответственно одна молекула малеинового (фталевого) ангидрида способна к взаимодействию с двумя гидроксильными группами макромолекул полимера, образуя межмолекулярные (мостичные) химические связи.

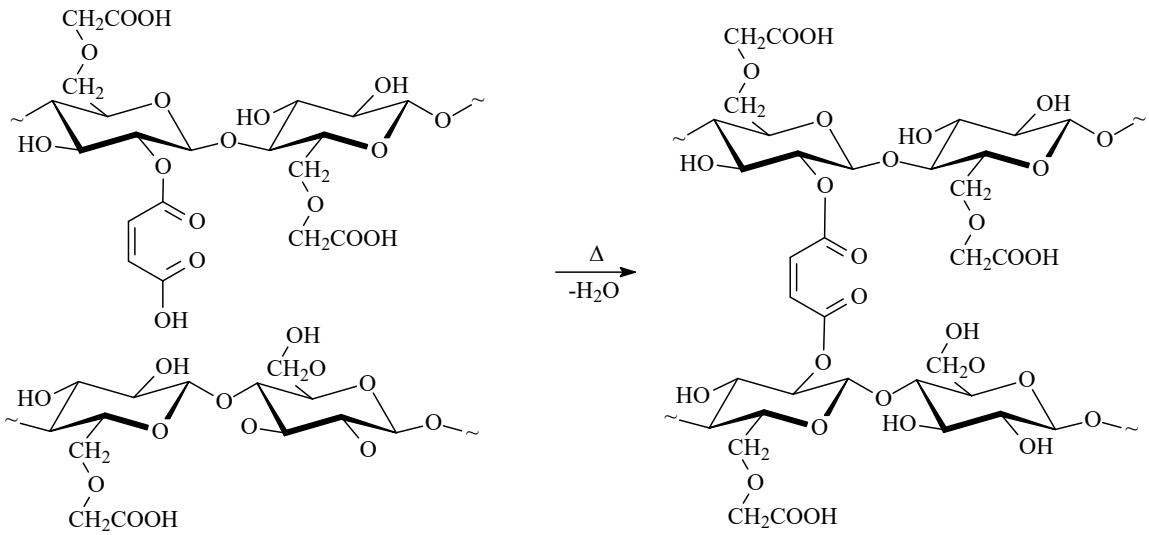
5.1 Химический состав, молекулярно-массовые характеристики продуктов ацилирования карбоксиметилдревесины

Карбоксиметилирование проводили суспензионным способом в среде изопропилового спирта. Карбоксиметилированную древесину сосны переводили в Н-форму и обрабатывали выбранными реагентами в ацетоне в течение трех часов при температуре кипения растворителя (56 °С). В качестве растворителя был выбран ацетон в связи с достаточно высокой растворимостью ангидридов в нем и инертностью ацетона по отношению к компонентам реакционной смеси. Малеиновый и фталевый ангидриды брали в мольном соотношении субстрата и сшивающего реагента 2 : 1 (по отношению к гидроксильным группам). Затем полученные образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре 105 ºС в течение часа, предполагая, что при этом возможно присоединение малеинового (фталевого) ангидрида по второй карбоксильной группе, когда взаимодействие сшивающего реагента с макромолекулой одного из компонентов древесины произошло лишь по одной карбоксильной группе.

Взаимодействие ангидридов с карбоксиметилированной древесиной сосны протекает, вероятно, по гидроксильным группам всех компонентов карбоксиметилированной древесины сосны с образованием сложных эфиров.

Если взаимодействие малеинового (фталевого) ангидрида с компонентом карбоксиметилированной древесины сосны произошло по одной карбоксильной группе, то образованный сложный эфир называется неполным (кислым). Если же взаимодействие ангидрида с компонентами карбоксиметилированной древесины сосны произошло по двум карбоксильным группам, то образованный эфир называется полным. Сшивание макромолекул имеет место лишь во втором случае. На нижеприведенной схеме показаны возможные направления химического сшивания малеиновым ангидридом без и с термической обработкой (на примере целлюлозы).





Согласно литературным данным, ацилирование целлюлозы в древесине протекает с более низкими степенями превращения, чем для гемицеллюлоз и лигнина. Высококристаличные микрофибриллы целлюлозы покрыты слоями гемицеллюлоз, поэтому ее ОН-группы стерически менее доступны для больших по объему молекул карбоновых кислот [109, 110]. Методом ИК-спектроскопии с Фурье проеобразованием установлено, что реакционная способность гидроксильных групп целлюлозы при этерификации ее непосредственно в древесине изменяется в ряду: $C_{(2)} \approx C_{(6)} > C_{(3)}$ [111, 112]. Согласно [113], реакционная способность ОН-групп лигнина при ацилировании уменьшается в ряду: $OH_{перв.} > OH_{втор.} > OH_{фен.}$.

Методы исследования химического строения сшитых целлюлозных, а тем более лигноуглеводных материалов, особенно степени сшивки и распределения поперечных связей по длине макромолекулы, чрезвычайно сложны. Вероятно, по этой причине они мало освещены в научной литературе [35].

Нами разработана следующая методика определения количества ангидрида, участвующего в образовании полного сложного эфира с карбоксиметилированной древесиной сосны.

1. Определяем общее количество карбоксильных групп в образцах карбоксиметилированной древесины, обработанной малеиновым (фталевым)

ангидридами ($\omega_{общ}$, %). Для этого образцы подвергаем гидролизу в щелочной среде в течение определенного времени при нагревании, после чего проводим кондуктометрическое титрование. Массовую долю карбоксильных групп рассчитываем по формуле 2.1.

Для определения продолжительности гидролиза, исследуемые образцы подвергали гидролизу в течение 1–8 ч. В ходе исследования, выяснили, что сложноэфирные связи, образованные между гидроксильными группами компонентов древесины и карбоксильными группами как малеинового, так и фталевого ангидрида, полностью гидролизуются за 6 ч. Результаты исследования приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Содержание карбоксильных групп (%) в зависимости от продолжительности гидролиза

Продолжительность гидролиза	КМД, ацилированная малеиновым ангидридом	КМД, ацилированная фталевым ангидридом
1	17,8±0,5	16,9±0,6
2	18,2±0,6	17,5±0,6
4	22,9±0,7	19,7±0,5
6	29,5±0,5	28,4±0,7
8	29,0±0,6	28,8±0,6

2. Методом кондуктометрического титрования определяем массовую долю карбоксильных групп в карбоксиметилированной древесине сосны ($\omega_{КМД}$, %).

3. Карбоксильные группы, присутствующие в карбоксиметилированной древесине сосны до взаимодействия с ангидридом, остались в продукте, но их массовая доля в образце (ω') отличается от массовой доли в исходном продукте ($\omega_{КМД}$). Учитывая, что масса продукта карбоксиметилирования после модифицирования (m_2) увеличивается, по сравнению с исходной (m_1), пересчитываем полученное количество

карбоксильных групп в карбоксиметилированной древесине сосны на количество карбоксильных групп в составе обработанного ангидридом продукта

$$\omega'(\%) = \frac{m_1}{m_2} \cdot \omega_{КМД} \,. \qquad (5.1)$$

3. Исходя из разности массовой доли всех карбоксильных групп в сшитых образцах ($\omega_{общ}$) и COOH-групп в карбоксиметильных (ω'), рассчитываем общую массу малеинового (фталевого) ангидрида, вступившего в реакцию ($m^*_{общ}$). Расчет ведем по формуле:

$$m^*_{общ} = \left(\frac{\omega_{общ} - \omega'}{100} \right) \cdot \frac{m_2 \cdot M_{сш}}{45} \cdot \frac{1}{2}, \qquad (5.2)$$

где 45 – молярная масса карбоксильной группы,

$M_{сш}$. – молярная масса ангидрида,

$\frac{1}{2}$ – фактор пересчета.

Для удобства сравнения данных, полученных в различных экспериментах, введем относительную величину – условную массовую долю (γ), равную отношению массы кислоты к массе модифицированного образца. Таким образом, формула (5.2) сведется к

$$\gamma_{общ}(\%) = \left(\omega_{общ} - \omega'\right) \cdot \frac{M_{сш}}{45} \cdot \frac{1}{2} \,. \qquad (5.3)$$

4. Определяем массу связанной (образующей кислые эфиры) малеиновой (фталевой) кислоты $m^*_{св}$. Для этого исследуемые образцы обрабатываем разбавленным раствором щелочи в течение часа без нагревания и затем оттитровываем соляной кислотой, при этом происходит лишь замещение протонов карбоксильных групп на ионы натрия. Полученное значение содержания карбоксильных групп $\omega_{своб}$ соответствует суммарному

значению количества карбоксильных групп в карбоксиметильных группах ω' и количеству карбоксильных групп, образовавшихся в результате присоединения малеинового (фталевого) ангидрида к любому из компонентов древесины сосны по одной карбоксильной группе. Определяем массу и условную массовую долю связанной кислоты.

$$m_{св}^{*} = \left(\frac{\omega_{своб} - \omega'}{100} \right) \cdot \frac{m_2 \cdot M_{сш}}{45}, \tag{5.4}$$

$$\gamma_{св}(\%) = (\omega_{своб} - \omega') \cdot \frac{M_{сш}}{45}. \tag{5.5}$$

5. По разности общего количества кислоты ($\gamma_{общ}$), и количества связанной кислоты ($\gamma_{св}$), определяем условную массовую долю малеиновой (фталевой) кислоты, образующей полный сложный эфир γ. Расчет ведем по формуле:

$$\gamma = \gamma_{общ} - \gamma_{св}. \tag{5.6}$$

6. Рассчитываем количество ангидрида, образующего полный сложный эфир (n) как отношение количества малеиновой (фталевой) кислоты, участвующей в сшивке (прореагировавшей по двум карбоксильным группам), к общему количеству кислоты, прореагировавшей с образцом карбоксиметилированной древесины сосны. Расчет ведем по формуле:

$$n = \frac{\gamma}{\gamma_{общ}}. \tag{5.7}$$

Результаты по определению количества ангидрида, образующего полный сложный эфир, приведены в таблице 29 для малеинового и в таблице 30 для фталевого ангидрида.

Таблица 29 – Расчет количества малеинового ангидрида, участвующего в образовании полного сложного эфира с продуктами карбоксиметилирования древесины сосны

Объект исследования	$\omega_{общ}$, %	ω', %	$\omega_{своб}$, %	$\gamma_{общ}$, %	$\gamma_{св}$, %	γ, %	n
Обработанная КМД сосны	27,4	11,6	16,6	20,3	12,8	7,5	0,37
Обработанная КМД сосны, подвергнутая нагреванию при 105 °С	29,5	12,2	16,0	22,4	9,9	12,4	0,56

Таблица 30 – Расчет количества фталевого ангидрида, участвующего в образовании полного сложного эфира с продуктами карбоксиметилирования древесины сосны

Объект исследования	$\omega_{общ}$, %	ω', %	$\omega_{своб}$, %	$\gamma_{общ}$, %	$\gamma_{св}$, %	γ, %	n
Обработанная КМД сосны	25,3	12,2	15,7	24,3	13,1	11,2	0,46
Обработанная КМД сосны, подвергнутая нагреванию при 105 °С	28,4	12,8	13,7	28,8	3,4	25,4	0,88

Из таблиц 29 и 30 следует, что при проведении обработки малеиновым ангидридом в среде ацетона образование полного сложного эфира достигает 37 %, а при обработке фталевым – 46 %. В результате термической обработки количество полного сложного эфира увеличивается с 37 % до 56 % в случае использования малеинового ангидрида и с 46 % до 88 % в случае использования фталевого. Это доказывает наше предположение о том, что термообработка приводит к досшиванию (присоединению малеинового (фталевого) ангидрида по второй карбоксильной группе, когда взаимодействие сшивающего реагента с макромолекулой одного из компонентов древесины произошло лишь по одной карбоксильной группе).

Ацилированные образцы карбоксиметилированной древесины сосны до и после термической обработки исследовали на растворимость в воде и сравнили полученные значения с соответствующими характеристиками несшитых образцов. Полученные результаты приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Растворимость модифицированных продуктов в воде

Образец	Растворимость в воде, %	Образец	Растворимость в воде, %
карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	8,5±0,6	карбоксиметилирования из исходной древесины сосны	8,5±0,6
ацилированный малеиновым ангидридом	7,2±0,5	ацилированный фталевым ангидридом	8,4±0,5
ацилированный малеиновым ангидридом и выдержанный при 105 °С	7,4±0,4	ацилированный фталевым ангидридом и выдержанный при 105 °С	8,0±0,4

Из данной таблицы следует, что в результате взаимодействия со сшивающими реагентами наблюдается снижение растворимости, что является косвенным подтверждением наличия сшивки.

Из полученных образцов выделили целлюлозу 15 %-ной надуксусной кислотой и определили степень полимеризации ее макромолекул. Полученные результаты приведены в таблице 32 для малеинового и таблице 33 для фталевого ангидрида.

Таблица 32 – Выход и СП образцов КМЦ, выделенных из КМД, ацилированной малеиновым ангидридом

Образец	Выход, %	СП
КМД сосны	24±1	800±20
ацилированной КМД сосны	53±1	500±20
ацилированной КМД сосны и выдержанной при 105 °С	53±1	340±20

Таблица 33 – Выход и СП образцов КМЦ, выделенных из КМД, ацилированной фталевым ангидридом

Образец	Выход КМЦ, %	СП
КМД сосны	24±1	800±20
ацилированной КМД сосны	50±1	460±20
ацилированной КМД сосны и выдержанной при 105 °С	47±1	400±20

Выход целлюлозы из образцов карбоксиметилированной древесины сосны, обработанной как фталевым, так и малеиновым ангидридом, в 2 раза выше, чем из исходных образцов КМД, что может быть обусловлено сшивкой низкомолекулярных фракций карбоксиметилированной целлюлозы, которые

сохраняются на стадии ее выделения. Более высокое значение СП образцов КМЦ, выделенных из исходной карбоксиметилированной древесины, по сравнению с ацилированными образцами, обусловлено, вероятнее всего, удалением низкомолекулярных фракций при выделении, о чем свидетельствует низкий выход целлюлозы. Термообработка наряду с дополнительной сшивкой, очевидно, приводит к деструкции КМЦ, что приводит к более низким значениям СП.

Кроме того, следует отметить, что для расчета значений СП модифицированных образцов по уравнению Марка-Куна-Хаувинка использовались константы для карбоксиметилцеллюлозы, что не вполне корректно, но в целом позволяет сделать оценку СП у полученных образцов.

Проведен сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходной КМД, ацилированных малеиновым и фталевым ангидридами, ацилированных и выдержанных при 105 °С. В спектрах продуктов карбоксиметилированной древесины, сшитых малеиновым и фталевым ангидридом, как с термообработкой, так и без нее, присутствуют все полосы, имеющиеся в спектре исходной карбоксиметилированной древесины. Сигнал, соответствующий валентным колебаниям С=О в карбоксиметильной группе проявляется в области 1740 $см^{-1}$, а сигнал, соответствующий $\nu_{C=O}$ в сложноэфирной группе – в области 1760–1730 $см^{-1}$. Таким образом, в сшитых малеиновым и фталевым ангидридами образцах карбоксиметилированной древесины эти полосы будут накладываться друг на друга. Увеличение интенсивности сигнала в области 1745–1740 $см^{-1}$ в ИК-спектрах сшитых образцов карбоксиметилированной древесины, относительно несшитого, является доказательством протекания реакции между компонентами карбоксиметилированной древесины сосны и малеиновым и фталевым ангидридом с образованием сложных эфиров.

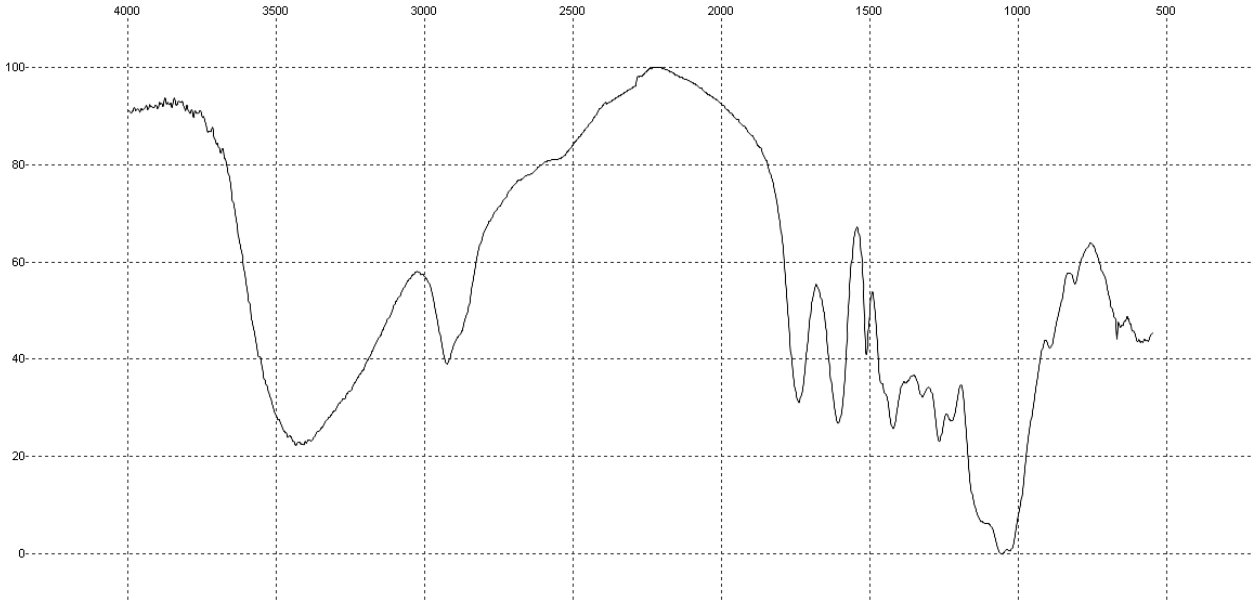


Рисунок 22 – ИК – спектр КМД

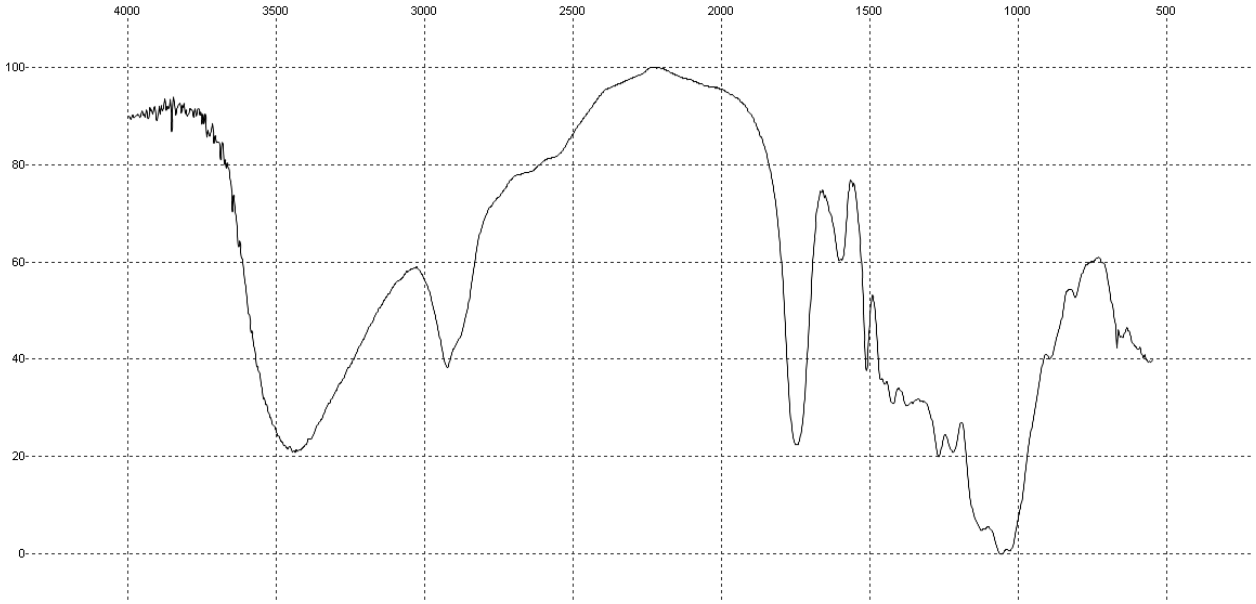


Рисунок 23 – ИК – спектр КМД, модифицированной фталевым ангидридом

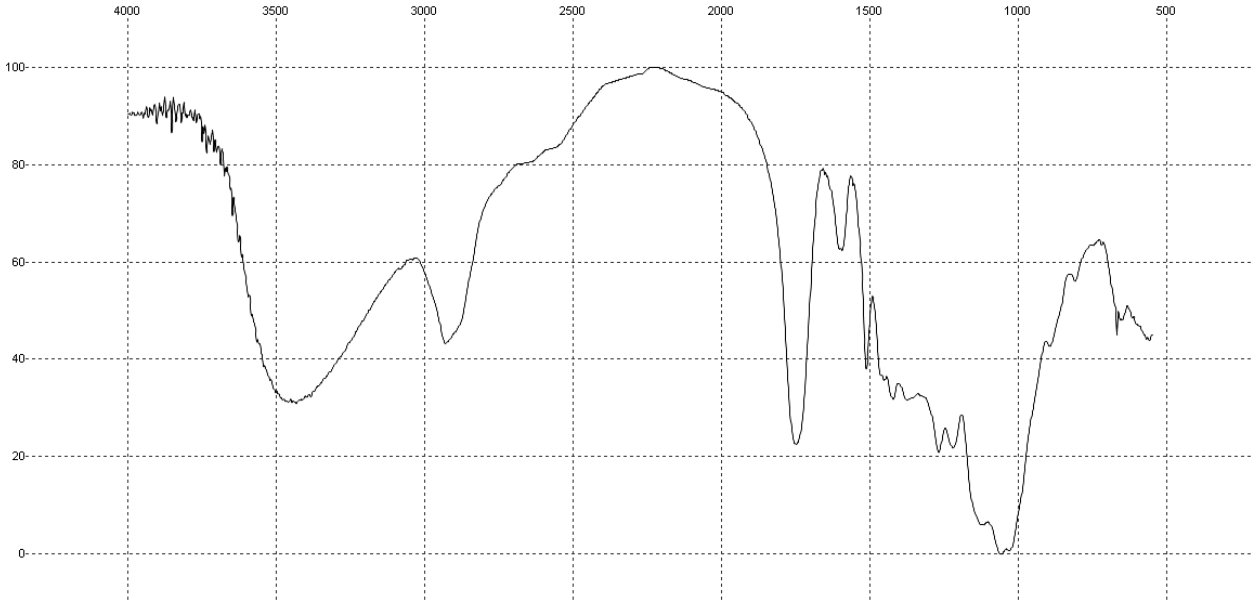


Рисунок 24 – ИК – спектр КМД, модифицированной фталевым ангидридом и подвергнутой нагреванию при 105 °С

Сложноэфирные связи появляются в результате образования полного сложного эфира между различными макромолекулами компонентов древесины, т.е. происходит сшивка макромолекул, сопровождающаяся формированием трехмерной сетчатой структуры (табл. 34).

Таблица 34 – Молекулярно-релаксационные и количественные характеристики цепей в топологических блоках КМД

Характеристики полимеров	КМД	КМД-ФА	КМД-ФАТ	КМД-МА	КМД-МАТ
Аморфный блок-матрица псевдосетчатого строения					
T_c, °C	-32	-37	-38	-20	-37
V_f	0,272	0,257	0,205	0,226	0,187
$M_{cw} \cdot 10^{-3}$	49,9	209,9	34,3	16,3	51,5
φ_a	0,15	0,29	0,15	0,05	0,09
Низкоплавкий кристаллический блок-узел разветвления псевдосетки					
$T_{пл}$, °C	17	3	43	25	13
$M_к \cdot 10^{-3}$	398,1	398,1	39,8	100,0	446,7
$\varphi_к$	0,48	0,42	0,29	0,16	0,35
Высокотемпературный аморфный (кластерный) блок-1 -узел разветвления					
$T_{кл}$, °C	74	59	73	60	67
$M_w^{1}{}_{(кл)} \cdot 10^{-3}$	83,0	143,7	198,0	1091,5	945,1
$\varphi_{кл}$	0,17	0,18	0,42	0,57	0,45
Высокотемпературный аморфный (кластерный) блок-2 -узел разветвления					
$T_{кл}$, °C		117	153	149	158
$M_w^{1I}{}_{(кл)} \cdot 10^{-3}$		4518,9	3191,1	100,0	177,8
$\varphi_{кл}$		0,11	0,13	0,22	0,11
$T_т$		203	216	231	193
Высокотемпературный кристаллический блок-узел разветвления					
$T_{пл}$, °C	125				
$M_к \cdot 10^{-3}$	282,5				
$\varphi_к$	0,21				
$T_т$	203				
Усредненная по блокам молекулярная масса полимеров					
$M_w \cdot 10^{-3}$	272,0	751,0	514,7	660,9	605,8
Примечание – ФА (МА) – обработанные фталевым (малеиновым) ангидридом, ФАТ (МАТ) – обработанные фталевым (малеиновым) ангидридом и выдержанные при 105 °C					

5.2 Удельная поверхность и сорбционные свойства модифицированных продуктов по отношению к ионам Fe (III) и Cr (VI)

Природные биополимеры растительного происхождения обладают рядом ценных свойств, благодаря которым они могут быть использованы в химической, пищевой, фармацевтической и многих других отраслях промышленности. Особый интерес представляет собой возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов и продуктов, предназначенных для улучшения экологии окружающей среды и решения проблем, связанных с техногенным загрязнением водных сред ионами различных металлов. В связи с этим одной из актуальных задач химии древесины являются разработка способов получения новых сорбентов на основе растительного сырья без разделения растительной ткани на отдельные высокомолекулярные компоненты, что позволит производить недорогие сорбционные материалы при минимальном числе технологических стадий процесса.

Полученные образцы карбоксиметилированной древесины до и после сшивания имеют низкую растворимость в воде, что является необходимым свойством сорбента. Кроме того, наличие гидроксильных, а главное, карбоксильных групп сообщает материалам ионообменные и сорбционные свойства. Как известно, слабокислотные катиониты – соединения с карбоксильными группами [114]. Эти характеристики подтолкнули нас исследовать сорбционные свойства полученных образцов.

Удельная поверхность является важной физико-химической характеристикой сорбентов, которая определяет протекание поверхностных массообменных процессов, в том числе и сорбционных. Определение удельной поверхности проводили по сорбции метиленовой сини. Для определения времени, необходимого для насыщения сорбента метиленовой синью, строили графики зависимости количества сорбируемой метиленовой сини от продолжительности сорбции (рис. 25). Кинетические кривые для

образцов модифицированных малеиновым ангидридом, имеют аналогичный вид, поэтому ниже все кинетические кривые приводятся на примере образцов ацилированных фталевым ангидридом.

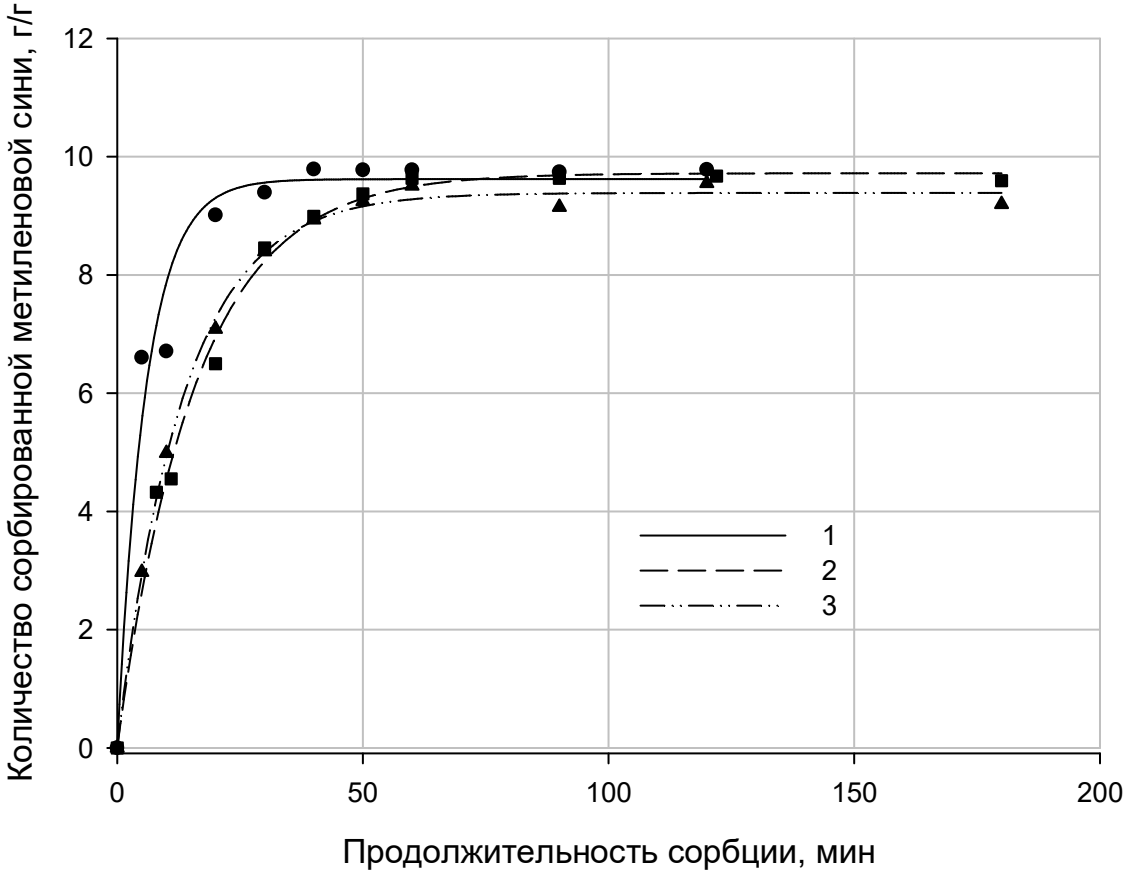


Рисунок 25 – Кинетические кривые сорбции метиленовой сини продуктом карбоксиметилирования древесины сосны (1), ацилированной фталевым ангидридом (2), ацилированной фталевым ангидридом и подвергнутым термической обработке (3)

Представленные кинетические кривые сорбции метиленовой сини указывают на то, что после установления равновесия процесс сорбции перестает зависеть от времени: соответствующие участки кривых идут параллельно оси t. Равновесие быстрее всего наступает в случае сорбции метиленовой сини образцом карбоксиметилированной древесины сосны (за 40 мин). Полное насыщение метиленовой синью образцов

карбоксиметилированной древесины сосны, сшитых фталевым ангидридом, как подвергнутых нагреванию при 105 °С, так и без него, наступает за 60 мин, образцов, обработанных малеиновым ангидридом – за 120 мин, а образцов, обработанных малеиновым ангидридом и далее подвергнутых нагреванию при 105 °С – за 180 мин.

Исходя из количества сорбируемой метиленовой сини рассчитали удельную поверхность исследуемых образцов и сравнили с удельной поверхностью исходной древесины, активного угля [105]. Полученные результаты приведены в таблице 35.

Таблица 35 – Удельная поверхность образцов растительных сорбентов

Образец	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$, $м^2/кг$
карбоксиметилированная древесина сосны	10,3±0,3
карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом	9,7±0,2
карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	9,8±0,2
карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом	10,1±0,1
карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	10,0±0,3
исходная древесина сосны	7,5±0,2
активный уголь	7,9±0,2

Из данных таблицы 35 следует, что значения удельной поверхности полученных нами образцов больше, чем у исходной древесины сосны и у активного угля. Удельные поверхности модифицированных нами образцов различаются незначительно.

Сорбционную способность исследуемых образцов по отношению к ионам железа (III) изучали на примере растворов хлорида железа, содержащих ионы железа (III) с двумя различными концентрациями: $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ и 0,6 мг/мл. Кинетику сорбции катионов железа (III) исследовали при различной продолжительности контакта образцов сорбента с водными растворами $FeCl_3$ до полного насыщения сорбента. На рисунке 26 представлены кинетические кривые сорбции ионов железа (III) при использовании раствора $FeCl_3$ с концентрацией ионов железа (III) $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл.

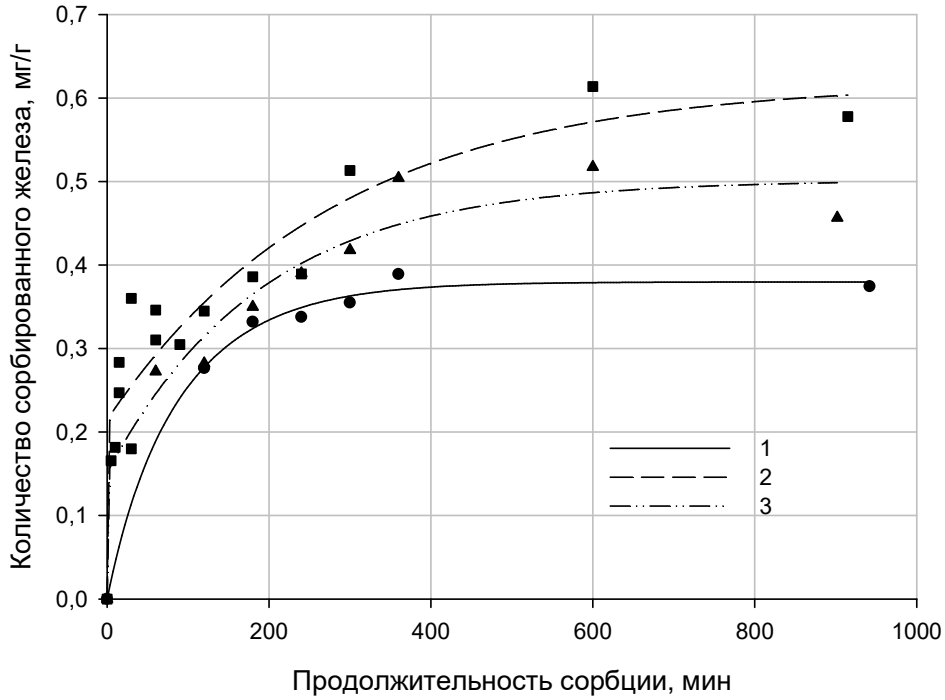


Рисунок 26 – Кинетические кривые сорбции ионов Fe^{3+} $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл карбоксиметилированной древесиной сосны (1), ацилированной фталевым ангидридом (2), ацилированной фталевым ангидридом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Согласно данным кинетическим кривым, равновесие в гетерогенной системе сорбент – раствор хлорида железа наступает примерно за 6 ч для всех исследуемых образцов, кроме образца карбоксиметилированной древесины сосны, сшитого фталевым ангидридом (10 ч).

В таблице 36 представлены данные по сорбции ионов Fe (III) всеми исследуемыми образцами при использовании раствора, содержащего 0,015 мг/мл ионов Fe (III). Раствором данной концентрации в количестве 25 мл заливали навеску образца массой 0,5 г.

Таблица 36 – Сорбционная способность исследуемых образцов по отношению к ионам Fe^{3+} ($C_{исх.}$= $1,5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл)

Образец	Количество сорбированного Fe^{3+}, мг/г	Количество сорбированного Fe^{3+}, %
Карбоксиметилированная древесина сосны	0,39±0,01	52
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом	0,59±0,02	79
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	0,55±0,02	73
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом	0,59±0,01	79
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	0,52±0,02	69

Карбоксиметилированная древесина представляет собой полиэлектролит. Основными сорбционными центрами являются карбоксильные, а также гидроксильные группы. Сорбция, протекающая в системе карбоксиметилированная древесина – раствор соли, обусловлена,

вероятно, протеканием следующих процессов: диффузии ионов внутрь сорбента, ионного обмена и комплексообразования.

Согласно таблице 36, обработка как фталевым, так и малеиновым ангидридом в одинаковой степени увеличивает сорбционную способность образцов карбоксиметилированной древесины сосны по отношению к ионам Fe (III) при использовании данной концентрации исходного раствора, что может быть связано с увеличением количества карбоксильных групп за счет присоединения части сшивающего реагента по одной гидроксильной группе. Нагревание при 105 °С обработанных ангидридами образцов приводит к незначительному снижению сорбционной способности по отношению к ионам Fe (III), вероятно, вследствие уменьшения количества свободных карбоксильных групп в результате увеличения степени сшивки. Заметим, что нагревание при 105 °С продукта карбоксиметилирования древесины сосны, обработанного фталевым ангидридом, приводит к большему уменьшению сорбционной способности по отношению к ионам Fe^{3+}, чем нагревание при 105 °С образца, обработанного малеиновым ангидридом. Это можно объяснить образованием большего количества полного сложного эфира в результате нагревания образца, ацилированного фталевым ангидридом (с 46 % до 88 %), по сравнению с обработанным малеиновым ангидридом продуктом карбоксиметилирования древесины сосны (с 37 % до 56 %).

Изучена сорбционная способность исследуемых образцов при использовании раствора хлорида железа с концентрацией ионов железа (III) 0,6 мг/мл. Данная концентрация моделирует сточные воды металлургических предприятий [115].

На рисунке 27 представлены кинетические кривые сорбции ионов железа (III) из раствора с концентрацией Fe^{3+} 0,6 мг/мл.

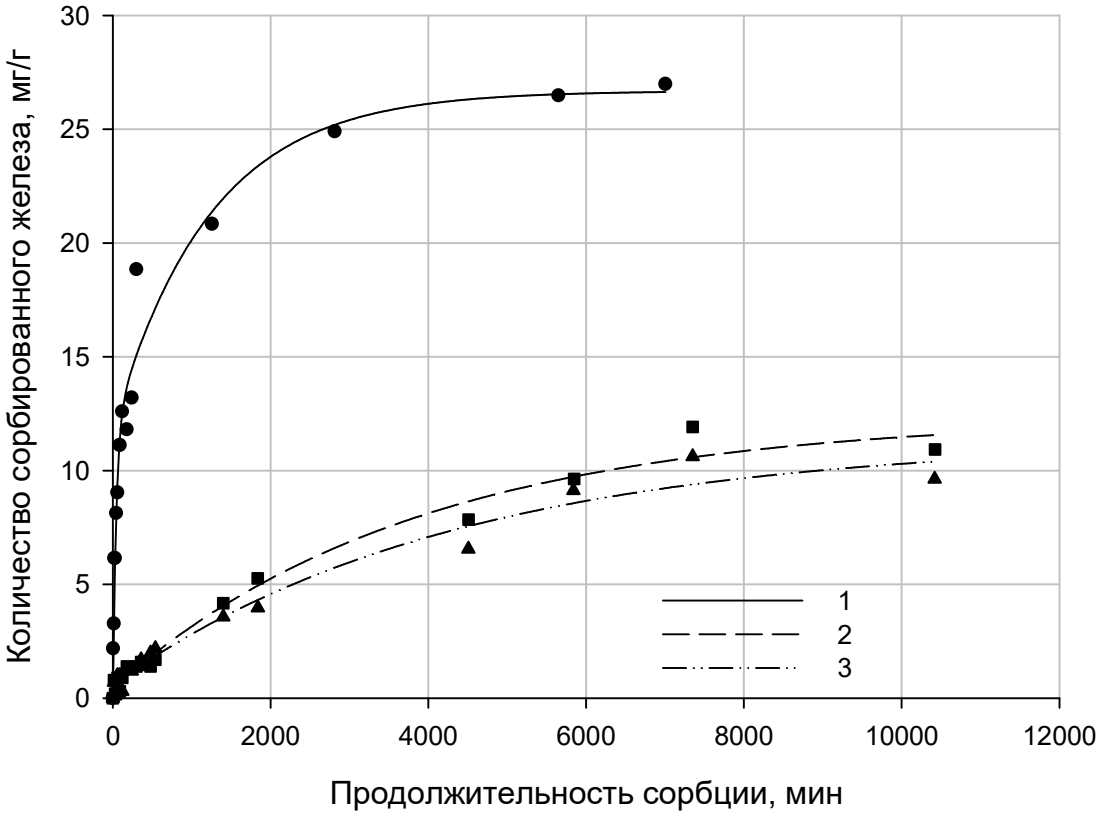


Рисунок 27 – Кинетические кривые сорбции ионов Fe^{3+} 0,6 мг/мл карбоксиметилированной древесиной сосны (1), ацилированной фталевым ангидридом (2), ацилированной фталевым ангидридом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Согласно данным кинетическим кривым сорбционное равновесие при использовании раствора с концентрацией ионов железа (III) 0,6 мг/мл наступает по истечению длительного времени. Насыщение ионами железа образцов карбоксиметилированой древесины сосны, обработанных малеиновым ангидридом, наступает через двое суток, обработанных фталевым ангидридом – через пятеро суток, а для исходного образца карбоксиметилированной древесины – через семь суток.

В таблице 37 представлены данные по сорбции ионов Fe (III) всеми исследуемыми образцами из раствора, содержащего 0,6 мг/мл Fe^{3+} (навеску образца массой ≈ 1 г заливали 100 мл раствора $FeCl_3$).

Таблица 37 – Сорбционная способность исследуемых образцов в отношении ионов Fe^{3+} ($C_{исх.}$=0,6 мг/мл)

Образец	Количество сорбированного Fe^{3+}, мг/г	Количество сорбированного Fe^{3+}, %
Карбоксиметилированная древесина сосны	26,8±0,5	45
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом	11,5±0,3	19
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	7,4±0,2	12
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом	11,4±0,2	19
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	10,1±0,3	17

Согласно результатам таблицы 37, продукт карбоксиметилирования древесины является хорошим сорбентом ионов железа (III). Обработка как малеиновым, так и фталевым ангидридами снижает сорбционную способность продуктов по отношению к ионам железа (III). Термическая обработка модифицированных образцов также приводит к снижению сорбционной способности. Это можно объяснить следующим образом. В случае использования раствора с данной концентрацией ионов железа карбоксильных групп в составе исследуемых образцов, вероятно, оказывается недостаточно для связывания ионов Fe (III) и дальнейшая сорбция протекает

за счет гидроксильных групп. Последних же в сшитых образцах содержится меньшее количество из-за образования сложноэфирных связей в процессе сшивания. В результате термообработки образование полного сложного эфира как в случае малеинового, так и в случае фталевого ангидрида увеличивается, а соответственно уменьшается общее количество ионогенных (карбоксильных и гидроксильных) групп, вследствие чего уменьшается сорбционная способность.

Отметим, что исходная древесина сосны в данных условиях сорбирует 7,5 мг/г. Меньшая сорбционная способность по отношению к ионам Fe (III) исходной древесины сосны по сравнению с модифицированой связана, вероятно, с меньшим количеством сорбционных центров.

Изучена десорбция ионов Fe (III) исследуемыми образцами после сорбции данного металла в растворе с исходной концентрацией ионов Fe (III) 0,6 мг/мл по методике, описанной в [95]. Процесс десорбции проводили в три стадии путем последовательной обработки сорбента водой, водным раствором ацетата аммония и 1 н раствором соляной кислоты, предполагая, что в результате этой процедуры можно оценить количество слабосвязанных, обменных, прочносвязанных, а также количество зафиксированных ионов, которые остаются в сорбенте после всех трех стадий обработки. Считают, что информация об этом может быть полезной для суждений о механизме сорбции.

В таблице 38 представлены данные по десорбции исследуемых образцов.

Таблица 38 – Отношение количества десорбированных и фиксированных ионов Fe^{3+} к общему количеству сорбированного железа (%)

Образец	Десорбировано ионов Fe^{3+}, в % от поглощенного			Фиксировано ионов Fe^{3+}, %
	H_2O	1н CH_3COONH_4	1н HCl	
Карбоксиметилированная древесина сосны	0,5±0,1	1,1±0,1	66±3	33
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом	6,4±0,2	1,7±0,1	8±1	84
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	3,3±0,1	4,1±0,1	6±1	86
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом	2,1±0,1	1,9±0,1	4±1	92
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	3,4±0,1	2,7±0,1	4±1	90

Из таблицы 38 следует, что как под действием воды, так и под действием ацетата аммония, вымывается небольшая доля сорбированных ионов Fe (III), что указывает на то, что доля сорбата, связанного по механизму физической сорбции (за счет сил Ван-дер-Ваальса) и ионного

обмена невелика. Основная доля ионов железа связана, вероятно, за счет комлексообразования (хелатообразования), причем в случае сшитых образцов, эти комплексы настолько прочные, что сорбированные ионы не удаляются обработкой одномолярным раствором соляной кислоты. Следовательно, при практическом использовании данных сорбентов не будет происходить вторичного (обратного) загрязнения рабочей среды. Десорбция образцов карбоксиметилированной древесины сосны достаточно велика, в результате чего их можно легко регенерировать действием соляной кислоты и использовать повторно.

Хромсодержащие стоки являются одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Соединения хрома (III) и, особенно, хрома (VI) оказывают на организм человека общетоксическое, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действие. Соединения шестивалентного хрома содержатся в сточных водах различных промышленных предприятий: гальванических, машиностроительных, металлообрабатывающих, кожевенных, производств феррохрома, хромовых сталей и других [116]. Все это отражает практическую необходимость очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов хрома (VI) перед сбросом в городскую канализацию. Актуальность получения сорбентов хрома (VI) подтверждает также ряд патентов, посвященных разработке способов очистки сточных вод от соединений, содержащих шестивалентный хром [117–121].

Сорбция ионов хрома (VI), также как сорбция ионов железа (III исследована при использовании растворов, содержащих ионы Cr (VI) в двух различных концентрациях, а именно $8 \cdot 10^{-4}$ и 0,1 мг/мл. Значение pH в процессе сорбции составляло ≈ 4.

Для изучения сорбции ионов Cr (VI) навески исследуемых образцов карбоксиметилированной древесины сосны заливали раствором оксида хрома CrO_3 определенной концентрации. На следующих рисунке 28 представлены кинетические кривые сорбции ионов хрома (VI) при использовании раствора с концентрацией $8 \cdot 10^{-4}$ мг ионов Cr (VI) на 1 мл воды.

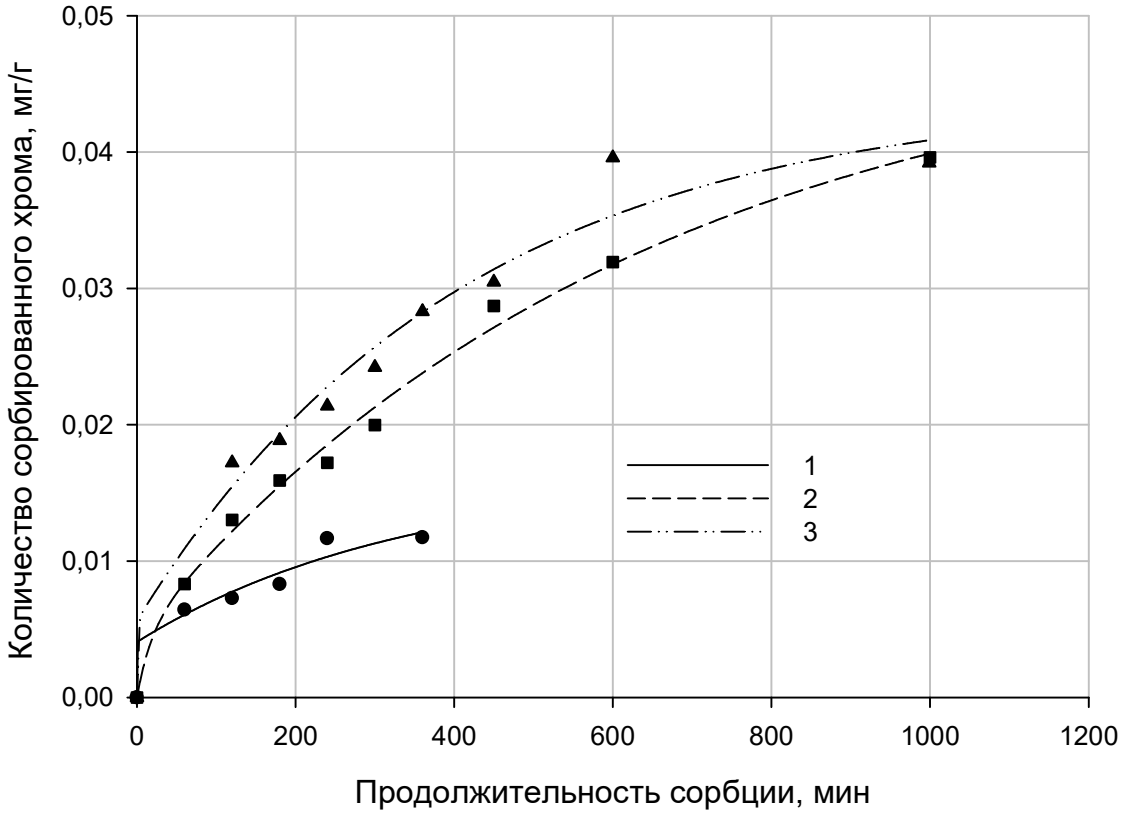


Рисунок 28 – Кинетическая кривая сорбции хрома (VI) $8 \cdot 10^{-4}$ мг/мл карбоксиметилированной древесиной сосны (1), ацилированной фталевым ангидридом (2), ацилированной фталевым ангидридом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Из рисунка 28 видно, что насыщение ионами Cr (VI) образца карбоксиметилированной древесины сосны, обработанной фталевым ангидридом и подвергнутого нагреванию при 105 °С, наступает через 10 ч, а для образца без термообработки – через 16 ч. Сорбционное равновесие при использовании раствора хрома данной концентрации для образцов, обработанных малеиновым ангидридом, как подвергнутых нагреванию при 105 °С, так и без нее, наступает по истечении 5 ч. Насыщение ионами Cr (VI) продукта карбоксиметилирования древесины сосны наступает через 4 ч.

В таблице 39 представлены данные по сорбции ионов Cr (VI) всеми исследуемыми образцами при использовании раствора, содержащего 0,0008 мг/мл ионов Cr (VI). Навеску массой 0,5 г заливали 25 мл раствора CrO_3.

Таблица 39 – Сорбционная способность исследуемых образцов в отношении ионов Cr (VI) ($C_{исх.}=8\cdot10^{-4}$ мг/мл)

Образец	Количество сорбированного хрома (VI)$\cdot10^2$, мг/г	Количество сорбированного хрома (VI), %
Карбоксиметилированная древесина сосны	1,2±0,1	30
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом	1,7±0,1	43
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	3,0±0,1	65
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом	4,0±0,1	98
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	3,9±0,1	96

Согласно таблице 39, образцы карбоксиметилированной древесины сосны, обработанные малеиновым ангидридом и подвергнутые нагреванию, сорбируют примерно в 1,5 раза больше ионов хрома (VI), чем образцы, не подвергнутые нагреванию и в 2 раза, чем несшитые образцы

карбоксиметилированой древесины сосны. Количество сорбированного хрома образцами карбоксиметилированной древесины сосны, обработанных фталевым ангидридом, как с нагреванием, так и без него, примерно в 3 раза больше, чем образцом без сшивки. Заметим, что образцы карбоксиметилированной древесины сосны, обработанные фталевым ангидридом сорбируют больше хрома, чем образцы, обработанные малеиновым ангидридом.

На рисунке 29 представлены кинетические кривые сорбции ионов хрома (VI) при использовании раствора с концентрацией 0,1 мг/мл ионов Cr (VI).

Согласно данным кинетическим кривым сорбционное равновесие при использовании раствора с концентрацией ионов хрома (VI) 0,1 мг/мл наступает по истечению длительного времени. Насыщение ионами хрома образцов карбоксиметилированой древесины сосны в Н-форме, а также обработанных малеиновым ангидридом, наступает через 6 суток, а обработанных фталевым ангидридом – через 7 суток.

В таблице 40 представлены данные по сорбции ионов Cr (VI) всеми исследуемыми образцами при использовании раствора, содержащего 0,1 мг ионов Cr (VI) на 1 мл раствора (масса навески ≈ 1 г, объем раствора CrO_3 – 100 мл).

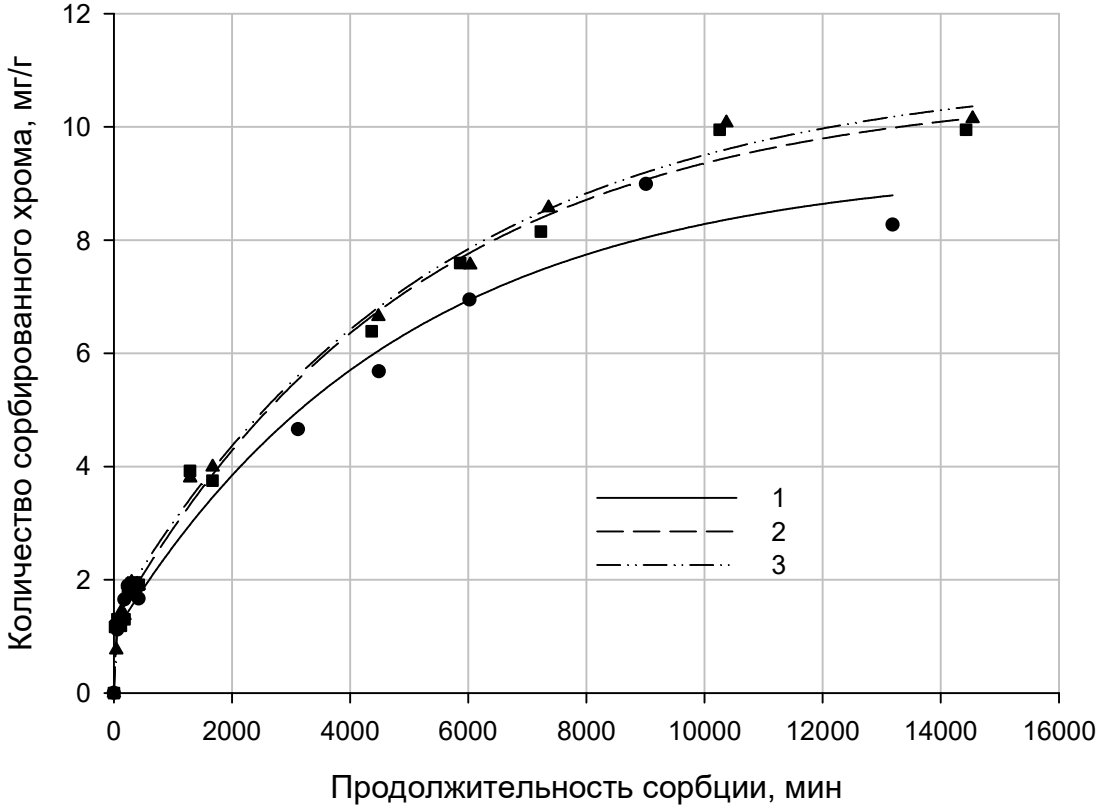


Рисунок 29 – Кинетическая кривая сорбции хрома (VI) 0,1 мг/мл карбоксиметилированной древесиной сосны (1), ацилированной фталевым ангидридом (2), ацилированной фталевым ангидридом и подвергнутой нагреванию при 105 °С (3)

Из таблицы 40 видно, что образцы карбоксиметилированной древесины сосны, обработанные как фталевым, так и малеиновым ангидридом, при использовании раствора с данной концентрацией ионов Cr (VI) сорбируют практически 100 % ионов хрома, в то время как исходная КМД сосны – 87 %.

Известно, что наиболее устойчивой у хрома является степень окисления + 3. Поэтому, вполне возможно окисление древесины хромовой кислотой с восстановлением Cr (VI) до Cr (III). Но в исследуемых растворах Cr(VI), в которые были погружены полученные образцы, по истечении времени, необходимого для насыщения сорбентов хромом, ионов Cr(III) обнаружено не было (наличие ионов Cr(III) определяли качественно по методике [108]). Т. о. можно предположить, что очистка от хрома (VI)

происходит следующим образом: сначала протекает восстановление хрома (VI) до 3-х валентного состояния, а затем он связывается с адсорбентом. Поглощение исследуемыми образцами хрома в виде дихромат-иона возможно только за счет физической сорбции.

Таблица 40 – Сорбционная способность исследуемых образцов в отношении Cr (VI) ($C_{исх.}$=0,1 мг/мл)

Образец	Количество сорбированного хрома (VI), мг/г	Количество сорбированного хрома (VI), %
Карбоксиметилированная древесина сосны	8,6±0,3	87
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом	15,0±0,5	84
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	10,6±0,2	98
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом	9,9±0,3	96
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	10,1±0,2	98

Аналогично ионам Fe (III), нами была изучена десорбция ионов хрома исследуемыми образцами после сорбции данного металла из раствора с исходной концентрацией ионов Cr (VI) 0,1 мг/мл. Исследуемые сорбенты

после их насыщения хромом последовательно обрабатывали водой, 1 н раствором ацетата аммония и 1 М соляной кислотой и в отработанных растворах определяли наличие ионов Cr (VI) и Cr (III). Полученные результаты приведены в таблице 41.

Таблица 41 – Отношение количества десорбированного Cr(VI) к общему количеству сорбированного хрома (%) и качественное обнаружение Cr(III) после десорбции

Образец	H_2O		1н CH_3COONH_4		1н HCl	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Карбоксиметилированная древесина сосны	+	0,3	−	0	+	0
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом	+	0,2	−	0	+	0
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная малеиновым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	+	0,1	−	0	+	0
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом	+	0,2	−	0	+	0
Карбоксиметилированная древесина сосны, обработанная фталевым ангидридом и подвергнутая нагреванию при 105 °С	+	0,2	−	0	+	0
Примечание – (+) – ионы Cr(III) присутствуют, (–) – ионы Cr(III) не обнаружены						

Из таблицы 41 следует, что под действием воды в течение суток из исследуемых продуктов вымылись ионы Cr (III) и ионы Cr (VI) (менее 1 %). В растворах, полученных действием на сорбенты ацетата аммония,

отсутствовали как ионы Cr(VI), так и Cr(III). После обработки исследуемых образцов 1 М соляной кислотой в течение суток в полученных растворах были обнаружены только ионы Cr (III).

Таким образом, полученные данные свидетельствует о том, что связывание незначительных количеств дихромат-иона полученными сорбентами происходит по механизму физической сорбции. Основная же доля сорбата связана в виде ионов Cr (III) за счет комплексообразования, которые образуются в результате процессов окисления из дихромат-ионов.

Заключение

Результаты проведенных исследований вносят существенный вклад в теорию химического модифицирования древесины без предварительного разделения ее на отдельные компоненты.

Реакция с формальдегидом, фталевым и малеиновым ангидридами, приводит к образованию высокомолекулярных композиций с трехмерной сетчатой структурой. Взаимодействие с раствором формальдегида сопровождается образованием высокомолекулярных фракций компонентов древесины, которые при последующем карбоксиметилировании в меньшей степени подвергаются деструктирующему влиянию щелочи. Реакции фталевого и малеинового ангидридов с карбоксиметилпроизводными древесины сопровождаются сшиванием макромолекул структурных компонентов по гидроксильным группам и образованием более высокомолекулярных продуктов.

Продукты карбоксиметилирования, полученные из древесины предварительно обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2SO_4 – H_2O и раствором формальдегида, имеют более высокие молекулярные массы, по сравнению с необработанной древесиной, что позволяет использовать их в качестве реагентов для приготовления промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, сорбентов Fe(III), Cr(VI), нефти. Карбоксиметилированная древесина, модифицированная фталевым и малеиновым ангидридами, может быть использована в качестве сорбентов Fe(III), Cr(VI).

Получены продукты карбоксиметилирования из древесины осины и сосны, предварительно обработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2SO_4 – H_2O, с содержанием карбоксиметильных групп 8,6–15,9 % и повышенной вязкостью щелочных растворов (1,08–1,36). Предварительная обработка древесины позволяет сократить продолжительность последующего карбоксиметилирования до 15 мин и снизить температуру процесса до 25°С.

Однородность карбоксиметилпроизводных по молекулярно-массовому распределению зависит от жидкостного модуля и продолжительности

предобработки древесины смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2SO_4 – H_2O. Наиболее однородные продукты образуются при жидкостном модуле – 5, их молекулярно-массовое распределение практически не зависит от температуры и продолжительности карбоксиметилирования.

Обработка древесины раствором формальдегида в кислой и щелочной средах сопровождается реакцией по ОН-группам компонентов. При последующем карбоксиметилировании образуются продукты с содержанием КМГ – 21,4–28,6 %. КМЦ, выделенная из продуктов карбоксиметилирования древесины, предобработанной раствором формальдегида в щелочной среде, имеет СП 1160–2700, в кислой среде – СП 1420–1880. В карбоксиметилированной древесине после обработки раствором формальдегида снижается содержание КМГ до 5,8–8,7 %, вследствие взаимодействия его с карбоксильными группами.

Реакция карбоксиметилированной древесины с фталевым и малеиновым ангидридами протекает по ОН-группам. Полные сложные эфиры образуются из 88 % фталевого и 56 % малеинового ангидрида. Межмолекулярное сшивание сопровождается увеличением усредненных по блокам молекулярных масс по данным термомеханической спектроскопии.

Продукты карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной раствором формальдегида, проявляют более высокую сорбционную способность, на 44–56 % выше исходной КМД. Максимальная степень извлечения из вод бытового назначения ионов Fe^{3+} – 65 %.

В результате модифицирования КМД малеиновым и фталевым ангидридами образуются продукты, обладающие сорбционной активностью. По сравнению с исходной КМД, степень извлечения ими выше на 27 % из растворов с концентрацией ионов Fe (III) $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, а из растворов с концентрацией ионов Fe (III) 0.6 мг/мл ниже на 33 % и 28 % соответственно после модифицирования малеиновым и фталевым ангидридами.

Степень извлечения ионов Cr (VI) с концентрацией $8 \cdot 10^{-4}$ мг/мл выше исходной на 13–68 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рязанова, Т.В. Химия древесины [Текст] / Т.В. Рязанова, Н.А. Чупрова, Е.В. Исаева. –Красноярск: КГТА, 1996. -358 с.

2. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров. [Текст] / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская – Санкт-Петербург, СПбЛТА, 1999. 627 с.

3. Гемицеллюлозы : сб. обзоров [Текст] / М. С. Дудкин [и др.] ; под ред. В.С. Громова, М.С. Дудкина. – Рига : Зинатне, 1991. – 488 с.

4. Методы химии углеводов: Пер. с англ. [Текст] / Под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Мир, 1967. – 512 с.

5. Методы исследования углеводов [Текст] / Под ред. А. Я. Хорлина. М.: Мир, 1975. - 446 с.

6. Леонович, А.А. Химия древесины и полимеров. [Текст] / А.А. Леонович, А.В. Оболенская М: Лесная пр-ть, 1988

7. Советников, В. П. Повышение ферментативной гидролизуемости пшеничной соломы путем ее обработки мощными импульсами тока в присутствии щелочи и пероксида водорода. [Текст] / В. П. Советников, Е. И. Юлевич Химия древесины, 1987, № 6, –С. 94–97.

8. Синицин, А. П. Сравнительное изучение влияния различных видов предобработки на скорость ферментативного гидролиза природных целлюлозосодержащих материалов [Текст] / А. П. Синицин, Г. В. Ковалев и др. // Химия древесины. 1984. № 5. –С. 60–71.

9. Базарнова Н. Г. Химические превращения основных компонентов в древесине в процессах О-алкилирования и этерификации [Текст] / Н. Г. Базарнова // Химия растительного сырья. – 2001. – № 2. – С. 47–55.

10. Пат. 2130947 Российская Федерация, МПК[7] С 08 В 11/12.Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [Текст] /А. И.

Галочкин, В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова ; заявитель и патентообладатель Алт. ГУ. – № 96115827/04 ; заявл. 03.07.96 ; опубл. 27.05.99. – 8 с.

11. Методы исследования древесины и ее производных : учебное пособие [Текст] / под ред. Н. Г. Базарновой. – Барнаул : Изд-во Алт. Гос. ун-та, 2002. – 160 с.

12. Карпова Е. В. Определение содержания карбоксиметильных групп в карбоксиметилированной древесине методом ИК-спектроскопии [Текст] / Е. В. Карпова, Н. Г. Базарнова, В. И. Маматюк // Химия растительного сырья. – 2002. – № 2 – С. 33–38.

13. Дудкин М. С. Получение и свойства карбоксиметиловых эфиров ксиланов [Текст] / М. С. Дудкин, Е. А. Коган, С. И. Гриншпан // Изв. АН ЛатССР. Сер. хим. – 1964. – № 5. – С. 633–637.

14. McCleary B. V. Enzymic analysis of polysaccharide structure [Text] / B. V. McCleary, N. K. Matheson // Adv. Carbohydrate Chem. Biochem. – 1986. – Vol. 44. – P. 147–276.

15. Яунземс В. Р. Инфракрасные спектры сернокислотного и гидротропного лигнинов и некоторых их производных [Текст] / В. Р. Яунземс, В. Н. Сергеева, Л. Н. Можейко // Изв. АН ЛССР. Сер. хим. – 1966. – № 6. – С. 729–740.

16. Маркин В. И. Карбоксиметилирование лигнина древесины осины суспензионным способом [Текст] / В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова, Е. В. Карпова, Е. В. Скворцов // Химия растительного сырья. – 2000. – № 4. – С. 39–47.

17. Эриньш П. П. Химическая переработка древесины [Текст] / П. П. Эриньш // Химия древесины. – 1977. – № 1. – С. 8–25.

18, Маркин В. И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом : дис. …канд. хим. наук : 05.21.03 [Текст] / В. И.

Маркин – Красноярск, 1999. – 159 с.

19. Пат. 2135517 Российская Федерация, МПК[7] С 08 В 15/04, В 27 К 5/00, 9/00. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [Текст] / Н. Г. Базарнова, И. В. Токарева, А. И. Галочкин, В. И. Маркин ; заявитель и патентообладатель Алт. ГУ. – № 98104137/04 ; заявл. 19.03.98 ; опубл. 27.08.99. – 8 с.

20. Маркин В. И. Карбоксиметилирование биомассы надземной части тростника в условиях механохимической активации без растворителя [Текст] / В. И. Маркин, Н. Г. Базарнова, А. И. Галочкин, Н. С. Крестьянникова // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997 – № 5. – С. 523–528.

21. Пат. 2131884 Российская Федерация, МПК[7] С 08 В 11/12. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [Текст] / Н. Г. Базарнова, В. И. Маркин, А. Н. Галочкин; заявитель и патентообладатель Алт. ГУ. – № 9717425/04 ; заявл. 02.10.97 ; опубл. 20.06.99. – 5 с.

22. Базарнова Н. Г. Изучение алкилирования и ацилирования лигноуглеводных материалов [Текст] / Н. Г. Базарнова, И. Б. Катраков, В. И. Маркин, И. В. Токарева, А. И. Галочкин // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. Вып.1. / Под ред. В.П. Савиных, В.В. Вишневского. – М. : Академия наук о земле, 1997. – С. 53–55.

23. Kuznetsov, B.N. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass [Text] / B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, I.A. Kozlov, V.E. Taraban’ko, N.M. Ivanchenko, N.B. Alexandrova // Catalysis Today. 2002. V. 75. –P. 211–217.

24. Poljak A. Holzaufschluß mit Peressigsäure [Text] / A. Poljak, H. Haas, W. Schoch, I. Strole // Angew. Chem. – 1948. – Bd. 60. – № 2. – C. 45-46.

25. Kuznetsova, S.A. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic aid – hydrogen peroxide – water»

media [Text] / S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, B.N. Kuznetsov // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V. 11. –P. 141–147.

26. Суворова, С.И. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 3. Синергические свойства катализаторов – окислителей [Текст] / С.И. Суворова, М.О. Леонова, И.Л. Шапиро, Р.З. Пен // Известия вузов. Лесной журнал. 1996. №1–2. –С. 22–26.

27. Шевченко, С.М. Химия антрахинонной варки [Текст] / С.М. Шевченко, И.П. Дейнеко // Химия древесины. 1983. №6. –С. 3–29.

28. Демин, В.А. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами [Текст] / В.А. Демин, В.В Шерешовец, Ю.Б. Монаков. // Успехи химии. 1999. Т. 68. №11. –С. 1029–1050.

29. Богомолов, Б.Д. Делигнификация древесины органическими растворителями [Текст] / Б.Д. Богомолов, А.С. Грошев // Химия древесины. 1980. №3. –С. 3–16.

30. Терентьева, Э.И Изменение структуры древесины осины в процессе получения целлюлозы органосольвентным способом [Текст] / Э.И. Терентьева, Р.И. Зорина, С.В. Варавская, В.А. Диевская // Химия древесины. 1990. №3. –С. 41–44.

31. Фенгел, Д. Древесина: химия, ультраструктура, реакции: Пер с англ. [Текст] / Д. Фенгел, Г.М. Вегенер. – Лесная промышленность, 1988. – 512 с.

32. Яценкова О.В. Каталитическая окислительная делигнификация хвойной и лиственной древесины в уксусной кислоте : дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 [Текст] / Яценкова О.В. – Красноярск, 2005. – 165 с.

33. Резников, В.М. Превращение лигнина при окислении пероксидом водорода и молекулярным кислородом [Текст] // Химия древесины. 1991. №2.

–С. 3–11.

34. Тагер А. А. Физхимия полимеров [Текст] / А.А. Тагер // – М.: Химия, 1978. – 784 с.

35. Каталевская И. В. Получение сшитой высокогидрофильной натрийкарбоксиметилцеллюлозы [Текст] / И. В. Каталевская, В. В. Трибунский, М. В. Прокофьева // Химия древесины. – 1987. – № 4. – С. 17–21.

36. Стрепихеева А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений : учебное пособие [Текст] / А. А .Стрепихеева, В. А. Деревицкая. – М. : Изд-во Химия, 1976. – 437 с.

37. Пат. 1249618 Великобритания, МПК^{7} С 08 В 11/12, С 08 В 11/00. Карбоксиметилцеллюлоза [Текст] / Дай Ичи Койо Сеяку ; заявитель и патентообладатель Ко ЛТД (Япония). – № 19700009883 ; заявл. 04.03.69 ; опубл. 13.10.71. – 10 с.

38. Пат. 1468836 ФРГ, МПК^{7} С 08 В 15/06, С 08 В 15/00, С 08 В 1/00. Сшивание карбоксиметилцеллюлозы трихлоруксусной кислотой [Текст] / Уолтер Саммерс Рой ; заявитель и патентообладатель Дю Понт (США). – заявл. 29.09.65 ; опубл. 27.02.69. – 9 с.

39. А. с. 1118645 СССР, МКИ^{3} С 08 В 15/06. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы [Текст] / Г. А. Петропавловский, Г. Г. Васильева, И. Е. Симанович (СССР). – № 3462788/23–05 ; заявл. 05.07.82 ; опубл. 15.10.84, Бюлл. № 38. – 9 с.

40. Jian X. The cross-linking reaction of HEC [Text] / X. Jian, Y. Jun, X. Zhiyong // Chem. Ress. Chin. Univ. – 2001. – № 3. – С. 126–129.

41. Петропавловский Г.А. Направленное изменение реакционной способности целлюлозы при карбоксиметилировании [Текст] / Г. А. Петропавловский, И. Е. Симанович, Г. Г. Васильева // Химия древесины. – 1986. – № 4 . – С. 26–28.

42. Veronica S. The influence of cobalt (II) in carboxymethyl cellulose processing [Text] /S. Veronica, K. Goran, G. Ulf // Cellulose. – 2005. – № 4. – С. 395–401.

43. Тураев А. С. Химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы [Текст] / А. С. Тураев, Ю. Ч. Худайкулов, Ш. Наджимутинов // Химия древесины. – 1990. – № 5. – С. 14–18.

44. Каталевская В. И. Исследование некоторых свойств сшитой высокогидрофильной натрийкарбоксиметилцеллюлозы [Текст] / И. В. Каталевская, В. В. Трибунский, З. Н. Медведь // Химия древесины. – 1987. – № 4. – С. 22–27.

45. Flori P. Y. Principls of polimer chemistry [Text] / P. Y Flori. – N.Y., 1953. – 360 p.

46. Петропавловский Г. А. Набухание пленок гидрофильных эфиров целлюлозы с мостичными связями [Текст] / Г. А. Петропавловский, Г. Г. Васильева, И. Е. Симанович // ЖПХ. – 1982. – № 5. – С. 1097–1101.

47. Wach R. A. Radiation crosslinking of methylcellulose and hydroxyethylcellulose in concentrated aqueous solutions [Text] / R. A Wach, H. Mitomo, N. Nagasawa // Nucl. Instrum. and Meth. Phis. Res. B. – 2003. – № 4. – С. 533–544.

48. Ларина Э. И. Получение и свойства производного карбоксиметилцеллюлозы и диэтиламина [Текст] / Э. И. Ларина, П. А. Измаилова, Г. А. Петропавловский // Химия древесины. – 1986. – № 5. – С. 13–17.

49. Ларина Э. И. Получение и изучение производных карбоксиметилцеллюлозы. Реакция с этиленгликолем [Текст] / Э. И. Ларина, П. А. Измаилова, Г. А. Петропавловский // Химия древесины. – 1985. – № 5. – С. 13–17.

50. Tsung-Yuan H. Crosslinking of sulfonated cotton cellulose. Part 1. Crosslinking and physical properties of DMDHEU – treated fabrics [Text] / H. Tsung-Yuan, C. Cheng-Chi // Text. Ress. J. – 1998. – № 2. – C. 115–120.

51. Charles Y. In – situ polymerization of maleic acid and itaconic acid and crosslinking of cotoon fabric [Text] / Y. Charles, L. Yun // Text. Res. J. – 1999. – № 10. – C 782–789.

52. Lewis D. Durable press finishing of cotton with policarboxylic acids. 2. Ester crosslinking of cotton with dithiosuccinic acid derivative of S – triazine [Text] / D. Lewis, B. Voncina // J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – № 1. – C. 171–177.

53. Кононов Г. Н. Химия древесины и ее основных компонентов [Текст] / Г. Н. Кононов // – М.: МГУЛ, 1999. – 247 с.

54. Клевинская И.Я., Влияние предварительной обработки древесной щепы газообразным формальдегидом на ее делигнификацию [Текст] / В.Я. Клевинская, А.П. Трейманис, А.Я. Алксне, А.К. Фрейберга, М.Ю. Зариня // Химия древесины – 1991. – № 1. – С. 57–65

55. Sastry G.P. The reaction of formaldehyde with spruce lignins [Text] / G. P. Sastry // Holzforschung. – 1969. – Bd. 23, H. 1. – S. 15–17.

56. Пат.1118645 СССР С 08 В 15/06. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы [Текст] / Г.А. Петропавловский, И.Е. Симанович, Г.Г. Васильева ; заявитель и патентообладатель Ордена Трудового Красного Знамени институт высокомолекулярных соединений АН СССР . – № 3462788/23–05 ; заявл. 05.07.82 ; опубл. 15.10.84, Бюл. №38. – 6 с.

57. Пат. 2252 941 Российская Федерация МПК^{7} С 08 В 11/12, С 08 Н 5/04. Способ карбоксиметилирование лигноуглеводных материалов [Текст] / О.В. Броварова, В.Ю. Беляев, Л.С. Кочева, А.П. Карманов; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. –

№ 2004103890/04 ; заявл. 10.02.04 ; опубл. 27.05.05, Бюл. №15. – 6 с.

58. Ларина Э.И. Изучение взаимодействия карбоксиметилцеллюлозы с солями гексаметилентетрамина [Текст] / Э.И. Ларина, П.А Измаилова, Г.А. Петропавловский // Химия древесины – 1983. – № 6. – С. 83–86.

59. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды [Текст] / А. Д. Смирнов – Л. : Химия, 1982. – 168 с.

60. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод [Текст] / А. М. Когановский. – К. : Наукова думка, 1983. – 240 с.

61. Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы [Текст] / Г. М. Бутырин. – М. : Химия, 1976. – 270 с.

62. Кинле Х. Активные угли их промышленное применение [Текст] / Х. Кинле, Е. Бадер. – Л. :Химия, 1984. – 216 с.

63. Мазурова Е.В. Зависимость характеристик сорбентов от возраста поражения древесины [Текст] / Е.В. Мазурова, В.С Петров // Химия растительного сырья. – 2003. – №2. – С. 63 – 68.

64. Никифорова Т.Е. Изучение влияния ферментативной обработки короткого льняного волокна на его сорбционную способность [Текст] / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, Н.А. Багровская // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С. 44 – 52.

65. Акбарова С.Р. Исследование возможности получения наноразмерных частиц микрокристаллической целлюлозы с гелеобразующими свойствами [Текст] / С.Р. Акбарова, М.М. Балтаева, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы II Всероссийской конференции. 21–22 апреля 2005 г, в 2 кн. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2005. – Книга I. – С.19 –22.

66. Веприкова Е.В. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы [Текст] / Е.В. Веприкова, М.Л. Щипко. С.А. Кузнецова // Химия растительного сырья. – 2005. – №1. – С. 65–69.

67. Семенович А.В. Адсорбция катионных красителей модифицированной корой хвойных древесных пород [Текст] / А.В. Семенович, С.Р. Лоскутов // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С. 121 – 125.

68. Мясоедова Г. В. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразидиновыми группами. [Текст] / Г. В. Мясоедова, В. А. Никотина, Н. П. Молочникова, Л. В. Лилеева // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 6. – С. 611-615.

69. Казанцев Е. А. Сорбционные материалы на носителях в технологии обработки воды [Текст] / Е. А. Казанцев, В.П Ремез // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17. – № 1. – С. 50-60.

70. Пат. 2111050 Российская федерация, МПК^{6} C 01 B 01, J 20/02, 20/02, 20/24, 20/30 [Текст] / Способ получения композитных сорбентов на основе целлюлозных носителей / В .П. Ремез; заявитель и патентообладатель В. П. Ремез. – № 97113043/25 ; заявл. 11.08.97 ; опубл. 20.05.98. – 7 с.

71. А. с. 1498551 СССР, МКИ^{4} B 01 J 20/22. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от тяжелых металлов [Текст] / С. С. Тимофеева, Э. Э. Баллад, Б. Ф, Кухарев, Б. А. Кухарева (СССР). – № 4286763/31–26 ; заявл. 20.08.89 ; опубл. 07.08.89, Бюл. № 29. – 7 с.

72. Пат. 2 176 617 Российская Федерация МПК^{7} C 02 F 1/28 J 20/24. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов [Текст] / И.С. Гелес ; заявитель и патентообладатель Гелес Иосиф Соломонович. – № 2000108508/12 ; заявл. 05.04.00 ; опубл. 10.12.01. – 9 с.

73. Софьина Н. А. Сорбционно-каталитический метод определения хрома [Текст] / Н. А. Софьина, М.К. Беклемишев, А.Л. Капанадзе, И.Ф.

Долманова // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2003. – № 3. – С. 189 – 198.

74. Орлов Д. С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. [Текст] / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, И. Н. Лозановская. – М. : Высшая школа, 2002. – 334 с.

75. Константинов В. М. Охрана природы. [Текст] / В. М. Константинов. – М. : Академия, 2000. – 240 с.

76. Аренс В.Ж. Нефтяные загрязнения: как решить проблему. [Текст] / В.Ж Аренс, О.М.Гридин, А.Л.Яшин // Экология и промышленность России. 1999. – сентябрь. – 334 с.

77. А.с. 1438836 СССР, А 1 В 01 G 20/32/ Способ получения сорбента / С.П. Месецев, В.В. Крючков, Л.А. Кириллова, И.А. Сентябрева. – № 3718195/31–04 –; заявл. 27.03.84; опубл. 30.01.87, Бюл. № 4. – 6 с.

78. Пат. 2 240 864 Российская Федерация МПК^{7} В 01 J 20/24. Способ получения сорбента из растительного сырья [Текст] / А. В. Александрова [и др] ; заявитель и патентообладатель Кубанский государственный технологический университет. – № 2003136980/15 ; заявл. 22.12.2003 ; опубл. 27.11.2004. – 4 с.

79. Пат. 2 279 309 Российская Федерация МПК^{7} В 01 J 20/24 J 20/30. Способ получения сорбента для очистки поверхности воды или грунта от нефти и нефтепродуктов [Текст] / Л. Д. Зонова [и др] ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Межрегиональный центр биологических и химических технологий». – № 2005103581/15 ; заявл. 14.05.2005 ; опубл. 10.07.2006. – 4 с.

80. Гордон А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд; пер с англ. – М. : Мир, 1976. – 430 с.

81. Химия древесины и ее основных компонентов : методическое пособие [Текст] / Сост. доктор хим. наук, проф. Н.Г. Базарнова – Барнаул,

2002. – 52 с.

82. Шарков, В.И. Методы количественного анализа растительного сырья [Текст] / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина // – М.: Лесная промышленность. – 1965. –412 с.

83. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. –320 с.

84. Пат. 2130947, Российская Федерация, МПК7 С1 6 С 08 В 11/12.Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [Текст] /А.И. Галочкин, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова; заявитель и патентообладатель Алт.ГУ.-№ 96115827/04 ; заявл. 3.07.96 ; опубл. 27.05.99, Бюл. № 15.-8 с.

85. Пат. 2127294. Российская Федерация, МПК7 С1 6 С 08 В 18/05. Карбоксиметилированный химический реагент для буровых промывочных жидкостей [Текст] / Н.Г. Базарнова, А.И. Галочкин, В.И. Маркин, А.Г. Блонский и др.; заявитель и патентообладатель Алт.ГУ.-№ 97105137/05; заявл. 19.05.98; опубл. 27.08.99, Бюл. № 12.-6 с.

86. Пат. 2135517, Российская Федерация, МПК7 С1 6 С 08 В 15/04, В 27 К 5/00, 9/00. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [Текст] / Н.Г. Базарнова, И.В. Токарева, А.И. Галочкин, В.И. Маркин; заявитель и патентообладатель Алт.ГУ.-№ 98104137/04; заявл. 19.03.98; опубл. 27.08.99, Бюл. № 24.-8 с.

87. Дудкин М.С. Получение и свойства карбоксиметиловых эфиров ксиланов [Текст] / М.С. Дудкин, Е.А. Коган, С.И. Гриншпун // Известия Академии Наук Латвийской ССР, 1964, №5, С. 633-637.

88. Карпова Е.В. Изучение состава и структуры модифицированной древесины осины методом ИК-спектроскопии: дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 [Текст] / Карпова Е.В. – Красноярск, 2002. – 107 с.

89. Eyler, R.W Determination of degree of substitution of sodium carboxymetilcelluluse [Text] / R.W. Eyler, E.D. Klug, F. Diephuis . // Analytical chemistry.–1947.–vol.19.–№1.–P.24–27

90. ТУ-6-55-40-90 Натрийкарбоксиметилцеллюлоза техническая. Технические условия взамен ОСТ 6-05-386-80 [Текст] .-Владимир, 1990.

91. Калюта Е.В. Молекулярно-массовые характеристики эфиров целлюлозы, полученных при карбоксиметилировании и нитровании древесины: дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 [Текст] / Калюта Е.В. – Красноярск, 2007 – 141 с.

92. Окатова, О.В. Гидродинамические свойства и конформационные характеристики молекул низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы в растворе [Текст] / О.В. Окатова, П.Н. Лавренко // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – №1. –С. 26-28.

93. Ягодин В. И. Изучение химического состава древесной зелени. Методические основы [Текст] / В. И. Ягодин, В. Н. Антонов. – Рига : Зинатне, 1983. – 240 с.

94. Барбалат Ю. А. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст] / Ю. А. Барбалат, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2001. – 417 с.

95. Кузьмин Н. М. Концентрация следов элементов [Текст] / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1988. – 268 с.

96. Лаврухина А. К. Аналитическая химия хрома [Текст] / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина. – М. : Наука, 1979. – 219 с.

97 Иванов А. Изучение нефтяного сорбента [Текст] / А. Иванов, И. Самойленко // сб. «Юные исследователи – российской науке и технике». Томск, ТПУ, 2001 г. С.38-40.

98. Гридин О.М. Как выбирать нефтяные сорбенты [Текст] / О.М. Гридин // Экология и промышленность России, сентябрь, 1999.

99. Маркин, В.И. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой [Текст] / В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, А.И. Галочкин // Химия растительного сырья. – 1997, т.1, – №1. –С. 26-28.

100. Базарнова, Н.Г. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода [Текст] / Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, А.И. Галочкин, И.В. Токарева // Химия в интересах устойчивого развития. –1998. – №6. –С. 223.

101. Бруевич Г.Ю. Фракционирование и молекулярно-массовое распределение карбоксиметилцеллюлозы [Текст] / Г.Ю. Бруевич, Ш. Наджимутдинов //Химия древесины, 1976, №6, с. 8-10.

102. Колосов П. В. Карбоксиметилирование древесины сосны в присутствии различных сшивающих реагентов [Текст] / П. В. Колосов, О. В. Харина, Е. Н. Комарова, Н. Г. Базарнова, В. И. Маркин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы III Всероссийской конф. (23–27 апреля 2007 г.) / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул, 2007. – С 83–87.

103. Пат. 2260 471 Российская Федерация МПК^{7} C 1 B 01 J 20/26 A61 L 15/22 Сверхабсорбирующий полимер [Текст] / Уэст Хью (US) , Уэстланд Джон (US) ; патентообладатель Вейерхойзер Компании (US). – № 2004104944/15 ; заявл. 13.08.02 ; опубл. 20.09.05, Бюл. № 26. – 9 с.

104. Кировская И. А. Адсорбционные процессы [Текст] / И. А. Кировская. – Иркутск : Изд-во Иркутского университета, 1995. – 304 с.

105. Броварова О. В. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья [Текст] / О. В. Броварова, Л. С. Кочева, А. П. Карманов, И. И. Шуктомова, Н. Г. Рачкова // Лесной журнал. – 2004. – №4. – С. 113–120.

106. Сбросы и выбросы загрязняющих веществ в окружающую среду [Текст] // О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в

2005 году : материалы к государственному докладу. – Барнаул, 2006. – 168 с.

107. Качин С. В. Сорбционно-атомно-спектроскопическое определение тяжелых и цветных металлов в природных водах с использованием хемосорбционного волокна ВИОН КН-1М [Текст] / С. В. Качин, Н. В. Мазняк, Г. В. Волкова, В. Н. Лосев // Аналитика Сибири и Дальнего Востока 2004 : тез. VI-ой конф. – Томск, 2004. – С. 9–15.

108. Лаврухина А. К. Аналитическая химия хрома [Текст] / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина. – М. : Наука, 1979. – 219 с.

109. Базарнова Н. Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации : дис. …докт. хим. наук [Текст] / Н. Г. Базарнова. – Красноярск, 1999. – 380 с.

110. Базарнова Н. Г. Исследование содержания связанных ацильных групп в основных компонентах ацилированной древесины осины [Текст] / Н. Г. Базарнова, М. В. Ефанов, М. Ю. Бражникова // Химия растительного сырья. – 1999. – № 1. С. 99–106.

111. Карпова Е. В. Изучение ацетилирования холоцеллюлозы методом ИК-Фурье спектроскопии [Текст] / Е. В. Карпова, Н. Г. Базарнова, В. И. Маматюк // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : мат. Всерос. Семинара (28 – 29 марта 2002 г.) – Барнаул, 2002. – С. 60–63.

112. Карпова Е. В. Определение содержания карбоксиметильных групп в карбоксиметилированной древесине методом ИК-спектроскопии [Текст] / Е. В. Карпова, Н. Г. Базарнова, В. И. Маматюк // Химия и технология растительных веществ : мат. II Всерос. конф (24 – 27 июня 2002 г.) – Казань, 2002. – С. 152–155.

113. Базарнова Н. Г. Исследование превращений лигнина в процессе ацилирования механохимически активированной древесины осины. 2.

Изучение кинетики взаимодействия купроксам-лигнина с уксусным ангидридом [Текст] / Н. Г. Базарнова, М. В. Ефанов, Л. А. Першина // Химия растительного сырья. – 1999. – № 1. – С. 113–117.

114. Зубакова Л. Б. Синтетические ионообменные материалы [Текст] / Л. Б. Зубакова, А. С. Тевлина, А. Б. Даванков. – М. : Химия, 1978. – 184 с.

115. Броварова О. В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров : дис. …канд. Хим. наук [Текст] / О. В. Броварова. – Сыктывкар, 2006. – 156 с.

116. Садовникова Л. К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении : учебн. пособие / Л. К. Садовникова, Д. С. Орлов, И. Н, Лозановская. – 3-е изд., перераб. – М. : Высшая школа, 2006. – 334 с.

117. Пат. 2129096 Российская федерация, МПК^{6} С 02 F 1/28, F 1/62. Способ удаления хрома (VI) из водного раствора [Текст] / Л. А. Воропанова, Е. А. Куликова, Л. С. Дзгоева ; заявитель и патентообладатель Воропанова Л. А. – № 97120636/25 ; заявл. 09.12.97 ; опубл. 20,04,99. – 7 с.

118. Пат. 2218312 Российская федерация, МПК^{7} С 02 F 1/62, F 1/70. Способ переработки отработанных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома [Текст] / Е. В. Москвичева. В. Т. Фомичева, А. Л. Винникова ; заявитель и патентообладатель Волгоградская государственная архитектурно-строительная академия, ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка. – № 2002101966/12 ; заявл. 21.01.02 ; опубл. 10.12.03. – 6 с.

119. Пат. 2104958 Российская федерация, МПК^{6} С 02 F 1/42. Способ очистки сточной воды от хроматов [Текст] / Н. В. Пузей, А. Н. Беленцев, В. А. Субботин ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа «Московский радилтехнический завод». – № 96100693/25 ; заявл. 00.01.96 ; опубл. 20.02.98. – 9 с.

120. Пат. 2291113 Российская федерация, МПК[6] C 02 F 1/28. Способ очистки сточных вод от ионов хрома (III) и (VI). [Текст] / И. Л. Жукова, С. Е. Орехова, В. А. Ашуйко; заявитель и патентообладатель Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». – № 2005122996/15 ; заявл. 19.07.05 ; опубл. 10.01.07. – 7 с.

121. Пат. 2125021 Российская федерация, МПК[6] C 02 F 1/28, F 1/62. Способ очистки сточных вод от хрома (VI) [Текст] / Л. А. Воропанова, С. Г. Рубановская ; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский государственный технологический университет. – № 95109058/25 ; заявл. 02.06.95 ; опубл. 20.01.99. – 6 с.